



**HAL**  
open science

# Étude ab initio de molécules aimants à base d'ions lanthanides

Julie Jung

► **To cite this version:**

Julie Jung. Étude ab initio de molécules aimants à base d'ions lanthanides. Autre. Université de Rennes, 2015. Français. NNT : 2015REN1S038 . tel-01231132

**HAL Id: tel-01231132**

**<https://theses.hal.science/tel-01231132v1>**

Submitted on 19 Nov 2015

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

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



**THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne*

pour le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

*Mention : Chimie*

**Ecole doctorale Sciences de la Matière**

présentée par

**Julie Jung**

Préparée à l'unité mixte de recherche CNRS 6226  
Institut des Sciences Chimiques de Rennes  
Composante universitaire : UR1

---

**Etude *ab initio* de  
molécules aimants à  
base d'ions  
lanthanide**

**Thèse soutenue à Rennes  
le 25/09/2015**

devant le jury composé de :

**Nathalie GUIHERY**

Professeur, Univ. P. Sabatier Toulouse III /  
*rapporteur*

**Valérie VALLET**

Chargée de Recherche CNRS, Univ. de Lille /  
*rapporteur*

**Carmen J. CALZADO**

Professeur, Univ. de Séville / *examineur*

**Talal MALLAH**

Professeur, Univ. Paris-Sud 11 / *examineur*

**Marc FOURMIGUE**

Directeur de Recherche CNRS, Univ. de Rennes 1 /  
*examineur*

**Boris LE GUENNIC**

Chargé de Recherche CNRS, Univ. de Rennes 1 /  
*directeur*

**Jean-Yves SAILLARD**

Professeur émérite, Univ. de Rennes 1 / *co-  
directeur*



# Introduction Générale

Les matériaux magnétiques font partie intégrante de notre vie de tous les jours. Ils sont en effet à la base de nombreuses applications aussi bien dans le domaine de l'énergie, avec la production et la distribution d'électricité, que dans le domaine du stockage et du traitement de l'information, avec les disques durs et autres supports de stockage, ou encore dans le domaine médical, avec l'imagerie par résonance magnétique (IRM).

Dans le contexte de miniaturisation introduit en 1959 par R. Feynman lors de son fameux discours sur l'approche top-down, "There is plenty of room at the bottom", la volonté de ramener à l'échelle moléculaire les principes du magnétisme a donné naissance, au début des années 1990, au magnétisme moléculaire. Ce domaine, qui fait aujourd'hui encore l'objet d'une intense activité de recherche, constitue le cadre dans lequel s'est déroulée cette thèse, consacrée en particulier à l'étude *ab initio* de molécules aimants à base d'ions lanthanide.

Depuis une dizaine d'années, les ions lanthanide sont en effet employés avec succès pour la synthèse de molécules-aimants. Possédant une forte anisotropie intrinsèque de même que des états de spin élevés, ces ions sont des candidats de choix pour la synthèse de molécules caractérisées par une forte anisotropie magnétique, une barrière pour le renversement du moment magnétique allant d'une dizaine à quelques centaines de nombres d'onde et une relaxation lente du moment magnétique. Ces propriétés sont liées notamment à la coexistence du couplage spin-orbite et de l'interaction de champ cristallin dans les complexes à base d'ions lanthanide. Dans les systèmes contenant plusieurs porteurs de spin, tels que des métaux 3d, 4f ou encore des radicaux organiques, des interactions de couplage magnétique peuvent également apparaître. Pour traiter efficacement ces effets du point de vue de la chimie quantique, des approches basées sur la fonction d'onde sont indispensables. Elles permettent de tenir compte efficacement du caractère multi-configurationnel de la fonction d'onde associée aux électrons 4f (couche ouverte). L'emploi de telles méthodes a pour objectif de clarifier et de quantifier les contributions inhérentes à l'ion lanthanide, à son environnement (champ de ligands, géométrie, etc.), et aux interactions avec cet environnement (autres centres magnétiques 4f et/ou 5d, ligands radicalaires,...). En d'autres termes, l'approche théorique offre la possibilité d'établir une corrélation entre la structure géométrique, la structure électronique et les propriétés magnétiques et parfois aussi optiques d'un tel complexe. Dans le cadre de cette thèse, on s'intéresse dans un premier temps à la rationalisation du comportement magnétique, mais parfois aussi optique, de plusieurs complexes de dysprosium(III) et d'ytterbium(III). Dans un second temps, on se penche en particulier sur la question de l'échange magnétique dans les complexes radicalaires à base d'ions lanthanide. Pour ce faire, l'ensemble de cette thèse repose sur la comparaison constante des résultats théoriques et expérimentaux.



# Table des matières

<b>I</b>	<b>L'anisotropie magnétique</b>	<b>13</b>
<b>1</b>	<b>Introduction générale au magnétisme moléculaire</b>	<b>15</b>
1.1	Considérations générales sur le magnétisme et les matériaux magnétiques . . . . .	17
1.1.1	Grandeurs caractéristiques . . . . .	17
1.1.2	Les différents comportements magnétiques de la matière . . . . .	17
1.1.3	Origine microscopique . . . . .	19
1.1.4	Le magnétisme moléculaire . . . . .	21
1.2	Les ions lanthanide dans le magnétisme moléculaire . . . . .	24
1.2.1	Considérations générales sur les lanthanides . . . . .	24
1.2.2	Propriétés électroniques des lanthanides . . . . .	25
1.2.3	Spectroscopie électronique des ions lanthanide trivalents . . . . .	26
1.2.4	Propriétés magnétiques des ions lanthanide trivalents . . . . .	30
1.2.5	Propriétés optiques des ions lanthanide trivalents . . . . .	34
1.3	Les molécules aimants à base d'ions lanthanide trivalents . . . . .	35
1.3.1	Les complexes mono-métalliques . . . . .	35
1.3.2	Les complexes polymétalliques . . . . .	41
	Annexes . . . . .	46
	Moments angulaires orbital et de spin . . . . .	46
	Opérateurs de Stevens . . . . .	47
	Règles de Hund . . . . .	47
	Bibliographie . . . . .	49
<b>2</b>	<b>L'approche <i>ab initio</i></b>	<b>55</b>
2.1	Considérations générales . . . . .	57
2.1.1	L'équation de Schrödinger non relativiste et indépendante du temps . . . . .	58
2.1.2	L'approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	58
2.1.3	L'hamiltonien monoélectronique . . . . .	59
2.1.4	La fonction d'onde polyélectronique . . . . .	60
2.1.5	Quelques mots sur la corrélation électronique . . . . .	60
2.2	L'approche Hartree-Fock . . . . .	61
2.2.1	L'équation de Hartree-Fock . . . . .	61
2.2.2	Les fonctions de base . . . . .	63
2.2.3	Les équations de Roothan . . . . .	64

2.2.4	La procédure SCF . . . . .	65
2.3	Les approches corrélées . . . . .	65
2.3.1	L'interaction de configuration . . . . .	66
2.3.2	L'approche CASSCF ( <i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i> ) . . . . .	67
2.3.3	L'approche CASPT2 . . . . .	68
2.4	Le traitement relativiste . . . . .	71
2.4.1	Le formalisme de la relativité . . . . .	71
2.4.2	L'approche Douglas-Kroll-Hess . . . . .	72
2.5	Exemple d'application : étude des propriétés magnétiques du complexe [Dy(tta) <sub>3</sub> (L)] où L est un ligand dérivé du tetrathiafulvalène . . . . .	73
2.5.1	Description du complexe et de son comportement magnétique . . . . .	75
2.5.2	L'approche CASSCF / PT2 / SI-SO . . . . .	77
2.5.3	Le choix des fonctions de base . . . . .	81
2.5.4	Le choix du modèle structural . . . . .	86
2.5.5	Conclusion . . . . .	89
	Bibliographie . . . . .	90

## **Etude *ab initio* de complexes magnétiques à base d'ions dysprosium(III) 95**

### **Introduction 95**

### **3 Influence de l'architecture supramoléculaire sur le comportement magnétique des complexes Dy(hfac)<sub>3</sub>L et Dy(hfac)<sub>3</sub>L' 97**

3.1	Les complexes Dy(hfac) <sub>3</sub> L et Dy(hfac) <sub>3</sub> L' . . . . .	99
3.1.1	Structure des complexes Dy(hfac) <sub>3</sub> L et Dy(hfac) <sub>3</sub> L' . . . . .	99
3.1.2	Comportement magnétique des complexes Dy(hfac) <sub>3</sub> L et Dy(hfac) <sub>3</sub> L' . . . . .	100
3.2	Origine du comportement magnétique des complexes Dy(hfac) <sub>3</sub> L et Dy(hfac) <sub>3</sub> L' . . . . .	102
3.2.1	Rôle de l'alkylation du ligand L . . . . .	102
3.2.2	Rôle de l'architecture supramoléculaire (ou de l'empilement cristallin) . . . . .	105
3.3	Conclusion . . . . .	108
	Annexes . . . . .	110
	Détails calculatoires : Dy(hfac) <sub>3</sub> L . . . . .	110
	Détails calculatoires : Dy(hfac) <sub>3</sub> L' . . . . .	111
	Bibliographie . . . . .	113

### **4 Elucidation de l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique dans le complexe {[Dy(hfac)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>(4-styryl-pyridine)<sub>2</sub>} 115**

4.1	Le complexe {[Dy(hfac) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> (4-styryl-pyridine) <sub>2</sub> } . . . . .	117
4.1.1	Structure et comportement magnétique . . . . .	117
4.1.2	Etude <i>ab initio</i> préliminaire . . . . .	119
4.2	Elucidation de l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique . . . . .	120

4.2.1	Mise en évidence de l'influence de la liaison hydrogène entre le complexe et les molécules de 4-styryl-pyridine . . . . .	120
4.2.2	Corrélation de l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique avec les liaisons hydrogène . . . . .	124
4.3	Conclusion et perspectives . . . . .	128
	Annexes . . . . .	130
	Détails calculatoires : $\{[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})]_2(4\text{-styryl-pyridine})_2\}$ . . . . .	130
	Bibliographie . . . . .	132
<b>5</b>	<b>Analyse électrostatique de l'anisotropie magnétique des complexes de dysprosium</b>	<b>135</b>
5.1	Le rôle des interactions électrostatiques . . . . .	137
5.2	Le principe de la cartographie du potentiel électrostatique . . . . .	138
5.3	Exemples de rationalisation par l'intermédiaire des cartes de potentiel . . . . .	140
5.3.1	L'anisotropie magnétique dans les complexes $\text{Dy}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ et $\text{Dy}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3 \text{ClLi}(\text{THF})_3$ . . . . .	140
5.3.2	L'anisotropie magnétique, une question de symétrie moléculaire plus que de polyèdre de coordination ? . . . . .	146
5.4	Conclusion . . . . .	148
	Annexes . . . . .	150
	Détails calculatoires : $\text{Dy}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ et $\text{Dy}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3 \text{ClLi}(\text{THF})_3$ . . . . .	150
	Détails calculatoires : $\text{Dy}(\text{Murex})_3$ . . . . .	150
	Détails calculatoires : $[\text{DyLz}_2(o\text{-vaniline})_2] \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ . . . . .	151
	Bibliographie . . . . .	153
<b>6</b>	<b>Elucidation de l'influence de la molécule d'eau sur le comportement magnétique du complexe <math>\{\text{Na}[\text{DyDOTA}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}</math></b>	<b>155</b>
6.1	Le complexe $\{\text{Na}[\text{DyDOTA}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ et son comportement magnétique . . . . .	157
6.2	Influence de la molécule d'eau sur le comportement magnétique du complexe . . . . .	159
6.2.1	Confirmation de la dépendance de l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique vis-à-vis de la position de la molécule d'eau . . . . .	159
6.2.2	Compétition entre la position de la molécule d'eau, l'environnement chimique du complexe et la symétrie moléculaire du complexe . . . . .	161
6.2.3	Origine microscopique de l'influence du ligand apical $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	165
6.3	Conclusion . . . . .	167
	Annexes . . . . .	168
	Détails calculatoires : $\{\text{Na}[\text{DyDOTA}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ . . . . .	168
	Bibliographie . . . . .	170
	<b>Etude <i>ab initio</i> de complexes magnétiques à base d'ions ytterbium(III)</b>	<b>175</b>
	<b>Introduction</b>	<b>175</b>
	Bibliographie . . . . .	176

<b>7</b>	<b>Le traitement <i>ab initio</i> des complexes magnétiques à base d'ions ytterbium : aux limites de l'approche CASSCF/PT2/SI-SO</b>	<b>179</b>
7.1	Défaillance de l'approche <i>ab initio</i> . . . . .	181
7.2	Etude comparative de trois complexes d'ytterbium(III) . . . . .	181
7.2.1	Le complexe $\text{Yb}(\text{hfac})_3\text{L}''$ . . . . .	182
7.2.2	Le complexe $\text{Yb}(\text{tta})_3\text{L}''$ . . . . .	184
7.2.3	Le complexe $\text{Yb}(\text{Murex})_3$ . . . . .	187
7.3	Examen détaillé des résultats <i>ab initio</i> . . . . .	189
7.3.1	'Autopsie' de l'étude <i>ab initio</i> du complexe $\text{Yb}(\text{Murex})_3$ . . . . .	189
7.3.2	Quid du complexe $\text{Yb}(\text{tta})_3\text{L}''$ ? . . . . .	194
7.4	Conclusion . . . . .	196
	Annexes . . . . .	197
	Détails calculatoires : $\text{Yb}(\text{hfac})_3\text{L}''$ et $\text{Yb}(\text{tta})_3\text{L}''$ . . . . .	197
	Détails calculatoires : $\text{Yb}(\text{Murex})_3$ . . . . .	198
	Bibliographie . . . . .	199
<b>8</b>	<b>La luminescence des complexes d'ytterbium(III) comme outil de caractérisation du magnétisme</b>	<b>201</b>
8.1	La luminescence des ions ytterbium(III) et le lien avec le magnétisme . . . . .	203
8.2	Etude comparative des propriétés de luminescence et du comportement magnétique . . . . .	204
8.2.1	Les complexes $\text{Yb}(\text{hfac})_3\text{L}$ et $\text{Yb}(\text{hfac})_3\text{L}'$ . . . . .	204
8.2.2	Le dérivé $\text{Yb}(\text{Murex})_3$ . . . . .	208
8.2.3	Le dérivé $\text{Yb}(\text{tta})_3\text{L}''$ . . . . .	210
8.3	Conclusion . . . . .	212
	Annexes . . . . .	214
	Détails calculatoires : $\text{Yb}(\text{hfac})_3\text{L}$ et $\text{Yb}(\text{hfac})_3\text{L}'$ . . . . .	214
	Détails calculatoires : $\text{Yb}(\text{tta})_3\text{L}''$ . . . . .	215
	Bibliographie . . . . .	217
<b>II</b>	<b>L'échange magnétique</b>	<b>219</b>
	<b>Introduction</b>	<b>221</b>
	Bibliographie . . . . .	223
<b>9</b>	<b>Introduction à l'échange magnétique</b>	<b>225</b>
9.1	Considérations générales . . . . .	227
9.1.1	L'hamiltonien modèle de spin . . . . .	227
9.1.2	Quid des mécanismes d'échange ? . . . . .	231
9.2	L'approche <i>ab initio</i> . . . . .	235
9.2.1	L'approche DDCI . . . . .	236
9.2.2	L'analyse des mécanismes dans l'approche DDCI . . . . .	237
9.2.3	Un mot sur la DFT <i>Broken-Symmetry</i> . . . . .	239

Annexes . . . . .	242
Détermination de la constante de couplage entre deux spins 1/2 . . . . .	242
Bibliographie . . . . .	243
<b>10 L'échange magnétique dans les complexes de lanthanide contenant des ligands radicalaires</b>	<b>245</b>
10.1 Introduction . . . . .	247
10.2 Les ligands O-radicalaires . . . . .	247
10.2.1 Les ligands de type Nitronyl-Nitroxide (NIT) . . . . .	247
10.2.2 Les ligands de type imino-nitroxide (IM) . . . . .	255
10.2.3 Les ligands de type nitroxyde (NO) . . . . .	256
10.2.4 Les ligands semiquinone (SQ) . . . . .	258
10.3 Les ligands N-radicalaires . . . . .	260
10.3.1 Les ligands verdazyl (Vd) . . . . .	260
10.3.2 Les ligands thiazyl . . . . .	260
10.3.3 Les ligands azotés pontants . . . . .	261
10.4 Conclusion . . . . .	263
Bibliographie . . . . .	265
<b>11 Etude <i>ab initio</i> des interactions d'échange dans la série de complexes <math>Y(hfac)_3(NIT-R)_2</math> avec <math>R=PhOMe, PhOEt</math> et <math>PhOPh</math></b>	<b>271</b>
11.1 Introduction . . . . .	273
11.2 Détermination des constantes de couplage radical-radical dans le complexe $Y(hfac)_3(NITPhOPh)_2$ . . . . .	274
11.2.1 L'interaction de couplage 'à travers l'yttrium' . . . . .	274
11.2.2 L'interaction de couplage 'à travers l'espace' . . . . .	282
11.3 Analyse des mécanismes de couplage dans le complexe $Y(hfac)_3(NITPhOPh)_2$ . . . . .	285
11.3.1 L'interaction radical-radical à travers l'yttrium . . . . .	285
11.3.2 L'interaction radical-radical à travers l'espace . . . . .	288
11.4 Corrélations magnéto-structurales dans la série $Y(hfac)_3(NITPhO-R)_2$ avec $R=Me, Et$ et $Ph$ . . . . .	289
11.5 Conclusion . . . . .	293
Bibliographie . . . . .	294
<b>12 Etude <i>ab initio</i> des interactions d'échange dans la série de complexes <math>Ln(hfac)_3(NITR)_2</math> avec <math>Ln</math>, un ion lanthanide trivalent, et <math>R=PhOMe, PhOEt</math> et <math>PhOPh</math></b>	<b>297</b>
12.1 Introduction . . . . .	299
12.2 L'interaction radical-radical en présence d'un ion lanthanide trivalent paramagnétique : quid de la transférabilité de l'ion yttrium(III) . . . . .	299
12.3 L'échange magnétique dans les dérivés gadolinium(III) . . . . .	302
12.3.1 Le choix de l'hamiltonien modèle [9, 10] . . . . .	302
12.3.2 Quelques résultats préliminaires . . . . .	304

12.4 L'échange magnétique dans les dérivés lanthanide trivalents autres que gadolinium(III)	306
12.4.1 Identification des difficultés apportées par les ions lanthanide trivalents dans la description des interactions d'échange magnétique . . . . .	306
12.4.2 Un prototype d'approche <i>ab initio</i> . . . . .	307
12.4.3 Quelques mots sur le cas de l'ion europium(III) . . . . .	309
12.5 Conclusion . . . . .	309
Bibliographie . . . . .	311

**Conclusion Générale 313**

**Articles produits dans le cadre de cette thèse 317**





**Première partie**

**L'anisotropie magnétique**



# Chapitre 1

## Introduction générale au magnétisme moléculaire

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Considérations générales sur le magnétisme et les matériaux magnétiques . . .</b>	<b>17</b>
1.1.1	Grandeurs caractéristiques . . . . .	17
1.1.2	Les différents comportements magnétiques de la matière . . . . .	17
1.1.3	Origine microscopique . . . . .	19
1.1.4	Le magnétisme moléculaire . . . . .	21
<b>1.2</b>	<b>Les ions lanthanide dans le magnétisme moléculaire . . . . .</b>	<b>24</b>
1.2.1	Considérations générales sur les lanthanides . . . . .	24
1.2.2	Propriétés électroniques des lanthanides . . . . .	25
1.2.3	Spectroscopie électronique des ions lanthanide trivalents . . . . .	26
1.2.4	Propriétés magnétiques des ions lanthanide trivalents . . . . .	30
1.2.5	Propriétés optiques des ions lanthanide trivalents . . . . .	34
<b>1.3</b>	<b>Les molécules aimants à base d'ions lanthanide trivalents . . . . .</b>	<b>35</b>
1.3.1	Les complexes mono-métalliques . . . . .	35
1.3.2	Les complexes polymétalliques . . . . .	41
<b>Annexes . . . . .</b>		<b>46</b>
	Moments angulaires orbital et de spin . . . . .	46
	Opérateurs de Stevens . . . . .	47
	Règles de Hund . . . . .	47
<b>Bibliographie . . . . .</b>		<b>49</b>

---



# 1.1 Considérations générales sur le magnétisme et les matériaux magnétiques

## 1.1.1 Grandeurs caractéristiques

En terme de magnétisme, les matériaux sont principalement caractérisés par leur susceptibilité magnétique [1], c'est-à-dire leur capacité à acquérir une aimantation sous l'influence d'un champ magnétique externe. Pour une mole de matière,

$$\chi_{\mathbf{M}} = \partial \vec{M} / \partial \vec{H} \quad (1.1)$$

avec  $\chi_{\mathbf{M}}$ , la susceptibilité magnétique molaire (décrite par un tenseur symétrique d'ordre 2),  $\vec{M}$ , l'aimantation (décrite par un vecteur) et  $\vec{H}$ , un champ magnétique externe (décrit par un tenseur axial). Etant symétrique, le tenseur  $\chi_{\mathbf{M}}$  est diagonalisable et peut donc s'écrire :

$$\chi_{\mathbf{M}} = \begin{pmatrix} \chi_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{ZZ} \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

Dans le cas d'un matériau isotrope, où l'aimantation est invariante avec la direction dans laquelle le champ magnétique est appliqué,  $\chi_{XX} = \chi_{YY} = \chi_{ZZ}$ . La susceptibilité magnétique est alors décrite par un scalaire. Dans le cas d'un matériau anisotrope, l'intensité de l'aimantation dépend cette fois de la direction dans laquelle le champ magnétique est appliqué et  $\chi_{XX} \neq \chi_{YY} \neq \chi_{ZZ}$ .

## 1.1.2 Les différents comportements magnétiques de la matière

Les propriétés magnétiques des matériaux sont d'origine presque purement électronique<sup>a</sup> et résultent de la contribution de deux phénomènes : le diamagnétisme et le paramagnétisme.

Le diamagnétisme est présent dans tous les matériaux. Il provient du phénomène d'induction associé au mouvement des électrons dans un champ magnétique. A l'échelle macroscopique, cette contribution est caractérisé par une susceptibilité magnétique négative et indépendante de la température, notée  $\chi^D$ .

Le paramagnétisme n'est quant à lui présent que dans les matériaux contenant des atomes ou des molécules avec un moment magnétique  $\vec{\mu}$  non nul.<sup>b</sup> Ce moment engendre en effet l'apparition d'un champ magnétique non nul dans l'environnement de ces atomes ou molécules leur permettant ainsi d'interagir soit avec un champ magnétique externe, soit avec le moment magnétique des atomes ou molécules voisins. En présence d'un champ magnétique externe les moments magnétiques ont tendance à s'aligner dans la direction du champ, conduisant *in fine* à l'apparition d'une aimantation

---

a. Une contribution des noyaux atomiques est également présente mais son intensité reste largement inférieure à celle de la contribution électronique.

b. A l'échelle microscopique, le moment magnétique d'un atome ou d'une molécule est lié à l'existence d'un moment angulaire de spin ( $\vec{S}$ ), orbital ( $\vec{L}$ ) ou total ( $\vec{J}$ ) non nul, lui-même engendré par la présence d'électrons non appariés dans la structure électronique (annexe p. 46).

macroscopique dans le matériaux. En l'absence d'un tel champ et en fonction de la force des interactions des moments magnétiques entre eux, trois types de comportements macroscopiques peuvent être observés (Fig. 1.1) :

- (i) Si les interactions entre moments magnétiques sont faibles par rapport à l'agitation thermique dans le matériau ( $\approx k_B T$ ), les moments magnétiques microscopiques s'orientent de façon aléatoire. Le matériau est alors dit paramagnétique (Fig. 1.1, i) et possède une aimantation nulle en champ nul, puisque statistiquement, tous les moments magnétiques microscopiques se compensent.
- (ii) Si les interactions entre moments magnétiques sont par contre plus fortes que l'agitation thermique ( $\approx k_B T$ ), les moments magnétiques microscopiques ont plutôt tendance à s'organiser les uns par rapport aux autres :
  - (a) S'ils s'alignent parallèlement, le matériau est dit ferromagnétique (Fig. 1.1, ii) et possède alors une aimantation non nulle en champ nul, correspondant à la résultante des moments magnétiques microscopiques. La température qui caractérise le passage d'un comportement ferromagnétique à un comportement paramagnétique est appelée température de Curie.
  - (b) Si par contre ils s'alignent anti-parallèlement, le matériau est dit antiferromagnétique (Fig. 1.1, iii), et possède cette fois une aimantation nulle en champ nul, du fait de la compensation exacte des moments magnétiques microscopiques. Par analogie à la température de Curie, la température qui caractérise le passage d'un comportement antiferromagnétique à un comportement paramagnétique est appelée température de Néel.

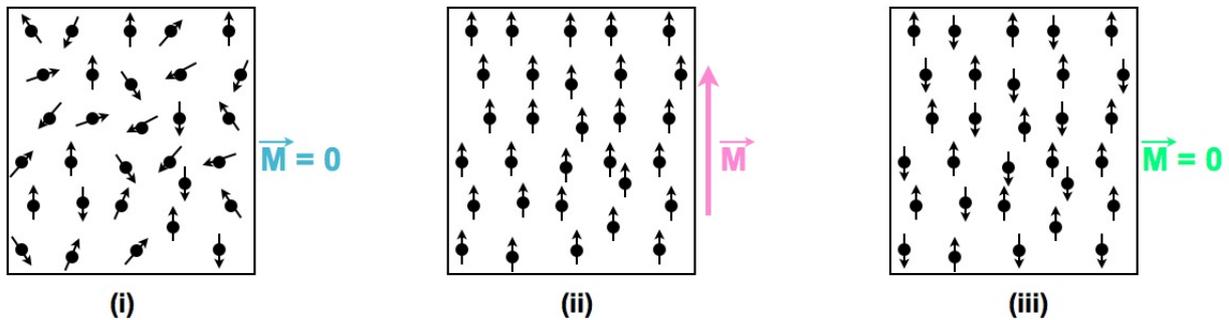


FIGURE 1.1 – Représentation schématique de l'orientation des moments magnétiques dans un matériau paramagnétique (i), ferromagnétique (ii) et antiferromagnétique (iii).

A l'échelle macroscopique, le paramagnétisme est caractérisé par une susceptibilité magnétique positive, notée  $\chi^P$ . Du plus, pour un matériau ferromagnétique,  $\chi_M T$  croît lorsque la température diminue ; pour un matériau antiferromagnétique,  $\chi_M T$  décroît lorsque la température diminue ; et pour un matériau paramagnétique,  $\chi_M T$  est tout simplement indépendant de la température.

Finalement, la susceptibilité magnétique molaire d'un échantillon est donnée par la somme des deux contributions, diamagnétique et paramagnétique :

$$\chi = \chi^D + \chi^P \quad (1.3)$$

## La notion d'aimant

L'appellation d'aimant caractérise un matériau ferromagnétique possédant une température de Curie élevée (typiquement supérieure à 300 K). Dans ce cas précis, la rémanence de l'aimantation conduit à l'apparition d'un phénomène d'hystérèse magnétique (Fig. 1.2), qui traduit le déphasage (ou retard) de l'inversion de l'aimantation suite à l'inversion du champ magnétique. On parle également de relaxation lente de l'aimantation. Cette hystérèse peut être plus ou moins ouverte (Fig. 1.2), en fonction du rapport de force entre l'interaction des moments magnétiques entre eux ou avec un champ magnétique externe : plus l'interaction des moments magnétiques entre eux est forte, plus ces derniers sont 'récalcitrants' à changer d'orientation sous l'effet du champ, et donc, plus l'ouverture de l'hystérèse est importante.

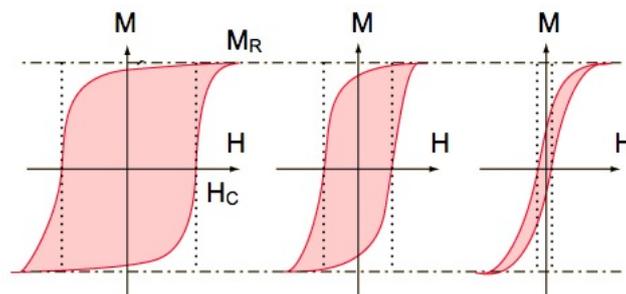


FIGURE 1.2 – Représentation schématique d'une hystérèse magnétique, avec  $M$ , l'aimantation,  $H$ , l'intensité du champ appliqué,  $M_R$ , l'aimantation en champ nul, aussi appelée *aimantation rémanente*, et  $H_C$ , le champ pour lequel l'aimantation est nulle, aussi appelé *champ coercitif*. L'évolution des hystérèses de gauche à droite est caractéristique d'interactions entre moments magnétiques microscopique devenant de plus en plus faibles par rapport à leur interaction avec le champ magnétique externe.

### 1.1.3 Origine microscopique

Pour comprendre l'origine microscopique du comportement magnétique des matériaux, mais également la façon dont la susceptibilité magnétique est déterminée dans un calcul quantique, il est indispensable de revenir à des considérations basiques de thermodynamique et de physique statistique [1]. Comme on l'a vu précédemment, pour pouvoir observer une aimantation non nulle dans un matériau paramagnétique, il est nécessaire d'appliquer un champ magnétique externe. Du point de vue thermodynamique, l'aimantation est donc une propriété du système hors-équilibre et peut être caractérisée par la variation d'énergie totale du système ( $E$ ) engendrée par un champ magnétique externe  $\vec{H}$  :

$$\vec{M} = -\partial E / \partial \vec{H} \quad (1.4)$$

Cependant, comme l'aimantation résulte de l'alignement au niveau microscopique des moments magnétiques portés par les atomes ou les molécules qui constituent le matériau, il est possible d'écrire l'aimantation telle que :

$$\vec{M} = \sum \vec{\mu}_n \quad \text{ou} \quad \vec{M} = \int \vec{\mu}_n dV \quad (1.5)$$

avec  $\vec{\mu}_n$ , le moment magnétique d'un atome ou d'une molécule dans l'état électronique  $|n\rangle$ . Ce moment est défini tel que

$$\vec{\mu}_n = -\partial E_n / \partial \vec{H} \quad (1.6)$$

avec  $E_n$ , l'énergie totale de l'atome ou de la molécule dans l'état électronique  $|n\rangle$ . En utilisant une statistique de Boltzmann pour décrire la population des différents niveaux électroniques d'énergie  $E_n$  pour l'ensemble des atomes ou molécules qui constituent le matériau, la valeur moyenne de l'aimantation peut s'écrire :

$$\langle M \rangle = \mathcal{N} \sum_n \langle \mu_n \rangle P_n \quad (1.7)$$

avec  $P_n$  la probabilité de présence d'un électron dans le niveau d'énergie électronique  $E_n$  telle que :

$$P_n = \frac{1}{Z} \exp(-E_n/k_B T) \quad (1.8)$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$ , la température, et  $Z$  la fonction de partition canonique du système, définie par :

$$Z = \sum_n \exp(-E_n/k_B T) \quad (1.9)$$

En substituant l'expression (1.6) dans (1.7), on obtient donc :

$$\begin{aligned} \langle M \rangle &= \frac{\mathcal{N} \cdot \sum_n (-\partial E_n / \partial H) \cdot \exp(-E_n/k_B T)}{\sum_n \exp(-E_n/k_B T)} \\ &= \mathcal{N} k_B T \cdot \partial \ln(Z) / \partial H \end{aligned} \quad (1.10)$$

avec  $\mathcal{N}$ , la constante d'Avogadro. La valeur moyenne de la susceptibilité magnétique est quant à elle donnée par :

$$\begin{aligned} \langle \chi \rangle &= \partial \langle M \rangle / \partial H \\ &= \mathcal{N} k_B T \cdot \partial^2 \ln(Z) / \partial H^2 \end{aligned} \quad (1.11)$$

Les expressions (1.10) et (1.11) ne reposent sur aucune approximation, et ne nécessitent que de connaître l'expression de l'énergie des différents niveaux électroniques  $|n\rangle$  en fonction de l'intensité du champ magnétique  $\vec{H}$ . La détermination de cette expression est cependant loin d'être triviale.

Pour contourner cette difficulté, Van Vleck a proposé une approche basée sur deux approximations. La première consiste à remplacer l'énergie  $E_n$  de chaque niveau électronique, par son expansion en puissances de  $H$  :

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} H + E_n^{(2)} H^2 + \dots \quad (1.12)$$

où  $E_n^{(0)}$  correspond à l'énergie du niveau  $|n\rangle$  en champ nul, et  $E_n^{(1)}$ ,  $E_n^{(2)}$ , etc. aux termes d'ordres 1, 2, etc. respectivement. En se restreignant à l'ordre 2, il devient donc possible d'écrire :

$$\partial E_n / \partial H = E_n^{(1)} + 2E_n^{(2)} H \quad (1.13)$$

La seconde approximation consiste à dire que la perturbation énergétique apportée par le champ magnétique à chaque niveau électronique est faible devant la différence d'énergie entre les niveaux électroniques. L'exponentielle

$$\exp(-E_n/k_B T) \quad (1.14)$$

peut donc être remplacée par

$$\exp(-E_n^{(0)}/k_B T)(1 - E_n^{(1)}H/k_B T) \quad (1.15)$$

et finalement, comme l'aimantation doit s'annuler en champ nul, on aura pour l'aimantation et la susceptibilité magnétique, respectivement,

$$\langle M \rangle = \frac{\mathcal{N}H \sum_n (E_n^{(1)2}/k_B T - 2E_n^{(2)}) \exp(-E_n^{(0)}/k_B T)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)}/k_B T)} \quad (1.16)$$

et

$$\langle \chi \rangle = \frac{\mathcal{N} \sum_n (E_n^{(1)2}/k_B T - 2E_n^{(2)}) \exp(-E_n^{(0)}/k_B T)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)}/k_B T)} \quad (1.17)$$

Cette dernière expression correspond à la formule de Van Vleck pour la susceptibilité magnétique (paramagnétique), où les valeurs de  $E_n^{(0)}$  ne sont autres que les solutions de l'équation de Schrödinger électronique (voir chapitre 2). Les valeurs de  $E_n^{(1)}$  et  $E_n^{(2)}$  peuvent quant à elles être déterminées de façon perturbative, comme solution de l'opérateur de Zeeman (voir p. 33 pour plus de détails).

### 1.1.4 Le magnétisme moléculaire

Comme on a pu le voir au début de ce chapitre, le fait de pouvoir observer une aimantation non nulle dans un matériau paramagnétique est directement lié à l'interaction des moments magnétiques microscopiques entre eux ou avec un champ magnétique externe. De ce fait, si les atomes ou molécules qui constituent le matériau sont isolés les uns des autres, le matériau perd toutes ses propriétés magnétiques. En particulier, dans le cas d'un matériau ferromagnétique, l'existence d'une aimantation rémanente ainsi que l'observation d'un phénomène d'hystérèse magnétique ne sont plus possibles.

Dans ce contexte et avec l'émergence de la spintronique et des approche top-down, une nouvelle classe de matériaux magnétiques a vu le jour au début des années 1990, à savoir, les molécules aimants ou *Single Molecule Magnet* (SMM) en anglais [2]. Ces molécules sont caractérisées par un comportement de type aimant à l'échelle moléculaire (i.e. elles conservent ce comportement même isolées les unes des autres).

Ce comportement est notamment lié à l'existence d'une forte anisotropie magnétique au sein même de la molécule (Fig. 1.3). Cette anisotropie trouve son origine dans la structure électronique unique de ce type de molécules et caractérise les orientations préférentielles du moment magnétique de la molécule [3].<sup>c</sup> Dans le cas d'une anisotropie fortement axiale (Fig. 1.3, i), il n'y a qu'une seule

<sup>c</sup>. L'existence de telles orientations préférentielles est directement lié à la quantification du moment angulaire de spin, orbital ou total de la molécule (annexe p. 46).

direction possible pour le moment magnétique, avec soit une orientation *up*, soit une orientation *down* (par analogie avec le spin). L'axe déterminé par cette direction est appelé axe de facile aimantation ou encore axe d'anisotropie magnétique. Cette forme d'anisotropie (i.e. fortement axiale) est indispensable à l'observation d'un comportement de molécule aimant puisqu'elle garantit le caractère binaire du système magnétique.

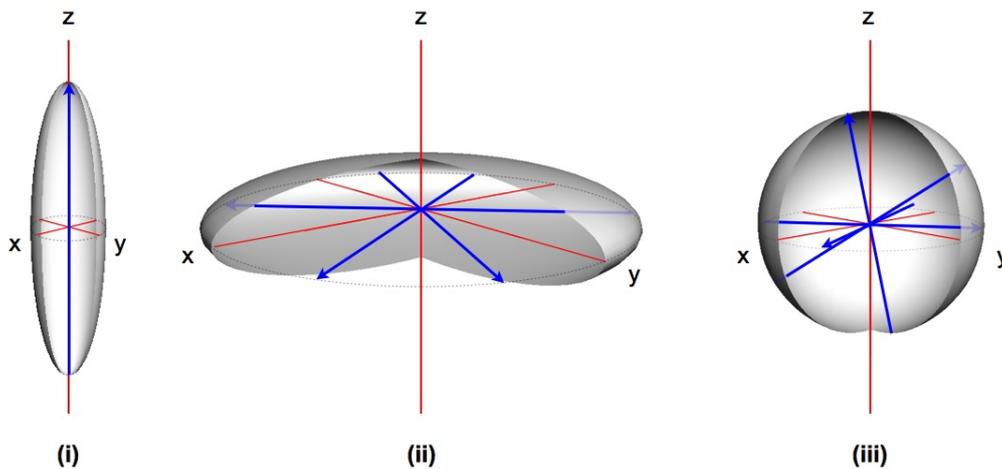


FIGURE 1.3 – Représentation schématique de différentes formes d'anisotropie magnétique possibles : fortement axiale (i) et planaire (ii). La limite isotrope est représentée en (iii). Les flèches bleues représentent des orientations possibles/préférentielles du moment magnétique pour chaque type d'anisotropie représenté. Les axes rouges correspondent quant à eux aux axes du repère xyz.

Du point de vue énergétique, l'anisotropie axiale est souvent schématisée par un double puits, où chacun des minima correspond à une orientation possible du moment magnétique (Fig. 1.4). Plus la barrière énergétique effective pour le renversement du moment magnétique, souvent notée  $\Delta E$ , est grande, plus la relaxation du moment magnétique est lente, pouvant *in fine* conduire au phénomène d'hystérèse magnétique [4, 5] (Fig. 1.4). Tout comme dans le cas des matériaux ferromagnétiques, ce phénomène d'hystérèse n'est observable que dans la limite d'une température critique, analogue à la température de Curie. La barrière effective pour le renversement du moment magnétique n'est pas forcément égale à la barrière énergétique caractéristique de la structure en double puits mais dépend des mécanismes microscopiques impliqués dans la relaxation [6, 7]. Trois mécanismes sont possibles (Fig. 1.4) :

- (i) l'effet tunnel, ou *quantum tunnelling* en anglais (Fig. 1.4, en rose), qui implique que les deux états concernés soient dégénérés et que le recouvrement de leurs fonctions d'onde soit non nul. A basse température, ce processus peut être annihilé efficacement par l'application d'un champ magnétique. Ce dernier permet en effet de lever la dégénérescence des deux états de plus basse énergie.
- (ii) la relaxation thermique (Fig. 1.4, en bleu) qui passe par l'absorption et l'émission de phonons d'énergie suffisante pour passer la barrière  $\Delta E$ .
- (iii) l'effet tunnel thermiquement assisté, *thermally assisted tunnelling* en anglais (Fig. 1.4, en vert), qui est une combinaison des deux mécanismes précédents : l'absorption de phonons d'énergie

moindre que la barrière  $\Delta E$  permet d'amener le système dans un état intermédiaire à partir duquel il peut passer la barrière par effet tunnel.

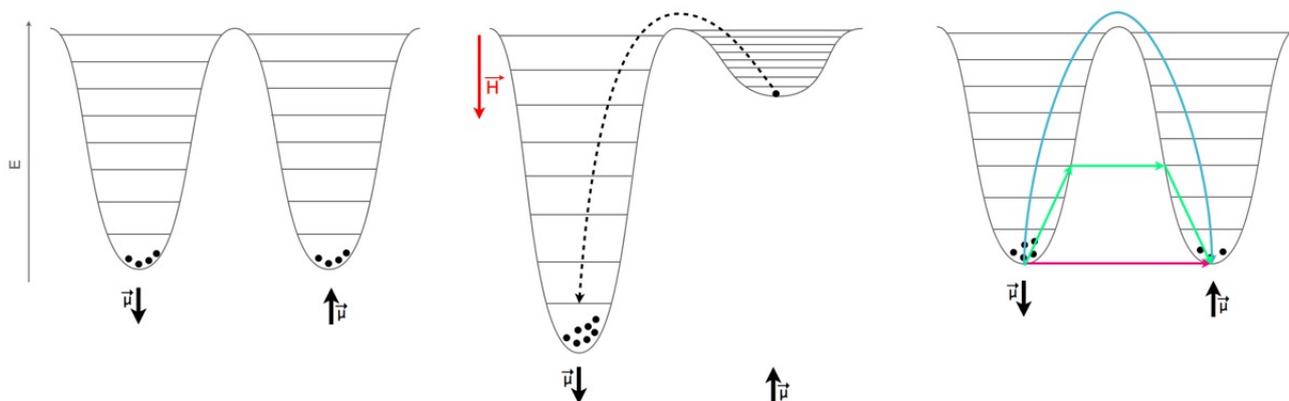


FIGURE 1.4 – Représentation schématique de la relaxation du moment magnétique dans une molécule possédant une anisotropie magnétique fortement axiale. L'orientation du moment magnétique est symbolisée par les flèches noires. Les mécanismes possibles pour la relaxation du moment magnétique sont : l'effet tunnel (en rose), la relaxation purement thermique (en bleu), et l'effet tunnel thermiquement assisté (en vert). Cette relaxation fait suite à la dépopulation d'un des deux puits de potentiel par application d'un champ magnétique externe (figure du milieu).

Les processus d'absorption et/ou d'émission de phonons associés à ces mécanismes de relaxation peuvent être de trois types [6] (Fig. 1.5), avec :

- (i) le processus direct, qui repose sur l'absorption d'un seul phonon dont l'énergie est strictement égale à la différence d'énergie  $\delta E$  entre les deux états concernés par la transition (Fig. 1.5, i) ;
- (ii) le processus dit de Orbach, qui est un processus à deux phonons, avec d'abord l'absorption d'un phonon d'énergie  $\delta E'$  supérieure à la barrière  $\delta E$  et qui amène le système dans un état intermédiaire réel, puis l'émission d'un second phonon d'énergie  $\delta E' - \delta E$  qui permet d'amener le système dans l'état final (Fig. 1.5, ii) ;
- (iii) le processus Raman, qui est également un processus à deux phonons mais avec la particularité de passer par un état intermédiaire virtuel (Fig. 1.5, iii).

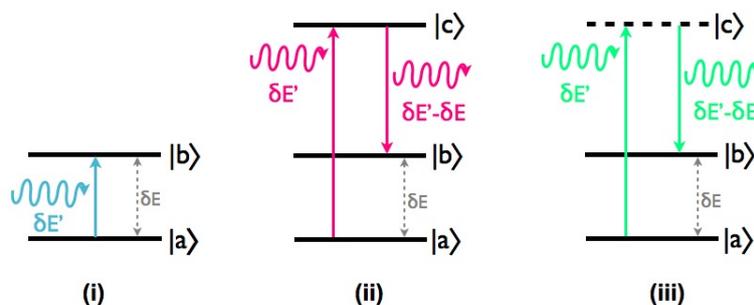


FIGURE 1.5 – Représentation schématique des trois processus possibles pour l'absorption et l'émission de phonons : le processus direct (i), le processus Orbach (ii) et le processus Raman (iii). Les flèches ondulées représentent les phonons.

Pour la relaxation du moment magnétique d'une molécule aimant, il est possible de définir un temps caractéristique de relaxation  $\tau$ , intrinsèque au fonctionnement de cette dernière et aux mécanismes microscopiques mis en jeu. Ce dernier est défini tel que [6] :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{QTM}} + AH^2T + CT^n + \tau_0^{-1} \exp(-U_{eff}/k_B T) \quad (1.18)$$

avec  $\tau_{QTM}$ , le temps caractéristique de l'effet tunnel,  $AH^2T$ , le terme associé au processus direct,  $CT^n$ , le terme associé au processus Raman (typiquement,  $n = 4, 5, 7$  ou  $9$ ), et  $\tau_0^{-1} \exp(-U_{eff}/k_B T)$ , le terme associé au processus Orbach, avec une loi d'Arrhenius.

Historiquement, le premier complexe pour lequel un comportement de type molécule aimant a été mis en évidence est un cluster d'oxyde de manganèse de formule chimique  $Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_3)_{16}(H_2O)_4$  [2]. Suite à cette découverte, des efforts considérables ont été déployés pour comprendre l'origine de ce comportement mais aussi améliorer les performances de telles molécules [8, 9, 10, 11]. Il faut attendre le début des années 2000 et les travaux de Ishikawa pour voir apparaître la première molécule aimant contenant un ion lanthanide trivalent [12].

## 1.2 Les ions lanthanide dans le magnétisme moléculaire

### 1.2.1 Considérations générales sur les lanthanides

La série des lanthanides est constituée des 15 éléments chimiques compris entre le lanthane ( $Z = 57$ ) et le lutécium ( $Z = 71$ ). Avec l'yttrium et le scandium, les lanthanides forment le groupe des terres rares. Les terres rares sont caractérisées par une structure électronique et un comportement chimique proche, rendant notamment possible la synthèse de complexes isostructuraux sur toute la série des lanthanides voire des terres rares.

Malgré leur nom, les terres rares sont relativement répandues dans la croûte terrestre, avec des abondances naturelles semblables à celles des métaux de transition. Elles sont principalement présentes sous la forme de deux minerais, la bastnäsite ( $\{Ln, Y, Sc\}CO_3F$ ) et la monazite ( $LnPO_4$ ). Du fait de leurs propriétés chimiques analogues, la séparation des terres rares dans ces minerais est rendue difficile et nécessite le recours à des procédés relativement complexes et coûteux. En raison de l'absence de réglementations sanitaires et environnementales, le monopole de la production de lanthanides est actuellement détenu par la Chine. En effet, l'extraction et le traitement de ces éléments s'accompagnent d'importants rejets toxiques (métaux lourds, acide sulfurique, uranium, thorium) et représentent donc un réel risque pour la santé (cancers, malformations) et l'environnement (pollution, radioactivité).

En dépit de ces faits d'armes peu glorieux, les lanthanides ont pourtant récemment été élus 'métaux stratégiques du 21<sup>e</sup> siècle' en raison de leur utilisation intensive dans le domaine des hautes technologies [13, 14]. Ils sont en effet utilisés comme agents dopants dans les matériaux optiques [15, 16] type lasers, fibres optiques, luminophores [17], ou encore diodes électroluminescentes, comme additifs dans les aciers, comme pigments dans les verres et céramiques [18], comme traceurs pour l'imagerie médicale [19] et la science forensique, comme sonde biologique [20, 21], comme marqueurs anti-contrefaçon (par exemple dans les billets d'euros), comme aimants permanents, comme catalyseurs chimiques pour le craquage des hydrocarbures. Ils sont également présents dans la composition

des disques durs et autres composants électroniques de nos ordinateurs, smartphones et tablettes ; servent dans certains traitements [22] tels que la radiothérapie et la curiethérapie ; sans oublier, de façon plus anecdotiques, ils entrent dans la composition des pierres à briquet

## 1.2.2 Propriétés électroniques des lanthanides

Au degré d'oxydation zéro, les lanthanides possèdent une configuration électronique formelle  $[\text{Xe}]4f^n 5d^1 6s^2$ , avec  $n$  allant de 0 pour le lanthane à 14 pour le lutécium. Comme ces derniers sont de puissants réducteurs, ils forment facilement les ions trivalents  $\text{Ln}^{3+}$ , de configuration  $[\text{Xe}]4f^n$  (Tab. 1.1) en transférant les électrons des couches 5d et 6s. Les électrons de la couche 4f étant particulièrement difficiles à arracher du fait d'un potentiel d'ionisation élevé (Tab. 1.1) aucun autre degré d'oxydation autre que le degré (III) n'est stable pour les ions lanthanide. <sup>d</sup>

Tableau 1.1 – Configuration électronique des ions lanthanide trivalents avec leur rayon ionique [23] et leur potentiel de 4<sup>e</sup> ionisation ( $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{4+}$ ) [24].

Z	Symbole	Configuration	rayon ionique/Å	potentiel d'ionisation/eV
57	La <sup>3+</sup>	4f <sup>0</sup>	1.16	49.9
58	Ce <sup>3+</sup>	4f <sup>1</sup>	1.14	36.8
59	Pr <sup>3+</sup>	4f <sup>2</sup>	1.13	39.0
60	Nd <sup>3+</sup>	4f <sup>3</sup>	1.11	40.4
61	Pm <sup>3+</sup>	4f <sup>4</sup>	1.09	41.0
62	Sm <sup>3+</sup>	4f <sup>5</sup>	1.08	41.4
63	Eu <sup>3+</sup>	4f <sup>6</sup>	1.07	42.3
64	Gd <sup>3+</sup>	4f <sup>7</sup>	1.05	44.0
65	Tb <sup>3+</sup>	4f <sup>8</sup>	1.04	39.8
66	Dy <sup>3+</sup>	4f <sup>9</sup>	1.03	41.5
67	Ho <sup>3+</sup>	4f <sup>10</sup>	1.02	42.5
68	Er <sup>3+</sup>	4f <sup>11</sup>	1.00	42.6
69	Tm <sup>3+</sup>	4f <sup>12</sup>	0.99	42.7
70	Yb <sup>3+</sup>	4f <sup>13</sup>	0.99	43.7
71	Lu <sup>3+</sup>	4f <sup>14</sup>	0.98	45.2

Dans les lanthanides, les orbitales 4f (Fig. 1.6) sont relativement contractées sur le noyau (Fig. 1.7), ce qui engendre des rayons ioniques relativement faibles (Tab. 1.1). Cette contraction est d'autant plus importante que l'on avance dans la série, et provient de l'augmentation de la charge nucléaire et donc de l'attraction des électrons 4f par le noyau.

Egalement, les orbitales 4f (Fig. 1.6) sont efficacement écrantées par les orbitales plus diffuses des couches supérieures (Fig. 1.7, ii). Elles sont donc très peu sensibles aux perturbations extérieures

d. Pour le cérium et l'ytterbium, les degrés d'oxydation +4 et +2, respectivement, sont également stabilisés car leur couche 4f se retrouve alors soit complètement vide soit complètement pleine.

et participent peu voire pas du tout à la liaison avec d'éventuels ligands, qui se trouve finalement être de nature principalement électrostatique (en moyenne moins de 10% de covalence).

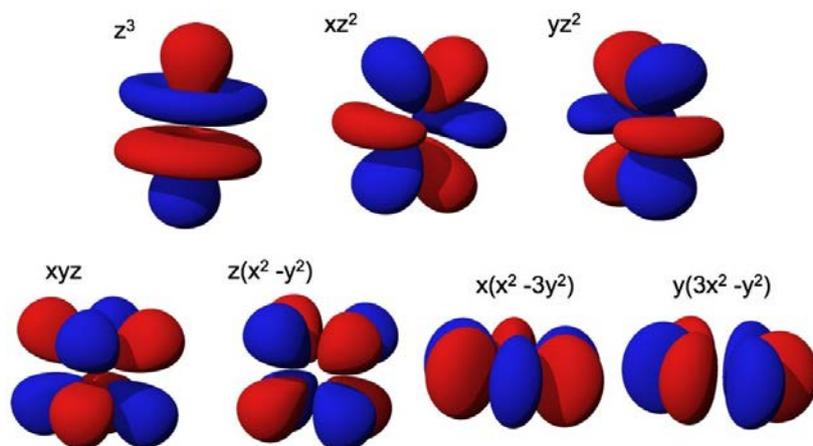


FIGURE 1.6 – Représentation des 7 orbitales 4f.

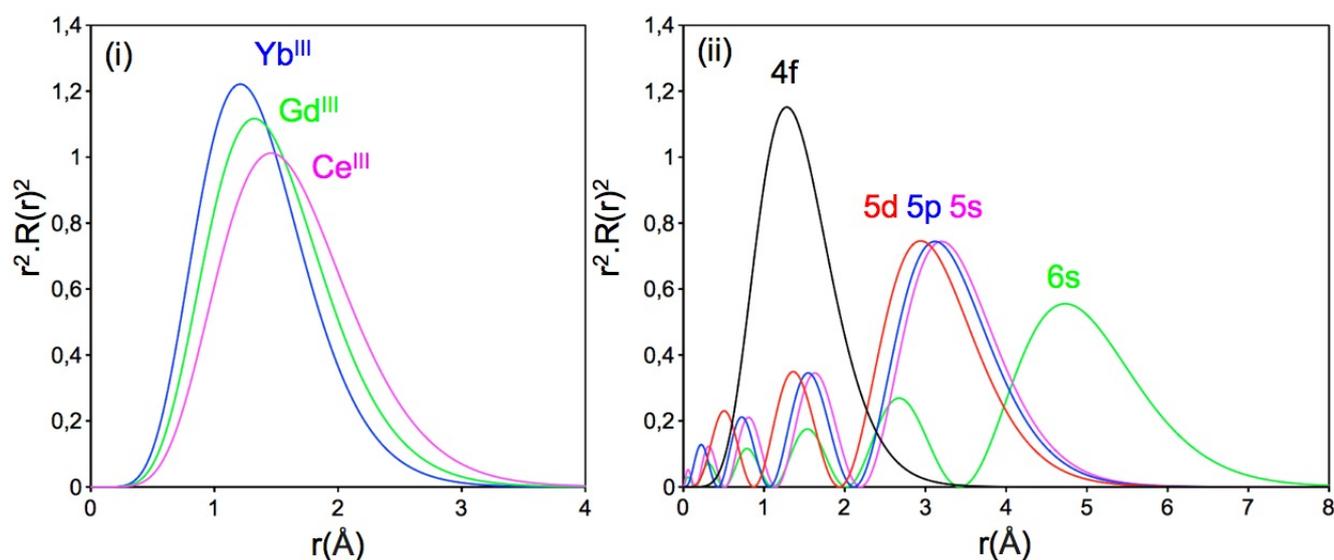


FIGURE 1.7 – Représentation (i) de la densité radiale des orbitales 4f pour les ions cérium(III), gadolinium(III) et ytterbium(III) ainsi que (ii) des densités radiales des orbitales 4f, 5s, 5p, 5d et 6s pour l'ion dysprosium(III).

### 1.2.3 Spectroscopie électronique des ions lanthanide trivalents

Comme les ions lanthanide trivalents possèdent une sous-couche 4f partiellement remplie avec des électrons non appariés, plusieurs configurations électroniques sont associées à chacun de ces ions. Ces dernières correspondent aux différentes occupations possibles des sept orbitales 4f par les  $n$  électrons 4f (Tab. 1.2). Le nombre  $N$  de configurations possibles est donné par :

$$N = \frac{14!}{n!(14-n)!} \quad (1.19)$$

Du fait de la répulsion inter-électronique et comme ces configurations correspondent à des occupations différentes des 7 orbitales 4f (Fig. 1.6), elles ne possèdent pas toutes la même énergie. La

levée partielle de leur dégénérescence est de l'ordre de plusieurs milliers de nombres d'onde (Fig. 1.8). Les configurations de même énergie sont regroupées sous un même terme spectroscopique, noté  $^{2S+1}L$ , avec  $L$  et  $S$ , les nombres quantiques, respectivement associés aux opérateurs des moments angulaires orbital et de spin  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  de l'ion (Fig. 1.10 et annexe p. 46). Chacun de ces termes reste dégénéré  $2L + 1$  fois et pour un ion donné, le terme spectroscopique de plus basse énergie est donné par les règles de Hund (Tab. 1.2 et annexe p. 47).

Dans les ions lanthanide trivalents, en plus de la répulsion inter-électronique, les électrons de la couche 4f sont également soumis à l'effet du couplage spin-orbite. Cet effet, d'origine purement relativiste, correspond à l'interaction du spin des électrons avec le champ magnétique généré par leur mouvement dans le champ des charges nucléaires et électroniques du système, et entraîne une levée partielle de la dégénérescence des termes spectroscopiques  $^{2S+1}L$  (Fig. 1.8). Les niveaux spectroscopiques ainsi obtenus sont notés  $^{2S+1}L_J$  (Fig. 1.9), avec  $J$  le nombre quantique associé à l'opérateur de moment angulaire total  $\vec{J}$  tel que  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  (i.e. modèle de Russell-Saunders) et sont séparés de plusieurs centaines de nombres d'onde. Ces niveaux sont dégénérés  $2J + 1$  fois, avec pour des valeurs données de  $L$  et  $S$ ,  $J$  variant en valeurs entières entre  $|L + S|$  et  $|L - S|$ . Ici aussi, le terme associé à l'état fondamental est déterminé par les règles de Hund (annexe p. 47).

Tableau 1.2 – Configuration électronique des ions lanthanide trivalents avec le nombre de configurations associées à la couche 4f, les termes spectraux du multiplet fondamental et du premier multiplet excité, et l'énergie moyenne qui sépare ces deux multiplets [1].

Symbole	Configuration	$N$	$^{2S+1}L_J$	$^{2S+1}L_J^*$	$\Delta E/\text{cm}^{-1}$
La <sup>3+</sup>	4f <sup>1</sup>	1	<sup>1</sup> S		
Ce <sup>3+</sup>	4f <sup>1</sup>	14	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	2200
Pr <sup>3+</sup>	4f <sup>2</sup>	91	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	2100
Nd <sup>3+</sup>	4f <sup>3</sup>	364	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	<sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	1900
Pm <sup>3+</sup>	4f <sup>4</sup>	1001	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	<sup>5</sup> I <sub>5</sub>	1600
Sm <sup>3+</sup>	4f <sup>5</sup>	2002	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	<sup>6</sup> H <sub>7/2</sub>	1000
Eu <sup>3+</sup>	4f <sup>6</sup>	3003	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	<sup>7</sup> F <sub>1</sub>	300
Gd <sup>3+</sup>	4f <sup>7</sup>	3432	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	<sup>6</sup> P <sub>7/2</sub>	30000
Tb <sup>3+</sup>	4f <sup>8</sup>	3003	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	<sup>7</sup> F <sub>5</sub>	2000
Dy <sup>3+</sup>	4f <sup>9</sup>	2002	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	<sup>6</sup> H <sub>13/2</sub>	3000
Ho <sup>3+</sup>	4f <sup>10</sup>	1001	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	<sup>5</sup> I <sub>7</sub>	4500
Er <sup>3+</sup>	4f <sup>11</sup>	364	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	6500
Tm <sup>3+</sup>	4f <sup>12</sup>	91	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	5000
Yb <sup>3+</sup>	4f <sup>13</sup>	14	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	10000
Lu <sup>3+</sup>	4f <sup>14</sup>	1	<sup>1</sup> S		

Enfin, même si les ions lanthanide trivalents interagissent très peu avec leur environnement (i.e. ligands) via les orbitales 4f, la dégénérescence des niveaux spectroscopiques  $^{2S+1}L_J$  peut être partiellement levée par l'effet du potentiel électrostatique généré par cet environnement sur la densité 4f (Fig.

1.8). Par abus de langage, on parle souvent d'effet de champ cristallin, même si, fondamentalement, cette appellation est fautive. En effet, la théorie du champ cristallin est basée sur des considérations de recouvrement orbitalaire. Or les orbitales 4f n'interagissent pas de façon covalente avec leur environnement. Les états ainsi obtenus sont séparés de plusieurs dizaines voire d'une centaine de nombres d'onde et sont appelés micro-états ou niveaux de Stark. Ils sont notamment à l'origine de la structure fine observée dans les spectres d'émission des complexes à base d'ions lanthanide trivalents. Pour les ions Kramer (nombre impair d'électrons 4f), ces niveaux sont tous au moins doublement dégénérés (i.e. deux micro-états). On parle alors de doublets de Kramer. Pour les ions non Kramer (nombre pair d'électrons 4f) cette double dégénérescence n'est par contre pas garantie. Les différents micro-états issus d'un même niveau spectroscopique  $^{2S+1}L_J$  sont caractérisés par les valeurs et vecteurs propres de l'opérateur scalaire  $\hat{J}_Z$  associé, respectivement  $M_J$  et  $|J, M_J\rangle$ , qui à chaque moment angulaire  $\vec{J}$  associe sa projection sur l'axe de quantification Z. Dans le cas d'un complexe, en fonction de la symétrie de l'environnement et de la nature chimique des ligands, les niveaux de Stark ne sont plus forcément décrits correctement par un seul état  $|J, M_J\rangle$ , mais par une combinaison linéaire de ces derniers, qu'il est possible de déterminer en utilisant les opérateurs de Stevens (annexe p. 47).

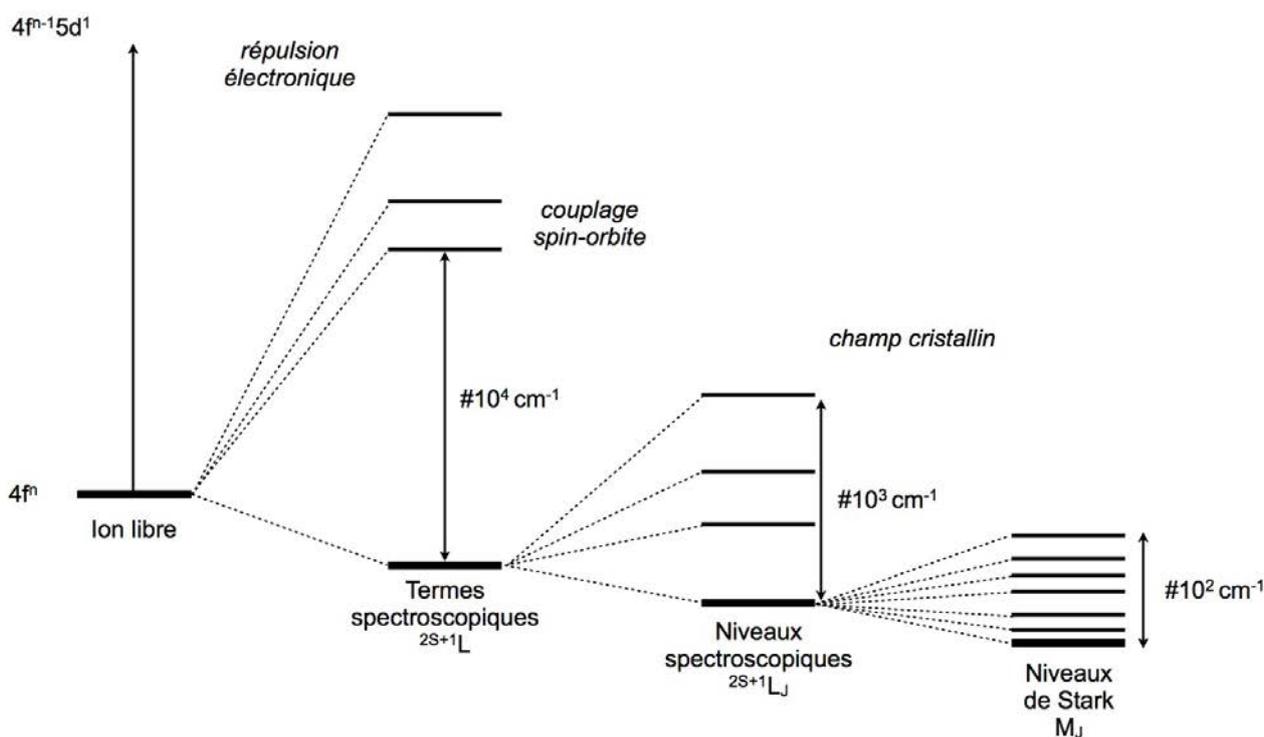


FIGURE 1.8 – Représentation schématique du spectre électronique d'un ion lanthanide trivalent [26].

La dégénérescence des niveaux de Stark peut quant à elle être levée par l'application d'un champ magnétique externe, et plus précisément par l'interaction de ce dernier avec le moment magnétique associé à chaque micro-états par effet Zeeman (voir p. 33 pour plus de détails). L'énergie séparant les micro-états d'un même niveau de Stark dépend de l'intensité du champ appliqué mais également de sa direction. Elle est de l'ordre du nombre d'onde. En effet, en fonction de l'orientation du moment magnétique de chaque micro-état par rapport à la direction du champ magnétique externe, l'interaction moment/champ sera plus ou moins intense et stabilisante.

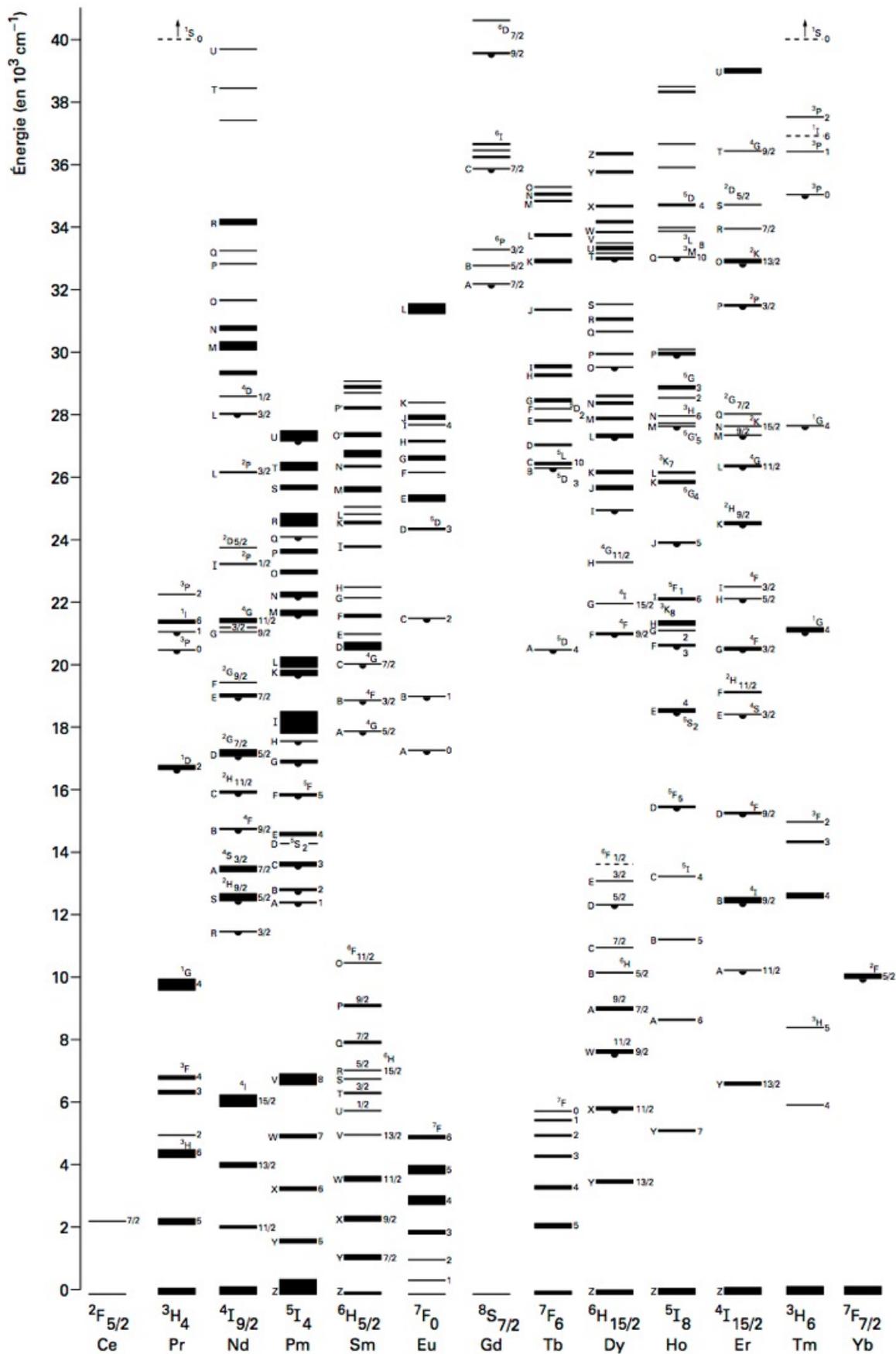


FIGURE 1.9 – Diagramme de Dieke illustrant la structure fine des niveaux spectroscopiques  $^{2S+1}L_J$  des ions lanthanide trivalentes [25].

Enfin, dans un autre contexte, lorsque d'autres centres paramagnétiques (i.e. avec un moment magnétique non nul) sont présents dans un complexe en plus de l'ion lanthanide trivalent, des interactions d'échange peuvent apparaître entre les centres magnétiques, et venir perturber également le spectre énergétique associé à la couche 4f de l'ion lanthanide trivalent. Toutefois, comme ces interactions sont généralement d'intensité relativement faible ( $\approx 10 \text{ cm}^{-1}$ ), elles ne perturbent que les niveaux de Stark de plus basse énergie. Pour plus de détails, la seconde partie de cette thèse est entièrement consacrée à l'étude des interactions d'échange dans des complexes à base d'ions lanthanide trivalents (ou plus généralement de terres rares) et de ligands radicalaires.

La structure électronique unique des ions lanthanide trivalents ainsi établie (Fig. 1.8) est responsable des propriétés optiques et magnétiques uniques des complexes contenant de tels ions.

## 1.2.4 Propriétés magnétiques des ions lanthanide trivalents

Le comportement magnétique des complexes à base d'ions lanthanide trivalents est directement lié à la nature (en terme d'états  $|J, M_J\rangle$ , par abus, aussi noté  $M_J$ ) et à l'énergie des micro-états du multiplet fondamental  $^{2S+1}L_J$  de chaque ion [27, 28]. En terme de propriétés, les ions lanthanide trivalents possèdent en effet un moment magnétique intense (par rapport aux métaux 3d) ainsi qu'une forte anisotropie intrinsèque (sauf pour le gadolinium(III) qui est isotrope et l'euprium(III), dont l'état fondamental est non magnétique) pouvant conduire à des complexes avec une forte anisotropie magnétique, indispensable pour pouvoir observer un comportement de molécule aimant.

Cette anisotropie intrinsèque des ions lanthanide trivalents trouve son origine dans le couplage spin-orbite, et plus particulièrement dans le fait que cette interaction entraîne l'apparition d'un moment angulaire total  $\vec{J}$ , par couplage des moments angulaires orbital et de spin ( $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ), qui n'est pas colinéaire au moment magnétique qui lui est associé,  $\vec{\mu}_J$  (Fig. 1.10). De plus, du fait de la quantification du moment angulaire totale  $\vec{J}$  par ses projections suivant l'axe de quantification Z, chaque micro-état d'un multiplet  $^{2S+1}L_J$  possède une anisotropie intrinsèque qui lui est propre. Plus la valeur de  $M_J$  (i.e. la valeur propre de l'opérateur de projection  $\vec{J}_Z$ ) est grande (i.e. proche de  $J$ ), plus l'anisotropie du micro-état en question est axiale.

Du point de vue mathématique, pour un ion et un multiplet  $^{2S+1}L_J$  donnés, l'anisotropie intrinsèque est caractérisée par le tenseur symétrique d'ordre 2 appelé tenseur  $\mathbf{g}$  ou tenseur de Landé et qui relie entre eux le moment angulaire total et le moment magnétique, tel que :

$$\vec{\mu}_J = -\mathbf{g}\mu_B \vec{J} \quad (1.20)$$

Les valeurs principales du tenseur  $\mathbf{g}$  (i.e.  $g_X$ ,  $g_Y$  et  $g_Z$ ) caractérisent la forme ainsi que l'amplitude de l'anisotropie : si  $g_X \approx g_Y > g_Z \approx 0$ , l'anisotropie est planaire ; si  $g_X \approx g_Y \approx 0 < g_Z$ , l'anisotropie est axiale ; enfin si  $g_X \approx g_Y \approx g_Z$ , il n'y a pas d'anisotropie (Fig. 1.3).

Malgré la non colinéarité du moment magnétique  $\vec{\mu}_J$  et du moment angulaire total  $\vec{J}$ , il est possible d'évaluer, de façon effective, l'intensité du moment magnétique en projetant ce dernier dans la direction de  $\vec{J}$  (Fig. 1.10). Le moment magnétique effectif est ainsi donné par :

$$\vec{\mu}^{eff} = -g_J \mu_B \vec{J} \quad (1.21)$$

avec

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.22)$$

et son intensité, par<sup>e</sup> :

$$\mu^{eff} \approx g_J \mu_\beta \sqrt{J(J+1)} \quad (1.23)$$

Le tableau 1.3 donne les valeurs de  $g_J$  et les intensités des moments magnétiques effectifs de l'ion cérium(III) à l'ion ytterbium(III).

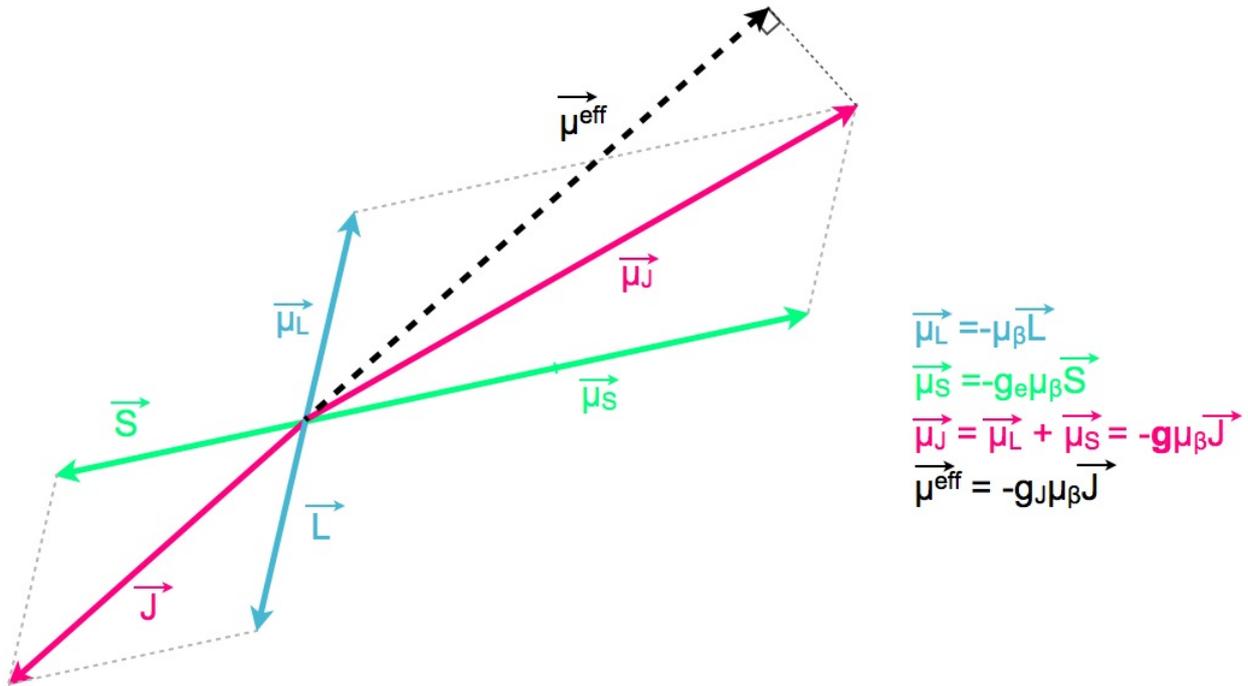


FIGURE 1.10 – Représentation schématique des moments angulaires  $\vec{S}$ ,  $\vec{L}$  et  $\vec{J}$ , et des moments magnétiques associés.

A partir de l'expression (1.21) pour le moment magnétique effectif il est également possible de déterminer une valeur effective pour la composante  $g_Z$  du tenseur d'anisotropie, telle que<sup>f</sup> :

$$g_Z^{eff} \approx 2 \cdot g_J \cdot |M_J| \quad (1.24)$$

Plus la valeur de  $g_Z^{eff}$  est importante, plus l'anisotropie est axiale. Pour les ions lanthanide trivalents, les anisotropies les plus axiales sont d'ailleurs obtenues pour le terbium(III), le dysprosium(III) et l'erbium(III), avec des valeurs de  $g_Z^{eff}$  respectivement de 18, 20 et 18.

e. Les valeurs propres de l'opérateur  $\hat{J}^2$  sont de la forme  $J(J+1)$  et correspondent à la somme des carrés des composantes suivant X, Y et Z de  $\vec{J}$  (annexe p. 46). Les valeurs propres du vecteur opérateur  $\vec{J}$  peuvent donc être approximées par  $\sqrt{J(J+1)}$ .

f. En considérant la projection du moment magnétique effectif dans la direction Z, on obtient  $\vec{\mu}_Z^{eff} = -g_J \mu_\beta \vec{J}_Z$  et donc  $\mu_Z^{eff} \approx g_J \mu_\beta M_J$ . Dans ce contexte,  $g_Z^{eff}$  peut être définie telle que  $g_Z^{eff} = g_e \mu_Z^{eff} / \mu_\beta$ , avec  $g_e \approx 2$ .

Tableau 1.3 – Pour chaque ion lanthanide trivalent, le terme spectroscopique du multiplet fondamental ainsi que les valeurs associées de  $g_J$  (1.22), du moment magnétique effectif  $\mu^{eff}$  (1.23) et du produit  $\chi_M T$  (1.30) [1].

Symbole	Terme spectroscopique	$g_J$	$\mu^{eff}$ ( $\mu_B$ )	$\chi_M T$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
Ce <sup>3+</sup>	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	6/7	2.54	0.80
Pr <sup>3+</sup>	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	4/5	3.58	1.60
Nd <sup>3+</sup>	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	8/11	3.62	1.64
Pm <sup>3+</sup>	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	3/5	2.68	0.90
Sm <sup>3+</sup>	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	2/7	0.85	0.09
Eu <sup>3+</sup>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	0	0	0.00
Gd <sup>3+</sup>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	2	7.94	7.88
Tb <sup>3+</sup>	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	3/2	9.72	11.82
Dy <sup>3+</sup>	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	4/3	10.65	14.17
Ho <sup>3+</sup>	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	5/4	10.61	14.07
Er <sup>3+</sup>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	6/5	9.58	11.48
Tm <sup>3+</sup>	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	7/6	7.56	7.15
Yb <sup>3+</sup>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	8/7	4.54	2.57

En plus de posséder une forte anisotropie intrinsèque, les ions lanthanide trivalents possèdent également une forte anisotropie de leur densité 4f (Fig. 1.11). En fonction de sa forme ‘en obus’ ou ‘en disque’, cette dernière est caractérisée d’*oblate* ou de *prolate* [3].

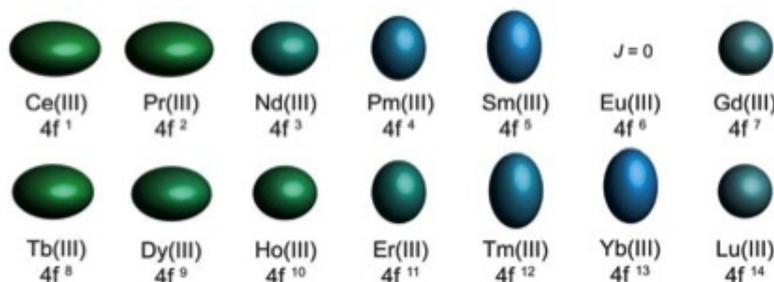


FIGURE 1.11 – Représentation schématique de la densité électronique 4f des ions lanthanide trivalents. Pour les ions à gauche (Ce<sup>III</sup> et Tb<sup>III</sup>), la densité est dite oblate et pour les ions à droite (Sm<sup>III</sup> et Tm<sup>III</sup>), elle est dite prolata. Pour le Gd<sup>III</sup> et le Lu<sup>III</sup>, la densité 4f est isotrope. Représentation tirée de la référence [3].

Lorsqu’un ion lanthanide trivalent se retrouve impliqué dans un complexe, sous l’effet du champ électrostatique généré par les ligands qui l’entourent, son anisotropie intrinsèque conduit à l’apparition d’une anisotropie magnétique dans le complexe. Plus précisément, en fonction de la façon dont cette densité 4f s’accommode de la perturbation provoquée par le champ des ligands, un état propre

$|J, M_J\rangle$  se retrouve stabilisé d'avantage que les autres,<sup>g</sup> de même que l'anisotropie qui lui est associé.

L'anisotropie magnétique est donc intrinsèquement liée à une anisotropie de la densité 4f. L'anisotropie magnétique du complexe reste donc caractérisée par le tenseur  $\mathbf{g}$  qui possède maintenant une orientation bien définie dans le repère de la molécule considérée. Comme pour l'anisotropie intrinsèque, on parle d'anisotropie axiale et planaire. D'ailleurs, dans le cas d'une anisotropie axiale (planaire), la direction associée à la composante  $g_Z$  (aux composantes  $g_X$  et  $g_Y$ ) du tenseur est appelée axe (plan) facile d'aimantation, et correspond à la direction suivant laquelle la molécule peut le plus facilement acquérir une aimantation sous l'effet d'un champ magnétique externe. L'orientation du tenseur d'anisotropie dans la molécule peut être déterminée expérimentalement, en effectuant des mesures de susceptibilité magnétique sur monocristal [61].

Dans le cas d'un complexe, il est finalement possible de déterminer une expression effective de la susceptibilité magnétique en utilisant l'opérateur de Zeeman pour obtenir une expression de  $E_n$  (en terme de calcul, l'approche est identique). Pour un opérateur de Zeeman tel que :

$$\hat{H}^{Zeeman} = -\overrightarrow{\mu}^{eff} \cdot \vec{H} \quad (1.25)$$

les valeurs propres sont de la forme :

$$E_n = \mu_\beta \cdot g_J \cdot M_J \cdot H \quad (1.26)$$

conduisant ainsi à

$$E_n^{(0)} = 0 \quad (1.27)$$

$$E_n^{(1)} = \mu_\beta \cdot g_J \cdot M_J \quad (1.28)$$

$$E_n^{(2)} = 0 \quad (1.29)$$

En injectant ces valeurs dans la formule de Van Vleck (1.17), et en sachant que  $M_J$  varie entre  $J$  et  $-J$ , la valeur moyenne de la susceptibilité magnétique pour le multiplet  $^{2S+1}L_J$  est donc donnée par :

$$\langle \chi^{eff} \rangle = \frac{\mathcal{N} \cdot g_J^2 \cdot \mu_\beta^2}{k_B T} J(J+1) \quad (1.30)$$

Cette expression ne tient cependant pas compte de l'anisotropie du tenseur  $\mathbf{g}$  associé à chacun des micro-états du multiplet  $^{2S+1}L_J$ . Les valeurs ainsi calculées ne sont donc comparables à l'expérience que dans la limite où tous les micro-états sont peuplés, i.e. à relativement haute température, et dans la limite où les moments magnétiques associés à ces micro-états se compensent, i.e. pour une mesure sur poudre.

En tenant compte de l'anisotropie du tenseur  $\mathbf{g}$ , c'est-à-dire en utilisant l'expression du moment magnétique  $\vec{\mu}_J$  (1.20) plutôt que celle du moment magnétique effectif (1.21) dans l'opérateur de Zeeman (1.25), on obtient :

$$\chi_u = \frac{\mathcal{N} \cdot g_u^2 \cdot \mu_\beta^2}{4k_B T} \quad (1.31)$$

---

g. Chaque état propre  $|J, M_J\rangle$  possède une anisotropie de la densité 4f qui lui est propre car il correspond à une occupation différente des orbitales 4f

avec  $u = x, y$  ou  $z$ . Sur poudre on a donc :

$$\langle \chi \rangle = \frac{1}{3}(\chi_x + \chi_y + \chi_z) \quad (1.32)$$

Cette formulation implique cependant de connaître l'évolution des valeurs de  $g_X$ ,  $g_Y$  et  $g_Z$  avec la température, ce qui est loin d'être trivial. Néanmoins, à basse température, i.e. dans la limite où seul le micro-état ou le doublet de plus basse énergie est peuplé, et dans l'hypothèse d'une anisotropie fortement axiale, il est possible d'utiliser l'approximation du pseudo-spin<sup>h</sup>  $\tilde{S} = 1/2$ <sup>i</sup> pour évaluer de façon efficace la valeur de la susceptibilité magnétique. Sachant que :

$$g^2 = \frac{1}{3}(g_X^2 + g_Y^2 + g_Z^2) \quad (1.33)$$

avec  $g_Z = g_Z^{eff}$  et  $g_X = g_Y = 0$ , on obtient en effet :

$$\langle \chi \rangle = \frac{\mathcal{N} \cdot \mu_B^2}{4k_B T} \cdot \frac{(g_Z^{eff})^2}{3} \quad (1.34)$$

Au final, les ions lanthanide trivalents constituent de bons candidats pour le magnétisme moléculaire, puisqu'ils possèdent (i) un moment magnétique relativement intense, (ii) une forte anisotropie intrinsèque pouvant conduire à une forte anisotropie magnétique, et enfin (iii) une barrière importante pour le renversement du moment magnétique. Il existe d'ailleurs déjà un très large panel de molécule aimant à base d'ions lanthanide trivalents.

## 1.2.5 Propriétés optiques des ions lanthanide trivalents

En plus de leur comportement magnétique singulier, les complexes à base d'ions lanthanide trivalents possèdent également bien souvent des propriétés de luminescence [15, 29]. Les ions les plus étudiés pour leurs propriétés optiques sont certainement l'euporium(III) [30, 31, 32, 33] et le terbium(III) [34, 35], mais l'ytterbium(III) [36, 37, 38, 39] n'est pas en reste.

En effet, dans ces complexes, l'émission de photons provient de transitions électroniques de type f-f, et plus précisément, de transitions entre les micro-états d'un multiplet excité  $^{2S+1}L'_J$  et les micro-états du multiplet fondamental  $^{2S+1}L_J$  (Fig. 1.9), fournissant ainsi une sorte de photographie de leur structure électronique. Tous les multiplets excités n'émettent pas forcément, et l'occurrence de ces transitions est gouvernée par des règles de sélection basées sur (i) le dipôle électrique ( $\Delta S = 0$ ,  $\Delta L \leq 6$  et  $\Delta J \leq 6$ ), (ii) le dipôle magnétique ( $\Delta S = 0$ ,  $\Delta L = 0$  et  $\Delta J = 0, \pm 1$ ) et (iii) le quadrupôle électrique ( $\Delta S = 0$ ,  $\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$  et  $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ ) associés aux états impliqués. Les transitions entre deux états tels que  $J = 0$  sont toujours interdites. Les ions lanthanide trivalents émettent avec une intensité relativement faible, de l'ultra-violet au proche infra-rouge, en passant aussi bien par des mécanismes de fluorescence que de phosphorescence (voir chapitre 8).

Grâce à ces propriétés optiques, les ions lanthanide trivalents peuvent être utilisés également dans la fabrication de dispositifs multi-fonctionnels.

---

h. L'approximation du pseudo-spin consiste à décrire un multiplet dégénéré  $N$  fois par un spin effectif  $\tilde{S}$  plutôt que par son terme spectroscopique.  $\tilde{S}$  est tel que  $2\tilde{S}+1=N$ .

i. Dans le cas présent, comme on ne considère que l'état fondamental, qui est toujours doublement dégénéré dans les molécules aimants,  $N=2$  et donc  $\tilde{S} = 1/2$ .

## 1.3 Les molécules aimants à base d'ions lanthanide trivalents

Il existe à ce jour une grande variété de molécules aimants à base d'ions lanthanide trivalents comme peut en attester le nombre de revues à ce sujet parues depuis le travail initial de Ishikawa *et al.* sur les complexes à base de ligands phtalocyanines [40, 41, 42, 43, 44]. Ces dernières font intervenir des ligands d'architectures très diverses avec des coordinences pouvant aller de 6 à 12. Les géométries ainsi obtenues pour l'environnement des ions lanthanide trivalents sont très variées également (Fig. 1.12). Comme ces environnements ne possèdent cependant jamais la géométrie idéale présentées sur la figure 1.12, ils peuvent être caractérisés par un facteur *shape*, qui permet de quantifier les différences entre la géométrie du complexe et une géométrie idéale donnée [45, 46].

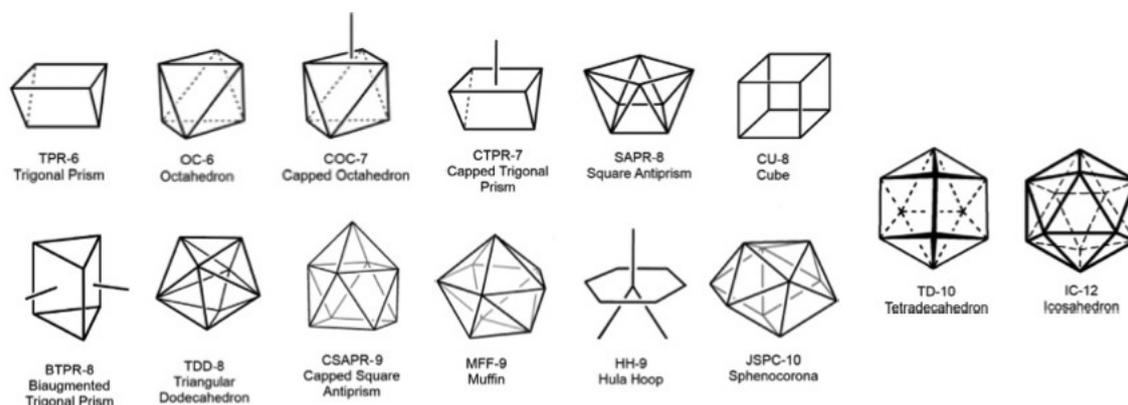


FIGURE 1.12 – Géométries des environnements trouvés dans la littérature pour les complexes de lanthanide. Reproduit de [42].

Dans ce contexte, on se propose de finir ce chapitre en présentant les grandes familles de molécules aimants à base d'ions lanthanide trivalents. Ce paragraphe n'a pas vocation à passer en revue leurs propriétés magnétiques et leurs performances en tant que molécules aimants dans le détail, mais plutôt à donner au lecteur un aperçu de la diversité des architectures rencontrées. Ces molécules aimants peuvent en effet se présenter sous forme de molécule isolée, ou de structures plus complexes incluant plusieurs ions lanthanide trivalents voire également des métaux 3d, 4d ou 5d, mais aussi sous forme de chaînes.

### 1.3.1 Les complexes mono-métalliques

#### Les ligands cycliques

Historiquement, le premier ligand cyclique à avoir été associé à un ion lanthanide trivalent et ayant conduit à un comportement de molécule aimant est le ligand phtalocyanine (Fig. 1.13). Le complexe de terbium ainsi obtenu par Ishikawa *et al.* [12, 47, 48] avec l'ion lanthanide trivalent est pris en sandwich entre deux ligands, est en fait la première molécule aimant contenant un ion lanthanide trivalent à avoir été rapportée, mais également la première molécule aimant monométallique. Les ligands dérivés de la phtalocyanine engendrent un environnement  $N_8$  de symétrie  $D_{4d}$  autour de l'ion lanthanide trivalent, avec une géométrie de type antiprisme à base carrée. Cette géométrie est d'ailleurs quasi-idéale

de par la rigidité du ligand. Ces ligands possèdent deux degrés d'oxydation stables : di-anionique (-2) et radical-anion ( $\bullet^-$ ), conduisant à des complexes globalement chargés -1, 0 ou +1. En fonction de cette charge, l'antiprisme est en fait plus ou moins comprimé, avec une distance entre les deux ligands plus petite pour une charge globale +1 que -1.

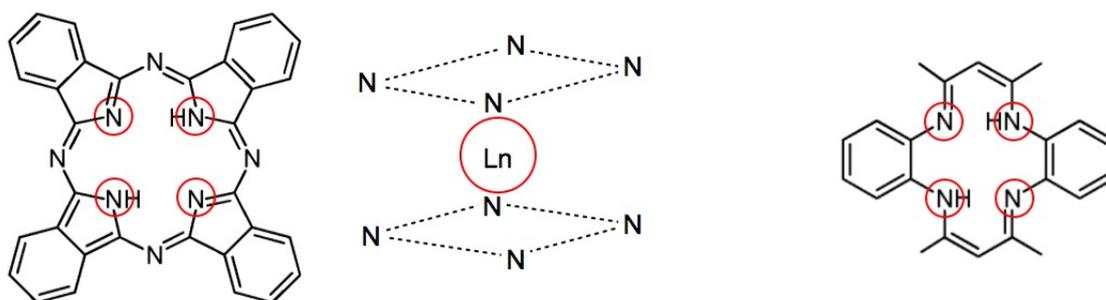


FIGURE 1.13 – Représentation de la structure chimique du ligand phtalocyanine (à gauche) et de son mode de coordination à un ion lanthanide trivalent (au milieu), ainsi que du ligand TMTAA (à droite).

Suite au travail de Ishikawa [49, 50, 51, 52, 53], de nombreux complexes de lanthanide à base de ligands phtalocyanine plus ou moins substitués ont vu le jour [54, 55, 56, 57, 58], principalement avec les ions terbium(III) et dysprosium(III), mais également, pour de rares spécimens, avec des ions holmium(III) et ytterbium(III). Ces complexes possèdent généralement des barrières d'énergie pour le renversement du moment magnétique relativement élevées, allant d'environ 300 K à plus de 900 K. C'est d'ailleurs un complexe de ce type qui détient à l'heure actuelle le record de la plus grande barrière mesurée avec 930 K [56]. Pour finir, de par leur grande rigidité structurale et leur stabilité chimique, les complexes à base de ligands phtalocyanine sont parmi les premiers à avoir été étudiés sur surface [59].

Outre les ligands dérivés de la phtalocyanine, il existe d'autres exemples de ligands cycliques, tels que le ligand TMTAA [55] (Fig. 1.13), le ligand DOTA<sup>4-</sup> [60, 61, 62] ou encore les ligands de type pentamethylcyclopentadiene (Cp<sup>\*-</sup>) [63, 64, 65, 66, 67] et cyclooctatetraene (COT<sup>2-</sup>) [68, 69, 70].

Le ligand TMTAA<sup>2-</sup> [55] correspond au di-anion du 6,8,15,17-tetraméthyl-dibenzotetraaza[14]annulène et possède une structure très proche de la phtalocyanine (Fig. 1.13). Il conduit d'ailleurs également à un environnement N<sub>8</sub> autour de l'ion lanthanide trivalent, mais avec cette fois une géométrie cubique. Cette géométrie est rendue possible par la souplesse du ligand TMTAA<sup>2-</sup>. Les seules molécules aimants avec ces ligands ont été rapportées par Schelter *et al* [55].

Le ligand DOTA correspond lui à la forme tétra-anionique de l'acide 1,4,7,10 tétraazacyclododecane-1,4,7,10-tétraacétique. Sa première utilisation avec des ions lanthanide trivalents dans le cadre du magnétisme moléculaire a été rapportée par Sessoli *et al* [62]. Dans ces complexes, l'ion lanthanide trivalent est en quelque sorte encapsulé par le ligand DOTA et possède un environnement N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> avec les 4 atomes d'azote et 4 des 5 atomes d'oxygène provenant du ligand DOTA. Le 5<sup>e</sup> oxygène est quant à lui apporté par une molécule d'eau, en position apicale de l'ion lanthanide trivalent (Fig. 1.14). L'environnement possède donc une symétrie D<sub>4d</sub> caractérisée par un polyèdre en forme d'antiprisme à base carrée avec une face carrée coiffée. Le dérivé dysprosium est la première molécule aimant pour

laquelle l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique a pu être déterminée expérimentalement, par mesures de SQUID sur monocristal orienté [61]. Cet axe est trouvé dans le plan du ligand DOTA (Fig. 1.14). Le dérivé dysprosium est également l'une des premières molécules aimants monométalliques à avoir été caractérisée aussi bien expérimentalement que théoriquement, le calcul ayant d'ailleurs permis de mettre en évidence la rotation de l'axe facile d'anisotropie dans le plan du ligand DOTA entre deux directions privilégiées avec la rotation de la molécule d'eau apicale autour de l'axe Dy-O<sub>H<sub>2</sub>O</sub>.

La première utilisation des ligands Cp\*<sup>-</sup> et COT<sup>2-</sup> date du début des années 2010, avec le dérivé Cp\*ErCOT proposé par Jiang *et al.* [65]. Dans ce complexe, l'ion erbium(III) est pris en sandwich entre les deux ligands qui sont parallèles. Ce complexe est le premier ne possédant pas une maille triclinique pour lequel il a été possible de déterminer expérimentalement l'orientation de l'axe facile de l'anisotropie magnétique ainsi que les composantes du tenseur associé [67, 64]. Cet axe s'oriente perpendiculairement aux deux ligands. Ce complexe a également été étendu aux dérivés terbium, dysprosium et holmium. A la même période, Murugesu *et al.* [70, 71] présentent un complexe où l'ion lanthanide trivalent est cette fois pris en sandwich entre deux ligands COT<sup>2-</sup> (Fig. 1.14). Pour le dérivé erbium de cette série, Long *et al.* [68] ont mis en évidence l'existence d'une hystérèse ouverte jusqu'à environ 10K.

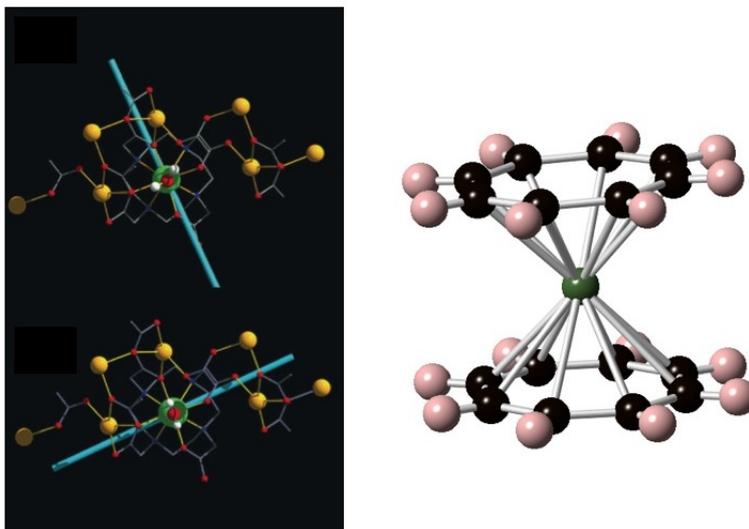


FIGURE 1.14 – Représentation du complexe [Dy(DOTA)·H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup> avec les deux orientations possibles de l'axe facile associé à l'anisotropie magnétique (à gauche) et du complexe ErCOT<sub>2</sub><sup>-</sup> (à droite). Pour le complexe [Dy(DOTA)·H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>, les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'azote, en bleu, les atomes d'oxygène, en rouge, les atomes de sodium, en orange, les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau, en blanc - les autres ne sont pas représentés -, et l'atome de dysprosium, en vert. Pour le complexe ErCOT<sub>2</sub><sup>-</sup>, les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène, en rose pâle, et l'atome d'erbium, en vert. La représentation du complexe [Dy(DOTA)·H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup> est tirée de la référence [61].

## Les ligands $\beta$ -dikétonates

Après les ligands cycliques, les ligands  $\beta$ -dikétonates sont certainement les plus utilisés pour la préparation de molécules aimants à base d'ions lanthanide trivalents. Parmi ces ligands, on peut notamment citer les ligands  $\text{acac}^-$  (acetylacetonate),  $\text{hfac}^-$  (hexafluoroacetylacetonate) ou encore  $\text{tta}^-$  (thenoyltrifluoroacetonate) (Fig. 1.15). Ces ligands sont obtenus par déprotonation d'un groupement dicarbonyl. Ils possèdent donc une charge négative. Trois ligands  $\beta$ -dikétonates sont généralement présents avec les ions lanthanide trivalents permettant une compensation complète de leur charge (Fig. 1.15).

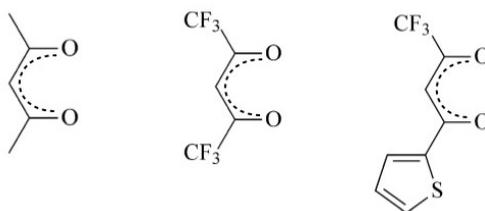


FIGURE 1.15 – Exemples de ligands  $\beta$ -dikétonates, avec, de gauche à droite,  $\text{acac}^-$ ,  $\text{hfac}^-$  et  $\text{tta}^-$ .

Dans la majorité des cas, la première sphère de coordination est complétée (coordinnance 8) par un ligand bidentate neutre de type bipyridine (Fig. 1.16), [72, 73, 74, 75] ou par deux ligands monodentes de type nitronyl nitroxyde (voir chapitre 10 pour plus de détails). L'ion lanthanide trivalent possède alors, quasi-systématiquement, un environnement de symétrie  $D_{4d}$  (antiprisme à base carrée). Dans ce contexte, l'ion lanthanide trivalent le plus utilisé est l'ion dysprosium(III), [76, 77, 78, 79] puisque dans un tel environnement il est assuré de conduire à une anisotropie fortement axiale.

Ces complexes à base de ligands  $\beta$ -dikétonates sont pour l'instant les seuls utilisés pour la préparation de molécules aimants multifonctionnelles, avec le fonctionalisation du ligand bidentate. Dans ce contexte, Pointillart *et al.* [80] ont montré que l'utilisation d'un groupement de type tétrathiafulvalène permet d'apporter des propriétés de luminescence, de conductivité électronique et/ou d'oxydo-réduction, en plus des propriétés magnétiques.

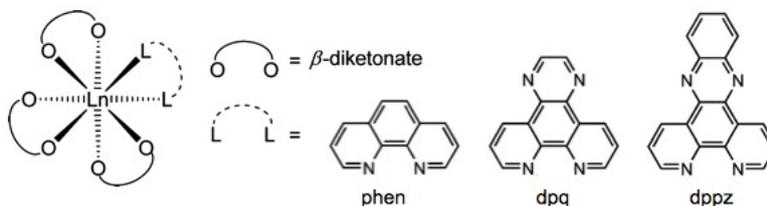


FIGURE 1.16 – Exemples de ligands de type bipyridine, avec leur mode de coordination aux ions lanthanide trivalents. De gauche à droite, le ligand 1,10-phenanthroline, le ligand dipyrido[3,2-d:2',3'-f]-quinoxaline et le ligand dipyrido[3,2-d:2',3'-f]phenazine. Représentation tirée de la référence [75].

Enfin, dans les molécules aimants à base de ligands  $\beta$ -dikétonates, il a été montré à plusieurs reprises que le remplacement des ligands  $\text{hfac}^-$  par des ligands  $\text{tta}^-$ , permet d'améliorer les propriétés de relaxation de la molécule aimant, notamment avec l'augmentation de la barrière énergétique [78, 76].

## Autres familles de ligands

En plus des ligands cycliques et  $\beta$ -dikétonates, il existe d'autres ligands pour lesquels un comportement de molécule aimant, ou au moins une relaxation lente du moment magnétique, ont pu être observés pour des complexes monométalliques de lanthanide.

On peut notamment citer les ligands de type trensal [85, 86], pyrazolyl- et imidazolyl-borate [87, 88], murexide [89] ou  $[N(SiMe_3)_2]$  [90] qui conduisent à des complexes avec une symétrie d'ordre 3 pour des coordinences 3, 6, 7 et 9 et des environnements  $N_3$ ,  $N_6$ ,  $N_4O_3$ ,  $N_3O_6$  et  $N_9$  (Fig. 1.17). Ces complexes ont la particularité de conduire aussi bien à une anisotropie axiale que planaire, mais tous ne possèdent pas un comportement de molécule aimant.

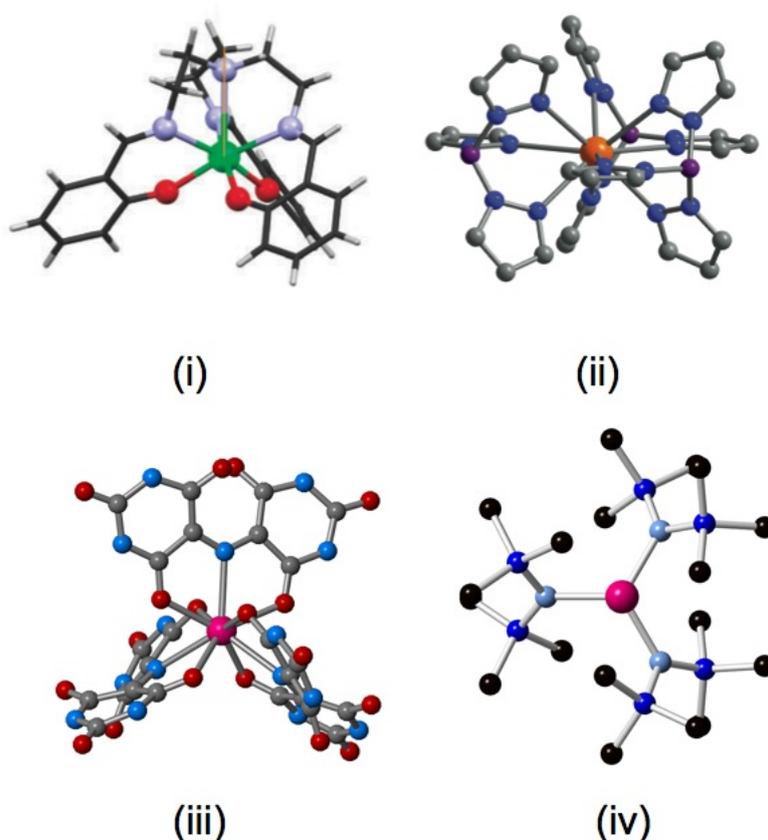


FIGURE 1.17 – Représentation de la structure chimique (i) du complexe  $Ln(\text{Trensal})$  avec  $Ln = Tb$ ,  $Dy$  et  $Er$  (les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'azote, en bleu pâle, les atomes d'oxygène, en rouge et le lanthanide, en vert ; les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés) ; (ii) du complexe  $NdTp_3$  avec  $Tp = \text{trispyrazolylborate}$  (les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'azote, en bleu pâle, les atomes de bore, en violet et l'atome de néodyms, en orange ; les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés) ; (iii) du complexe  $Ln(\text{Murex})_3$  avec  $Ln = Dy$  et  $Yb$  (les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'azote, en bleu, les atomes d'oxygène, en rouge et le lanthanide, en rose ; les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés) ; et (iv) du complexe  $Dy[N(SiMe_3)_2]_3$  avec  $Ln = Dy$  et  $Er$  (les atomes de carbone sont représentés en noir, les atomes d'azote, en bleu clair, les atomes de silicium, en bleu foncé et le lanthanide, en rose ; les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés)

Citons également les ligands polyoxométalates (POM) introduits par Coronado *et al.* [81, 82, 83,

84] à la fin des années 2000, avec le complexe  $[\text{ErW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$  (Fig. 1.18). Ces ligands génèrent un environnement  $\text{O}_8$  autour de l'ion lanthanide trivalent avec une symétrie  $D_{4d}$  (antiprisme à base carrée) quasi-idéale. [81, 82] Ces ligands offrent des perspectives intéressantes en terme d'applications, surtout dans le domaine de la spintronique et des ordinateurs quantiques, où ce complexe pourrait être utilisé comme bit ou porte logique quantique [83].

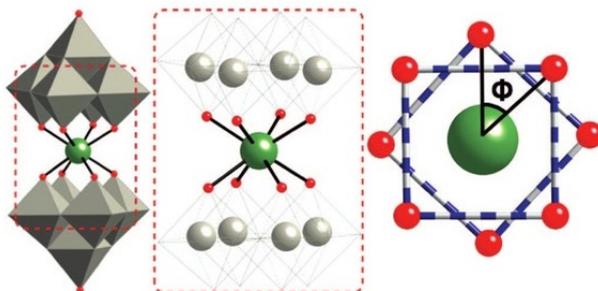


FIGURE 1.18 – Représentation de la structure chimique du complexe  $[\text{ErW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$  et du polyèdre de première coordination associé. Les atomes d'oxygène sont représentés en rouge, les atomes de tungstène, en gris, et l'atome d'erbium en vert. Figure tirée de la référence [81]

Enfin, il existe toute une gamme de ligands de taille relativement imposante et pouvant se coordonner aux ions lanthanide trivalents jusqu'à 6 fois. Ces ligands sont souvent accompagnés de ligands  $\text{NO}_3^-$ , conduisant ainsi à des coordinences élevées, et à des environnements composés d'atomes d'azote et d'oxygène (Fig. 1.19). Pour ces complexes, la symétrie de l'environnement dépend de la flexibilité du ligand, qui elle-même dépend de son degré de conjugaison.

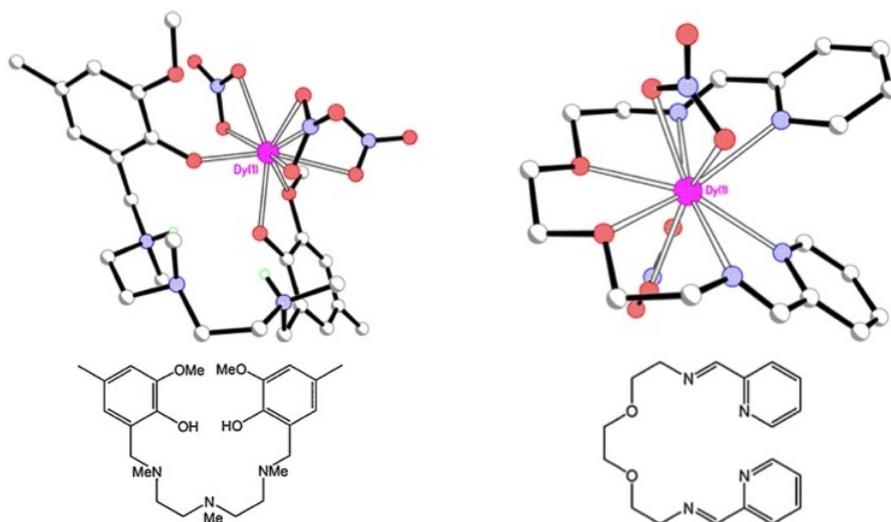


FIGURE 1.19 – Représentation de la structure chimique du complexe  $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)_3] \cdot 2\text{MeOH}$  (à gauche), avec  $\text{L} = \text{N},\text{N}',\text{N}''$ -triméthyl- $\text{N},\text{N}''$ -bis(2-hydroxy-3-méthoxy-5-méthylbenzyl) diéthylène triamine [91], et du complexe  $[\text{Dy}(\text{L})(\text{NO}_3)_2]$  (à droite) avec  $\text{L} = \text{N},\text{N}'$ -bis-pyridin-2-yl-méthylène-1,8-dia-mino-3,6-dioxaoctane. [92, 93] Les atomes de carbone sont représentés en blanc, les atomes d'azote, en bleu, les atomes d'oxygène, en rouge et les atomes de dysprosium en rose. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés par soucis de clarté. Représentation tirée de la référence [42].

## 1.3.2 Les complexes polymétalliques

### Des complexes bimétalliques aux nucléarités les plus élevées

Dans le cas des complexes bimétalliques, deux stratégies sont possibles avec les ions lanthanide trivalents : la première consiste à utiliser un ligand pontant pour relier les deux ions entre eux, et la seconde, à utiliser des ligands polydentes avec suffisamment de positions coordinentes pour pouvoir se lier aux deux ions.

Parmi les ligands pontants, on retrouve le ligand H<sub>2</sub>O, utilisé par Bernot *et al.* [96] pour relier entre elles les deux unités Dy(hfac)<sub>3</sub> du complexe [Dy(hfac)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O(4-styryl-pyridine)]<sub>2</sub> (Fig. 1.20). Dans le cas de ce complexe, les deux ions dysprosium(III) possèdent un environnement O<sub>8</sub> de symétrie D<sub>4d</sub> (anti-prisme à base carrée). On peut également citer le pont hydrure proposé par Venugopal *et al.* [97]. Dans ce cas, les deux ions dysprosium(III) possèdent un environnement N<sub>4</sub>H<sub>3</sub> où H correspond aux hydrures (Fig. 1.20).

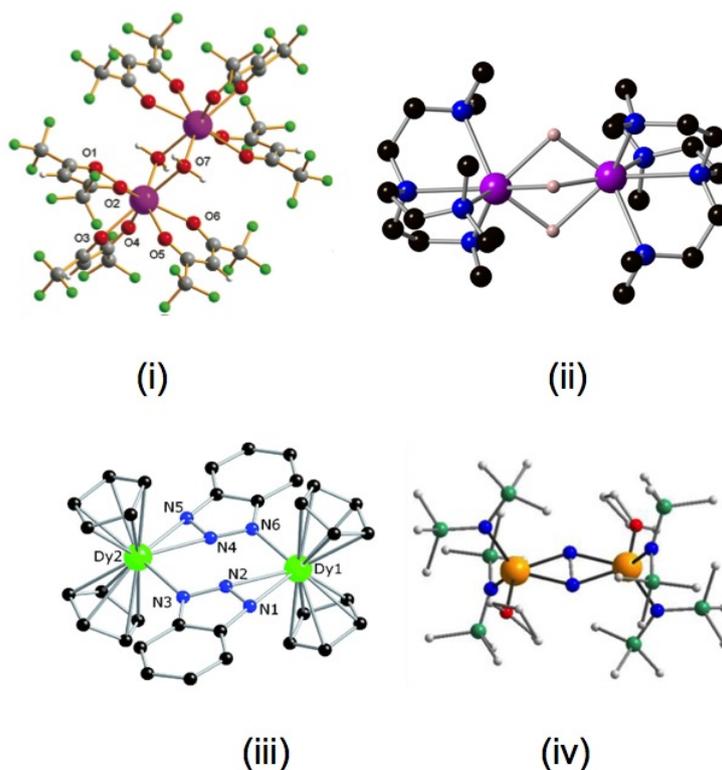


FIGURE 1.20 – Représentation de la structure chimique (i) du complexe [Dy(hfac)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>(4-styr)<sub>2</sub> (les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d’oxygène, en rouge, les atomes de fluor, en vert, les atomes d’hydrogène, en blanc et les atomes de dysprosium, en rose), (ii) du complexe [Ln(Me<sub>3</sub>trenCH<sub>2</sub>)(m-H)<sub>3</sub>Ln(Me<sub>6</sub>tren)] avec Ln = Gd et Dy (les atomes de carbone sont représentés en noir, les atomes d’azote, en bleu, les atomes d’hydrogène de l’hydrure, en rose pâle - les autres ne sont pas représentés - et les lanthanides, en rose foncé), (iii) du complexe [Cp<sub>2</sub><sup>\*</sup>Dy(μ-bta)<sub>2</sub>] (les atomes de carbone sont représentés en noir, les atomes d’azote, en bleu et les atomes de dysprosium, en vert ; les atomes d’hydrogène ne sont pas représentés) et (iv) du complexe [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>](THF)Ln<sub>2</sub>(μ-η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>-N<sub>2</sub>) avec Ln = Gd, Tb, Ho et Er les atomes de carbone sont représentés en vert, les atomes d’azote, en bleu, les atomes d’hydrogène, en blanc, les atomes d’oxygène, en rouge et les lanthanides, en orange). Représentations tirées respectivement des références [96, 97, 98, 100].

Dans les complexes rapportés par Layfield *et al.* [98] ce sont cette fois deux unités DyCp\*<sub>2</sub> qui sont reliées entre eux par des ponts de type  $\mu$ -BTA où BTAH = 1H-1,2,3-benzotriazole,  $\mu$ -N(H)pmMe<sub>2</sub> avec NH<sub>2</sub>pmMe<sub>2</sub> = 2-amino-4,6-diméthylpyrimidine. Enfin, le ligand pontant le plus ‘célèbre’ est certainement le ligand radical N<sub>2</sub><sup>3-</sup> [99, 100] (Fig. 1.20), qui pour le dérivé terbium du complexe [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>(THF)Ln<sub>2</sub>( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -N<sub>2</sub>) a conduit à la molécule aimant à base d’ions lanthanide trivalents possédant à ce jour la température de fonctionnement la plus importante (14 K), et pour le dérivé gadolinium, à la molécule aimant avec la constante de couplage gadolinium-radical la plus importante jamais rapportée (-27 cm<sup>-1</sup>).

Pour ce qui est de l’obtention de molécules aimants bimétalliques à base d’ions lanthanide trivalents par l’utilisation de ligands polydentes, [101, 102, 103, 104, 105, 106] les ligands les plus utilisés sont de type ortho-vaniline, base de Schiff ou encore hydrazone (Fig. 1.21). Les complexes ainsi obtenus sont relativement planaires et font souvent intervenir un ligand NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en position apicale des ions lanthanide trivalents. Tout comme pour les ligands polydentes considérés dans le cas des complexes monométalliques, la symétrie de l’environnement des ions lanthanide trivalents est fortement dépendante de la rigidité des ligands et donc de leur conjugaison. Le plus souvent, des symétries D<sub>4d</sub> (antiprisme à base carrée) et D<sub>2d</sub> (antiprisme à base carrée coiffée) sont cependant obtenues. Enfin, pour de tels complexes, l’environnement des ions lanthanide trivalents contient principalement des atomes d’oxygène et d’azote, avec des coordinences 7 à 9. La figure 1.22 montre un exemple de complexe de ce genre.

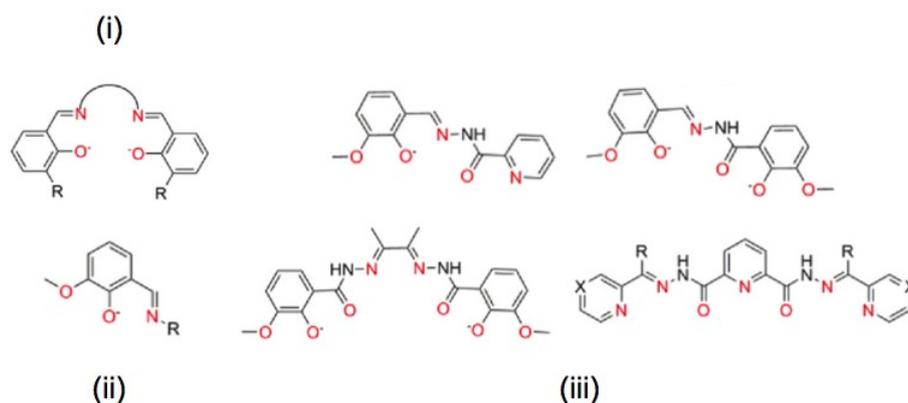


FIGURE 1.21 – Représentation de la structure chimique (i) de l’o-vaniline, (ii) d’une base de Schiff et (iii) de ligands hydrazone.

Sur la base de la même stratégie, qui consiste à utiliser des ligands polydentes, il est possible également de préparer des complexes de nucléarité supérieure à 2 [112, 113, 114, 115, 116]. Cette stratégie a notamment été utilisée par Powell *et al.* [108] en 2006 pour la préparation du complexe toroïdal [Dy<sub>3</sub>( $\mu_3$ -OH)<sub>2</sub>L<sub>3</sub>Cl(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]Cl<sub>3</sub> où L est un ligand o-vaniline (Fig. 1.22). Ce complexe possède la particularité d’avoir un état fondamental non-magnétique du fait de l’arrangement toroïdal des moments magnétiques de chaque ion dysprosium(III) dans le plan du triangle dessiné par les ions dysprosium(III). Ce fait surprenant a été mis en évidence quasiment simultanément par Chibotaru *et al.* [117, 118] et Luzon *et al.* [119] par le biais d’études *ab initio*. Le complexe [Dy<sub>5</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>13</sub>] de Blagg *et al.* [110, 111] (Fig. 1.22) fait également partie de cette famille de complexes polynucléaires,

avec une relaxation lente du moment magnétique observée jusqu'à 40K.

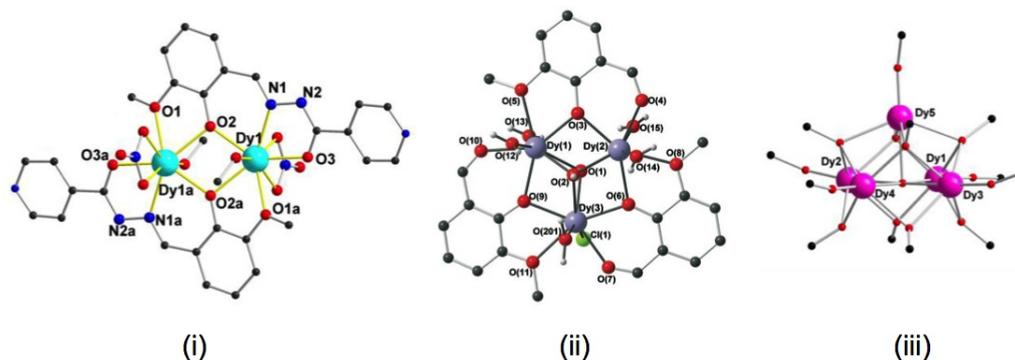


FIGURE 1.22 – Représentation de la structure chimique (i) du complexe bimétallique  $[\text{Dy}_2(\text{hmi})_2(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$  avec hmi, une version déprotonée de la (2-hydroxy-3-méthoxyphényl)méthylène(isonicotino)hydrazine [107], (ii) du complexe toroïdal  $[\text{Dy}_3(\mu_3\text{-OH})_2\text{L}_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}_3]$  avec L, le ligand o-vaniline, [108, 109] et (iii) du complexe  $[\text{Dy}_5\text{O}(\text{O}^{iPr})_{13}]$ . [110, 111] Représentations tirées de la référence [41]. Les atomes de carbone sont représentés en noir ou en gris, les atomes d'oxygène, en rouge, les atomes d'azote, en bleu, les atomes d'hydrogène (s'ils sont représentés), en blanc, les atomes de chlore, en vert, et les atomes de dysprosium (de gauche à droite) en orange, violet et rose fushia.

Toujours dans un contexte de nucléarité élevée, la figure 1.23 montre quelques exemples de complexes de dysprosium plus exotiques.

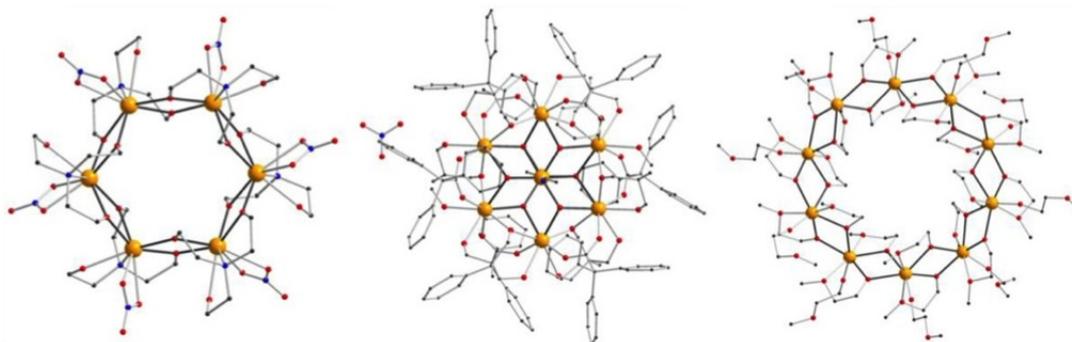


FIGURE 1.23 – Représentation de la structure chimique de complexes de lanthanide de nucléarité élevée, avec, de gauche à droite, le complexe  $[\text{Dy}_6(\text{teaH})_6(\text{NO}_3)_6] \cdot 8\text{MeOH}$ , avec 6 ions dysprosium(III) [120], le complexe  $[\text{Dy}_7(\text{OH})_6(\text{thmeH}_2)_5(\text{thmeH})(\text{tpa})_6(\text{MeCN})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2$ , avec 7 ions dysprosium(III) [121] et le complexe  $[\text{Dy}_{10}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_{30}]$ , avec 10 ions dysprosium(III) [122]. Les sphères noires correspondent aux atomes de carbone, les sphères bleues, aux atomes d'azote, les sphères rouges aux atomes d'oxygène et les sphères jaunes, aux atomes de dysprosium. Représentation tirée de la référence [41].

Egalement, en plus de pouvoir conduire à des complexes de nucléarité toujours plus élevée, la stratégie des ligands polydents a permis la préparation de complexes mixtes 4f/3d. Le premier de ce type a été rapporté indépendamment par Feltham *et al.* [123, 124] et Yamashita *et al.* [125] en 2011. Ce complexe est constitué d'un centre dysprosium(III) et de trois centres zinc(II) (Fig. 1.24).

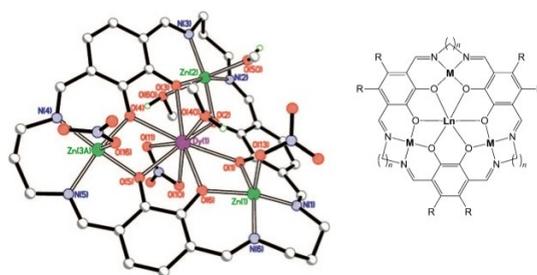


FIGURE 1.24 – Représentation de la structure chimique du complexe  $[\text{Zn}_3\text{Dy}(\text{L}^{\text{Pr}})(\text{NO}_3)_3\text{C}(\text{MeOH})_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}(6\text{H}_2\text{O})$  proposé indépendamment par Feltham et Yamashita en 2011. La nature des atomes est donnée par la représentation à droite. Représentation tirée de la référence [42]

Les couples rencontrés sont de type :  $\text{M}_X^{\text{II/III}}\text{Ln}_Y^{\text{III}}$  avec  $\text{M} = \text{Cr}$  [126],  $\text{Mn}$  [127],  $\text{Fe}$  [128],  $\text{Co}$  [129],  $\text{Ni}$  [130],  $\text{Cu}$  [131] et  $\text{Zn}$  [132], et  $X$  et  $Y$  variant typiquement entre 1 et 4 mais pouvant aller bien au-delà. Des complexes polymétalliques 4f/5d et 4f/4d existent également mais restent anecdotiques avec de très rares spécimens, faisant notamment intervenir le ruthénium [94], le cadmium et le rhénium [95].

### Les chaînes

Dans un contexte un peu différent, il est également possible d'obtenir des complexes polymétalliques sous forme de chaînes [133, 134, 135] dont chaque maillon élémentaire contient un ion lanthanide trivalent. Dans ces chaînes, l'ion lanthanide trivalent possède un environnement de géométrie et de composition chimique très variables, dépendant fortement des ligands utilisés. Par exemple, les chaînes représentées sur la figure ?? possèdent toutes des ions dysprosium(III) dans un environnement  $\text{O}_8$  avec des symétries très variables allant de  $\text{D}_{4d}$  à  $\text{C}_{2v}$  en passant par  $\text{D}_{2d}$ .

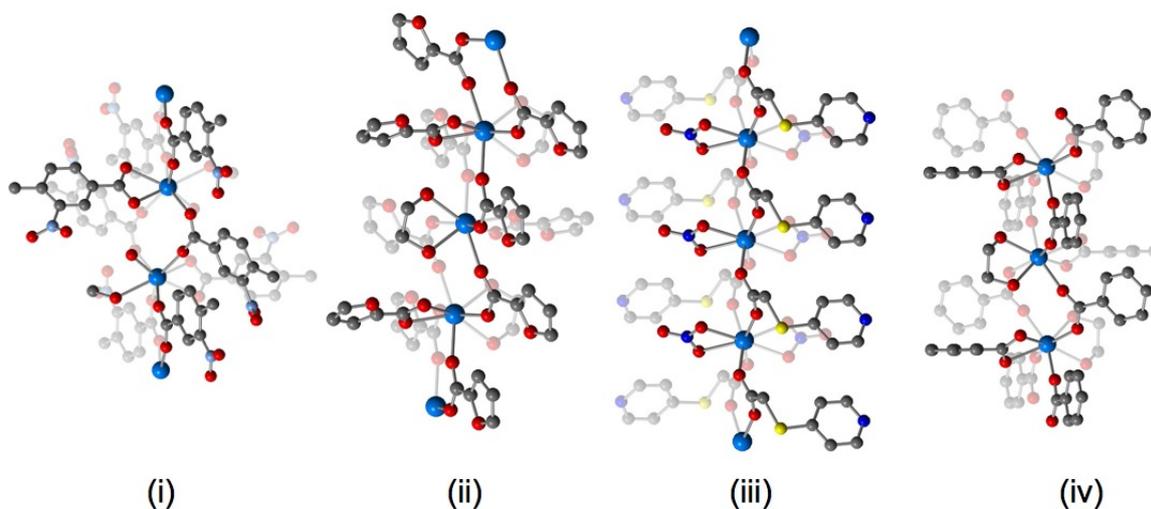


Figure 1.25 - Représentation de la structure chimique de quelques chaînes, avec (i) le complexe  $[\text{Dy}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})]_\infty$  rapporté par Zhang *et al.* [136] où  $\text{L}$  est un ligand dérivé de l'acide benzoïque, (ii) le complexe  $[\text{Dy}(\text{L})_3(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})]_\infty$  rapporté par Wang *et al.* [137] où  $\text{L}$  est un ligand dérivé de l'anion furoate, (iii) le complexe  $[\text{Dy}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2\text{NO}_3]_\infty$  rapporté par Cheng *et al.* [138] où

L est un ligand dérivé de l'acide acétique et enfin, (iv) le complexe  $[\text{Dy}(\text{PhCOO})_3(\text{L})]_\infty$  rapporté par Bernot *et al.* [139] où L est un ligand dérivé de l'éthylène glycol. Les sphères grises correspondent aux atomes de carbone, les sphères bleue foncées, aux atomes d'azote, les sphères rouges, aux atomes d'oxygène, les sphères jaunes, aux atomes de soufre et les sphères bleues claires, aux atomes de dysprosium. Les atomes d'hydrogène sont omis par soucis de clarté.

En terme de magnétisme, ces chaînes sont caractérisées par deux types de comportements : soit elles ne sont des chaînes que du point de vue structural et peuvent être vues comme un ensemble de molécules aimants mises bout à bout et n'interagissant pas entre elles ; soit, elles possèdent un comportement magnétique propre. On parle alors de chaînes aimants, ou single chain magnets (SCM) en anglais. Dans ce cas, les différents chaînons élémentaires sont reliés via des interactions de couplage qui sont à l'origine de la relaxation des moments magnétiques le long de la chaîne. Les chaînes magnétiques les plus célèbres sont certainement celles construites à partir des ligands nitronyl-nitroxyde (voir chapitre 10 pour plus de détails).

## Annexes

### Moments angulaires orbital et de spin

Les moments angulaires orbital, de spin et total,  $\vec{L}$ ,  $\vec{S}$  et  $\vec{J}$  sont définis tels que :

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}(i) \quad (1.35)$$

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}(i) \quad (1.36)$$

et

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (1.37)$$

avec  $\vec{l}(i)$  et  $\vec{s}(i)$ , respectivement les moments angulaires orbital et de spin de l'électron  $i$ , eux-même associés aux nombres quantiques  $l$  et  $s$ .

$\vec{L}$ ,  $\vec{S}$  et  $\vec{J}$  sont en fait des vecteurs opérateurs possédant chacun trois composantes, suivant X, Y et Z, qui sont valeurs propres des opérateurs scalaires respectivement de  $\hat{L}_X$ ,  $\hat{L}_Y$  et  $\hat{L}_Z$ ;  $\hat{S}_X$ ,  $\hat{S}_Y$  et  $\hat{S}_Z$ ; et  $\hat{J}_X$ ,  $\hat{J}_Y$  et  $\hat{J}_Z$ . De par le principe d'incertitude de la mécanique quantique, il n'est pas possible de déterminer simultanément les valeurs propres de ces trois opérateurs. Pour contourner ce problème, les opérateurs  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{S}^2$  et  $\hat{J}^2$  sont introduits. Leurs valeurs propres respectives correspondent à la somme des carrés des valeurs propres des opérateurs  $\hat{L}_X$ ,  $\hat{L}_Y$  et  $\hat{L}_Z$ ;  $\hat{S}_X$ ,  $\hat{S}_Y$  et  $\hat{S}_Z$ ; et  $\hat{J}_X$ ,  $\hat{J}_Y$  et  $\hat{J}_Z$ , respectivement.  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{S}^2$  et  $\hat{J}^2$  commutent avec uniquement avec  $\hat{L}_Z$ ,  $\hat{S}_Z$  et  $\hat{J}_Z$ .

Les valeurs propres de ces opérateurs sont telles que :

$$\hat{L}^2|L, M_L\rangle = L(L+1)|L, M_L\rangle \quad (1.38)$$

$$\hat{L}_Z|L, M_L\rangle = M_L|L, M_L\rangle \quad (1.39)$$

$$\hat{S}^2|S, M_S\rangle = S(S+1)|S, M_S\rangle \quad (1.40)$$

$$\hat{S}_Z|S, M_S\rangle = M_S|S, M_S\rangle \quad (1.41)$$

et

$$\hat{J}^2|J, M_J\rangle = J(J+1)|J, M_J\rangle \quad (1.42)$$

$$\hat{J}_Z|J, M_J\rangle = M_J|J, M_J\rangle \quad (1.43)$$

avec  $L$ ,  $S$  et  $J$ , les nombres quantiques définis tels que :

$$L = \sum_i m_l(i) \quad (1.44)$$

$$S = \sum_i m_s(i) \quad (1.45)$$

où  $m_l(i)$  et  $m_s(i)$  correspondent respectivement aux composantes scalaires des opérateurs  $\vec{l}(i)$  et  $\vec{s}(i)$  suivant l'axe de quantification Z, telles que  $m_l = l, (l-1), \dots -l$  et  $m_s = s, (s-1), \dots -s$  ;

$$J = |L + S|, |L + S| - 1, \dots |L - S| \quad (1.46)$$

et

$$M_J = J, J - 1, \dots -J \quad (1.47)$$

Pour la couche 4f des ions lanthanide trivalents,  $l = 3$  et  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$  ou  $\pm 3$ . Pour l'électron,  $s = 1/2$  et  $m_s = \pm 1/2$ .

Ces moments angulaires peuvent conduire à l'apparition de moments magnétiques tels que :

$$\vec{\mu}_S = -g_e \mu_\beta \vec{S} \quad (1.48)$$

$$\vec{\mu}_L = -\mu_\beta \vec{L} \quad (1.49)$$

$$\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_S + \vec{\mu}_L = -\mu_\beta (\vec{L} + g_e \vec{S}) = -\mathbf{g} \mu_\beta \vec{J} \quad (1.50)$$

avec  $\mu_\beta$ ,  $g_e$  et  $\mathbf{g}$ , respectivement, le magnéton de Bohr, le facteur de Landé pour le spin électronique et le tenseur de Landé de l'atome (ordre 2).

## Opérateurs de Stevens

Les opérateurs de Stevens correspondent aux opérateurs  $\hat{O}_k^q$  de l'hamiltonien de champ cristallin (1.51). Il permet de décrire l'éclatement énergétique des multiplets  $^{2S+1}L_J$  sous l'effet du champ cristallin. Comme ces multiplets sont relativement isolés les uns des autres, il est possible d'écrire cet hamiltonien dans la base des états propres  $|J, M_J\rangle$ . L'expression de ces opérateurs dans la base de ces états est notamment donnée par Hutchings.

$$\hat{H}_{CF} = \sum_k \sum_{q=-k}^{q=k} B_k^q \hat{O}_k^q \quad (1.51)$$

Pour les ions lanthanide trivalents, en raison de l'amplitude du moment angulaire  $\vec{J}$  associé aux électrons 4f, il est nécessaire de pousser le développement de cet hamiltonien à l'ordre 6 ( $k = 0, 2, 4, 6$ ), conduisant ainsi à un total de 27 paramètres pour caractériser la forme et l'intensité du champ cristallin. En fonction de la symétrie du complexe étudié (ou, en première approximation, de la première sphère de coordination autour de l'ion lanthanide trivalent considéré), un certain nombre de ces paramètres peut se simplifier.

## Règles de Hund

Les règles de Hund permettent de déterminer le niveau spectroscopique  $^{2S+1}L_J$  associé au multiplet fondamental (i.e. de plus basse énergie) pour un ion dans une configuration électronique donnée. Elles sont au nombre de trois :

- (i) Le terme de plus basse énergie est celui pour lequel le moment angulaire de spin  $\vec{S}$  est maximal.
- (ii) Pour un moment angulaire de spin  $\vec{S}$  donné, le terme spectroscopique  $^{2S+1}L$  de plus basse énergie est celui pour lequel le moment angulaire orbital  $\vec{L}$  est maximal.
- (iii) Pour un terme spectroscopique  $^{2S+1}L$  donné et pour un atome ayant sa couche de valence à moitié pleine ou moins, le niveau  $^{2S+1}L_J$  de plus basse énergie est celui pour lequel le moment angulaire total  $\vec{J}$  est minimal. Pour un atome ayant sa couche de valence plus qu'à moitié pleine, le niveau  $^{2S+1}L_J$  de plus basse énergie est celui pour lequel le moment angulaire total  $\vec{J}$  est maximal.

## Bibliographie

- [1] Kahn, O., *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, 1993.
- [2] Sessoli, R., Gatteschi, D., Caneschi, A., and Novak, M. A., *Nature* **365** (1993) 141.
- [3] Rinehart, J. D. and Long, J. R., *Chem. Sci.* **2** (2011) 2078.
- [4] Guo, Y.-N., Xu, G.-F., Guo, Y., and Tang, J., *Dalton Trans.* **40** (2011) 9953.
- [5] Zhang, P., Zhang, L., Xue, S.-F., Lin, S.-Y., and Tang, J., *Chin. Sci. Bull.* **57** (2012) 2517.
- [6] Gatteschi, D., Sessoli, R., and Villain, J., *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, 2011.
- [7] Gatteschi, D. and Sessoli, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 268.
- [8] Gomez-Coca, S., Cremades, E., Aliaga-Alcade, N., and Ruiz, E., *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 7010.
- [9] Ruiz, E. et al., *Chem. Commun.* (2008) 52.
- [10] Neese, F. and Pantazis, D. A., *Faraday Discuss.* **148** (2011) 229.
- [11] Waldmann, O., *Inorg. Chem.* **46** (2007) 10035.
- [12] Ishikawa, N., Sugita, M., Ishikawa, T., y. Koshihara, S., and Kaizu, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 8694.
- [13] Eliseeva, S. V. and Bünzli, J.-C. G., *New J. Chem.* **35** (2011) 1165.
- [14] Bünzli, J.-C. G. and Eliseeva, S. V., *Chem. Sci.* **4** (2013) 1939.
- [15] D'Aleo, A., Pointillart, F., Ouahab, L., Andraud, C., and Maury, O., *Coord. Chem. Rev.* **256** (2012) 1604.
- [16] Tanner, P. A., *Chem. Soc. Rev.* **45** (2013) 5090.
- [17] Haquin, V. et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) 3464.
- [18] Binnemans, K., Van Deun, R., Görller-Walrand, C., and Adam, J. L., *J. Non-Crystal. Solids* **238** (1998) 11.
- [19] Reddy, M. L. P., Divya, V., and Pavithran, R., *Dalton Trans.* **42** (2013) 15249.
- [20] D'Aleo, A. et al., *Chem. Phys. Chem.* **8** (2007) 2125.
- [21] Carr, R., Evans, N. H., and Parker, D., *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 7673.
- [22] Yang, D. et al., *Chem. Soc. Rev.* **44** (2015) 1416.
- [23] Shannon, R. D., *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751.
- [24] Morss, L. R., *Chem. Rev.* **76** (1976) 827.
- [25] Dieke, G. H., *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*, Interscience Publishers New York, 1968.
- [26] Hanninen, P. and Harma, H., *Lanthanide Luminescence : Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, Springer, 2011.
- [27] Sorace, L., Benelli, C., and Gatteschi, D., *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3092.

- [28] Luzon, J. and Sessoli, R., Dalton Trans. **41** (2012) 13556.
- [29] Shuvaev, S. et al., Dalton Trans. **43** (2014) 3121.
- [30] D'Aleo, A., Picot, A., Baldeck, P. L., Andraud, C., and Maury, O., Inorg. Chem. **47** (2008) 10269.
- [31] Bruno, S. M. et al., Inorg. Chem. **48** (2009) 4882.
- [32] Carr, R. et al., Dalton Trans. **41** (2012) 13154.
- [33] Butler, S. J., McMahon, B. K., Pal, R., Parker, D., and Watson, J. W., Chem. Eur. J. **19** (2013) 9511.
- [34] Biju, S. et al., Inorg. Chem. **52** (2013) 8750.
- [35] Sun, W.-B. et al., Dalton Trans. **42** (2013) 13397.
- [36] Reinhard, C. and Güdel, U., Inorg. Chem. **41** (2002) 1048.
- [37] D'Aleo, A. et al., Inorg. Chem. **47** (2008) 10258.
- [38] Yan, P.-F., Chen, S., Zhang, J.-W., and Li, G.-M., Cryst. Eng. Comm. **13** (2011) 36.
- [39] Zou, X. et al., Dalton Trans. **42** (2013) 13190.
- [40] Sessoli, R. and Powell, A. K., Coord. Chem. Rev. **253** (2009) 2328.
- [41] Zhang, P., Guo, Y.-N., and Tang, J., Coord. Chem. Rev. **257** (2013) 1728.
- [42] Feltham, H. L. C. and Brooker, S., Coord. Chem. Rev. **276** (2014) 1.
- [43] Woodruff, D. N., Winpenny, R. E. P., and Layfield, R. A., Chem. Rev. **113** (2013) 5110.
- [44] Layfield, R. A., Organometallics **33** (2014) 1084.
- [45] Alvarez, S. et al., Coord. Chem. Rev. **249** (2005) 1693.
- [46] Alvarez, S., Dalton Trans. (2005) 2209.
- [47] Ishikawa, N., J. Phys. Chem. A **107** (2003) 5831.
- [48] Ishikawa, N. et al., Inorg. Chem. **42** (2003) 2440.
- [49] Ishikawa, N. et al., Inorg. Chem. **43** (2004) 5498.
- [50] Ishikawa, N., Sugita, M., Ishikawa, T., y. Koshihara, S., and Kaizu, Y., J. Phys. Chem. A **108** (2004) 11265.
- [51] Ishikawa, N., Sugita, M., and Wernsdorfer, W., Inorg. Chem. **127** (2005) 3650.
- [52] Ishikawa, N., Sugita, M., and Wernsdorfer, W., Angew. Chem. Int. Ed. **44** (2005) 2931.
- [53] Ishikawa, N., Mizuno, Y., Takamatsu, S., Ishikawa, T., and y. Koshihara, S., Inorg. Chem. **47** (2008) 10217.
- [54] Takamatsu, S., Ishikawa, T., y. Koshihara, S., and Ishikawa, N., Inorg. Chem. **46** (2007) 7250.
- [55] Williams, U. J. et al., Chem. Commun. **48** (2012) 5593.
- [56] Ganivet, C. R. et al., Chem. Eur. J. **19** (2013) 1457.
- [57] Fukuda, T., Hata, K., and Ishikawa, N., J. Am. Chem. Soc. **134** (2012) 14698.
- [58] Fukuda, T., Shigeyoshi, N., Yamamura, T., and Ishikawa, N., Inorg. Chem. **53** (2014) 9080.

- [59] Malavolti, L. et al., *J. Mater. Chem. C* **1** (2013) 2935.
- [60] Boulon, M.-E. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 350.
- [61] Cucinotta, G. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 1606.
- [62] Car, P.-E. et al., *Chem. Commun.* **47** (2011) 3751.
- [63] Demir, S., Zadrozny, J. M., and Long, J. R., *Chem. Eur. J.* **20** (2014) 9524.
- [64] Perfetti, M. et al., *Chem. Eur. J.* **20** (2014) 14051.
- [65] Jiang, S.-D., Wang, B.-W., Sun, H.-L., Wang, Z.-M., and Gao, S., *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 4730.
- [66] Jiang, S.-D. et al., *Inorg. Chem.* **51** (2012) 3079.
- [67] Boulon, M.-E. et al., *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 13726.
- [68] Meihaus, K. R. and Long, J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 17952.
- [69] Le Roy, J. J., Korobkov, I., and Murugesu, M., *Chem. Commun.* **50** (2014) 1602.
- [70] Le Roy, J. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 3502.
- [71] Ungur, L., Le Roy, J. J., Korobkov, I., Murugesu, M., and Chibotaru, L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **17** (2014) 4413.
- [72] Jiang, S.-D., Wand, B.-W., Su, G., Wang, Z.-M., and Gao, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 7448.
- [73] Bi, Y. et al., *Chem. Eur. J.* **17** (2011) 12476.
- [74] Chen, G.-J. et al., *Chem. Eur. J.* **18** (2012) 2484.
- [75] Wang, Z.-G. et al., *Inorg. Chem. Commun.* **27** (2013) 127.
- [76] Cosquer, G., Pointillart, F., Gohlen, S., Cador, O., and Ouahab, L., *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 7895.
- [77] Chen, G.-J., Zhou, Y., Jin, G.-X., and Dong, Y.-B., *Dalton Trans.* **43** (2014) 16659.
- [78] da Cuhna, T. T. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 16332.
- [79] Tong, Y.-Z. et al., *Dalton Trans.* **44** (2015) 9020.
- [80] Pointillart, F. et al., *Inorg. Chem.* **54** (2015) 5384.
- [81] AlDamen, M. A., Clemente-Juan, J. M., Coronado, E., Martí-Gastaldo, C., and Gaita-Ariño, A., *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 8874.
- [82] AlDamen, M. A. et al., *Inorg. Chem.* **48** (2009) 3467.
- [83] Clemente-Juan, J. M., Coronado, E., and Gaita-Ariño, A., *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 7464.
- [84] Cardona-Serra, S. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 14982.
- [85] Lucaccini, E., Sorace, L., Perfetti, M., Costes, J.-P., and Sessoli, R., *Chem. Commun.* **50** (2014) 1648.
- [86] Perfetti, M., Lucaccini, E., Sorace, L., Costes, J. P., and Sessoli, R., *Inorg. Chem.* **54** (2015) 3090.
- [87] Rinehart, J. D. and Long, J. R., *Dalton Trans.* **41** (2012) 13572.

- [88] Meihaus, K. R. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 6056.
- [89] Yi, X. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **20** (2014) 1569.
- [90] Zhang, P. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 4484.
- [91] Ruiz, J. et al., *Chem. Commun.* **48** (2012) 7916.
- [92] Campbell, V. E. et al., *Inorg. Chem.* **52** (2013) 5194.
- [93] Campbell, V. E., Bolvin, H., Rivière, E., Wernsdorfer, W., and Mallah, T., *Inorg. Chem.* **53** (2014) 2598.
- [94] Langley, S. K. et al., *Chem. Commun.* **51** (2015) 2044.
- [95] Saber, M. R. and Dunbar, K. R., *Chem. Commun.* **50** (2014) 2177.
- [96] Yi, X. et al., *Dalton Trans.* **42** (2013) 6728.
- [97] Venugopal, A. et al., *Chem. Commun.* **49** (2013) 901.
- [98] Layfield, R. A. et al., *Chem. Eur. J.* **16** (2010) 4442.
- [99] Rinehart, J. D., Fang, M., Evans, W. J., and Long, J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 14236.
- [100] Rinehart, J. D., Fang, M., Evans, W. J., and Long, J. R., *Nat. Chem.* **3** (2011) 538.
- [101] Lin, P.-H., Bruchell, T. J., Clérac, R., and Murugesu, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 8848.
- [102] Habib, F. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 8830.
- [103] Habib, F. and Murugesu, M., *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 3278.
- [104] Long, J. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 5319.
- [105] Aguilá, D. et al., *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 5881.
- [106] Zhang, H., Lin, S.-Y., Xue, S., Wang, C., and Tang, J., *Dalton Trans.* **43** (2014) 6262.
- [107] Lin, P.-H. et al., *Chem. Commun.* **47** (2011) 10993.
- [108] Tang, J. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 1729.
- [109] Hewitt, I. J. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 6352.
- [110] Blagg, R. J., Muryn, C. A., McInnes, E. J. L., Tuna, F., and Winpenny, R. E. P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 6530.
- [111] Blagg, R. J. et al., *Nat. Commun.* **5** (2013) 673.
- [112] Lin, P.-H. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 9489.
- [113] Tian, H. et al., *Chem. Commun.* **48** (2012) 708.
- [114] Langley, S. K., Moubaraki, B., and Murray, K. S., *Inorg. Chem.* **51** (2012) 3947.
- [115] Ke, H. et al., *Dalton Trans.* **38** (2009) 10609.
- [116] Baniodeh, A., Magnani, N., Brase, S., Anson, C. E., and Powell, A. K., *Dalton Trans.* **44** (2015) 6343.
- [117] Chibotaru, L. F., Ungur, L., and Soncini, A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 4126.
- [118] Ungur, L., Van den Heuvel, W., and Chibotaru, L. F., *New J. Chem.* **33** (2009) 1224.

- [119] Luzon, J. et al., *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 247205.
- [120] Sharples, J. W., Zheng, Y.-Z., Tuna, F., McInnes, E. J. L., and Collison, D., *Chem. Commun.* **47** (2011) 7650.
- [121] Langley, S. K., Moubaraki, B., Forsyth, C. M., Gass, I. A., and Murray, K. S., *Dalton Trans.* **39** (2010) 4848.
- [122] Westin, L. G., Kritikos, M., and Caneschi, A., *Chem. Commun.* **8** (2003) 1012.
- [123] Feltham, H. L. C. et al., *Dalton Trans.* **40** (2011) 11425.
- [124] Feltham, H. L. C. et al., *Chem. Eur. J.* **17** (2011) 4362.
- [125] Yamashita, A. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 4016.
- [126] Langley, S. K. et al., *Chem. Sci.* **5** (2014) 3246.
- [127] Bhunia, A. et al., *Inorg. Chem.* **51** (2012) 9589.
- [128] Xiang, H. et al., *Chem. Commun.* **49** (2013) 7385.
- [129] Mondal, K. C. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **124** (2012) 7668.
- [130] Ahmed, N. et al., *Chem. Eur. J.* **20** (2014) 14235.
- [131] Feltham, H. L. C. et al., *Inorg. Chem.* **51** (2012) 10603.
- [132] Long, J. et al., *Chem. Commun.* **48** (2012) 9974.
- [133] Bartolome, E. et al., *Dalton Trans.* **42** (2013) 10153.
- [134] Bartolome, E. et al., *Dalton Trans.* **43** (2014) 10999.
- [135] Chen, Q. et al., *Chem. Commun.* **50** (2014) 10434.
- [136] Tian, J. et al., *Dalton Trans.* **42** (2013) 8504.
- [137] Wang, Y., Li, X.-L., Tian, T.-W., Song, Y., and You, X.-Z., *Inorg. Chem.* **49** (2010) 969.
- [138] Na, B., Wang, Y.-X., Han, T., Shi, W., and Cheng, P., *Inorg. Chem. Commun.* **35** (2013) 19.
- [139] Jung, J. et al., *Chem. Commun.* **50** (2014) 13346.



# Chapitre 2

## L'approche *ab initio*

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Considérations générales</b>	<b>57</b>
2.1.1	L'équation de Schrödinger non relativiste et indépendante du temps	58
2.1.2	L'approximation de Born-Oppenheimer	58
2.1.3	L'hamiltonien monoélectronique	59
2.1.4	La fonction d'onde polyélectronique	60
2.1.5	Quelques mots sur la corrélation électronique	60
<b>2.2</b>	<b>L'approche Hartree-Fock</b>	<b>61</b>
2.2.1	L'équation de Hartree-Fock	61
2.2.2	Les fonctions de base	63
2.2.3	Les équations de Roothan	64
2.2.4	La procédure SCF	65
<b>2.3</b>	<b>Les approches corrélées</b>	<b>65</b>
2.3.1	L'interaction de configuration	66
2.3.2	L'approche CASSCF ( <i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i> )	67
2.3.3	L'approche CASPT2	68
<b>2.4</b>	<b>Le traitement relativiste</b>	<b>71</b>
2.4.1	Le formalisme de la relativité	71
2.4.2	L'approche Douglas-Kroll-Hess	72
<b>2.5</b>	<b>Exemple d'application : étude des propriétés magnétiques du complexe [Dy(tta)<sub>3</sub>(L)] où L est un ligand dérivé du tetrathiafulvalène</b>	<b>73</b>
2.5.1	Description du complexe et de son comportement magnétique	75
2.5.2	L'approche CASSCF / PT2 / SI-SO	77
2.5.3	Le choix des fonctions de base	81
2.5.4	Le choix du modèle structural	86
2.5.5	Conclusion	89
	<b>Bibliographie</b>	<b>90</b>

---



Avant d'en arriver à l'étude *ab initio* de complexes magnétiques à base d'ions lanthanides, on se propose dans ce chapitre de passer en revue les notions fondamentales de chimie théorique indispensables à une telle étude.

## 2.1 Considérations générales

En chimie théorique, lorsque l'on étudie un système, qu'il soit moléculaire ou périodique, on cherche avant tout à résoudre l'équation de Schrödinger (2.1) [1]. Dans le cadre non relativiste, cette équation s'écrit :

$$i \frac{\partial \Psi_n(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi_n(\vec{r}, t) \quad (2.1)$$

ou encore

$$i \frac{\partial |\Psi_n(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H} |\Psi_n(t)\rangle$$

dans le formalisme de Dirac. Cette équation fondamentale décrit l'évolution temporelle ( $t$ ) d'un système chimique donné, avec  $\Psi_n(\vec{r}, t)$  sa fonction d'onde dans l'état  $n$  et  $\hat{H}$ , un opérateur hamiltonien [1] associé à une observable macroscopique. En particulier, lorsque  $\hat{H}$  est associé à l'énergie totale du système, il prend la forme :

$$\hat{H} = \sum_I^N \hat{T}_I + \sum_i^n \hat{T}_i + \hat{V}_{int}(t) + \hat{V}_{ext}(\vec{r}, t) \quad (2.2)$$

pour un système contenant  $N$  atomes et  $n$  électrons.  $\hat{T}_I$  et  $\hat{T}_i$  sont les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique d'un noyau atomique et d'un électron,  $\hat{V}_{int}$  est l'opérateur associé à l'énergie potentielle d'interaction interne au système (interactions noyau-noyau, électron-électron et noyau-électron), et  $\hat{V}_{ext}(\vec{r}, t)$  est l'opérateur associé à l'énergie potentielle d'interaction avec un champ externe (par exemple, interaction avec une onde électromagnétique).

La fonction d'onde, quant à elle, décrit l'état quantique  $n$  dans lequel se trouve le système au temps  $t$ . Elle est définie en tout point de l'espace par le vecteur position  $\vec{r}$  et dépend explicitement de l'ensemble des coordonnées des noyaux et électrons constituant le système, i.e.  $\{X_i, x_i\}$ , avec  $i = 1, \dots, N$  pour les noyaux ( $\{X_i\}$ ) et  $i = 1, \dots, n$  pour les électrons ( $\{x_i\}$ ). Conceptuellement, la fonction d'onde est définie telle que la densité de probabilité de présence des particules associées à l'instant  $t$  et dans un volume  $dV$  situé en  $\vec{r}$  vaut :

$$dP = \Psi_n^*(\vec{r}, t) \Psi_n(\vec{r}, t) dV \quad (2.3)$$

avec la certitude de trouver ces particules dans l'espace (condition de normalisation), puisque

$$\int \Psi_n^*(\vec{r}, t) \Psi_n(\vec{r}, t) dV = \langle \Psi_n(t) | \Psi_n(t) \rangle = 1. \quad (2.4)$$

Du point de vue mathématique, l'équation de Schrödinger (2.1) est une équation aux dérivées partielles faisant intervenir des opérateurs linéaires. De ce fait, toute combinaison linéaire de solutions à cette équation est elle-même solution. De plus, cette equation ne peut être résolue exactement (i.e.

n'admet de solution simple) que pour les hydrogénéoïdes. Plusieurs méthodes ont donc été développées dans l'optique de trouver des solutions approchées à cette équation. Un certain nombre d'entre elles sera explicité dans la suite de ce chapitre, en commençant par l'approximation de Hartree-Fock, qui joue un rôle majeur en chimie théorique, aussi bien pour son aspect historique que pour être le point de départ pour la dérivation de méthodes plus précises et exactes, telles que les approches multiconfigurationnelles qui seront également abordées dans la suite de ce chapitre.

### 2.1.1 L'équation de Schrödinger non relativiste et indépendante du temps

Si on ne s'intéresse qu'aux états stationnaires du système (i.e. états d'équilibre), et non à son évolution temporelle (par des états intermédiaires), on peut alors se contenter de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps (toujours dans le cadre non relativiste) [2].

$$\hat{H}\Psi_n(\vec{r}) = E_n\Psi_n(\vec{r}) \quad (2.5)$$

ou

$$\hat{H}|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle$$

avec  $\hat{H}$  et  $\Psi_n$ , les opérateur hamiltonien et fonction d'onde tels qu'ils ont été définis précédemment, et  $E_n$ , l'énergie totale du système dans l'état  $n$ . Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est une équation aux valeurs propres : l'ensemble des couples ( $|\Psi_n\rangle$ ,  $E_n$ ) solutions de cette équation sont états et valeurs propres de  $\hat{H}$ , qui s'écrit désormais (en l'absence d'un champ externe) :

$$\hat{H} = \sum_I^N \hat{T}_I + \sum_i^n \hat{T}_i + \hat{V}_{int} \quad (2.6)$$

$$= \sum_I^N \hat{T}_I + \sum_i^n \hat{T}_i + \sum_I^N \sum_{J \neq I}^N \hat{V}_{N/N}(R_{IJ}) + \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \hat{V}_{e/e}(r_{ij}) + \sum_I^N \sum_i^n \hat{V}_{N/e}(r_{Ii}) \quad (2.7)$$

avec  $\hat{T}_I$  et  $\hat{T}_i$ , les opérateurs d'énergie cinétique nucléaire et électronique, respectivement, et  $\hat{V}_{N/N}$ ,  $\hat{V}_{N/e}$  et  $\hat{V}_{e/e}$ , les opérateurs d'énergie potentielle pour les interactions noyau-noyau, noyau-électron et électron-électron, respectivement.  $R_{IJ}$ ,  $r_{Ii}$  et  $r_{ij}$  correspondent respectivement aux distances noyau-noyau, noyau-électron et électron-électron.

### 2.1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

Les noyaux atomiques étant beaucoup plus lourds que les électrons, ils se déplacent beaucoup plus lentement que ces derniers. Une bonne approximation consiste donc à considérer que les électrons d'une molécule se déplacent dans le champ moyen des noyaux fixes. Dans ce contexte, le terme d'énergie cinétique des noyaux présent dans l'hamiltonien  $\hat{H}$  (2.7) peut être négligé, et le terme d'énergie potentielle d'interaction noyau-noyau peut être considéré comme constant. Les termes restants sont purement électroniques et forment l'hamiltonien dit électronique  $\hat{H}^{el}$  :

$$\hat{H}^{el} = \sum_i^n \hat{T}_i + \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \hat{V}_{e/e}(r_{ij}) + \sum_i^n \sum_I^N \hat{V}_{N/e}(r_{Ii}) + V_{N/N} \quad (2.8)$$

Les états propres de cet hamiltonien forment la base des états électroniques du système (base adiabatique), et sont solution de l'équation de Schrödinger électronique :

$$\hat{H}^{el}\Psi_n^{el}(\vec{r}) = E_n^{el}\Psi_n^{el}(\vec{r}) \quad (2.9)$$

ou

$$\hat{H}^{el}|\Psi_n^{el}\rangle = E_n^{el}|\Psi_n^{el}\rangle$$

avec  $|\Psi_n^{el}\rangle$ , la fonction d'onde électronique du système dans l'état  $n$  et  $E_n^{el}$ , l'énergie associée. Cette fonction d'onde dépend explicitement des coordonnées des électrons  $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ , et de façon paramétrique des coordonnées des noyaux atomiques, puisque celles-ci n'apparaissent pas explicitement dans la fonction d'onde. La fonction d'onde électronique pourra donc s'écrire (en faisant abstraction du vecteur position  $\vec{r}$ ) :

$$|\Psi_n^{el}\rangle = \Psi_n^{el}(\{x_i\}; \{X_i\}) \quad (2.10)$$

ou encore, plus simplement,

$$|\Psi_n^{el}\rangle = \Psi_n^{el}(\{x_i\})$$

### 2.1.3 L'hamiltonien monoélectronique

En passant l'hamiltonien électronique d'un système à  $n$  électrons (2.8) en unités atomiques (2.11) (et en négligeant le terme constant de l'interaction entre noyaux,  $V_{N/N}$ ), on constate qu'on peut réécrire cet hamiltonien comme la somme d'hamiltoniens mono- et biélectroniques (2.12), respectivement,  $\hat{h}(1)$  et  $\hat{h}(i, j)$ .

$$\begin{aligned} \hat{H}^{el} &= \sum_i^n \hat{T}_i + \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \hat{V}_{e/e}(r_{ij}) + \sum_I^N \sum_i^n \hat{V}_{N/e}(r_{Ii}) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 + \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^n \sum_I^N \frac{Z_I}{r_{Ii}} \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_i^n \left[ \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{Z_I}{r_{Ii}} \right) \right] + \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{1}{r_{ij}} \\ &= \sum_i^n \hat{h}(1) + \sum_{i < j}^n \hat{h}(i, j) \end{aligned} \quad (2.12)$$

Du fait de l'indiscernabilité des électrons, l'hamiltonien monoélectronique  $\hat{h}(1)$  s'exprime de la même manière pour tous les électrons, ce qui explique qu'il ne dépende pas de  $i$ . Les états propres de cet hamiltonien forment l'ensemble des orbitales moléculaires  $\{\varphi_k\}$ , que l'on obtient en résolvant l'équation de Schrödinger monoélectronique :

$$\hat{h}(1)|\varphi_k\rangle = \varepsilon_k|\varphi_k\rangle \quad (2.13)$$

avec  $\varepsilon_k$ , l'énergie de l'orbitale  $\varphi_k$ . Ces orbitales peuvent être vues comme des fonctions d'onde monoélectroniques, définies en tout point de l'espace pour l'électron  $i$  :  $\varphi_k(x_i)$ . En plus d'être caractérisé par ses coordonnées, un électron est également caractérisé par son spin. Ainsi, en partant de l'ensemble des orbitales moléculaires  $\{\varphi_k\}$ , il est possible de générer un ensemble de spinorbitales moléculaires  $\{\chi_k\}$  [2], tel que :

$$\chi_k(\omega_i) = \varphi_k(x_i)\sigma_k(s_i) \quad (2.14)$$

avec  $\sigma_k$ , la fonction de spin et  $s_i$ , le spin de l'électron  $i$ . Pour un électron,  $s_i$  vaut toujours  $1/2$ , tandis que sa projection sur l'axe de quantification Z, i.e.  $m_s$ , peut valoir  $\pm 1/2$ . Si  $m_s = +1/2$ ,  $\sigma_k(s_i) = \alpha(s_i)$ , et si  $m_s = -1/2$ ,  $\sigma_k(s_i) = \beta(s_i)$ .  $\omega_i = (x_i, s_i)$  donne les coordonnées complètes de l'électron  $i$ . Au final, avec un ensemble de  $K$  orbitales, il est possible de créer un ensemble de  $2K$  spinorbitales.

### 2.1.4 La fonction d'onde polyélectronique

Mathématiquement parlant, les principes de la mécanique quantique requièrent l'utilisation d'un déterminant de Slater (??) pour l'écriture de la fonction d'onde électronique. En particulier, pour intégrer la notion de spin au problème, le déterminant de Slater peut s'écrire dans la base des spinorbitales.<sup>a</sup> En effet, avec cette écriture, l'indiscernabilité des électrons et l'antisymétrie de la fonction d'onde, qui sont imposés par le principe d'exclusion de Pauli, sont garanties puisque la permutation de deux électrons dans le déterminant inverse le signe de la fonction d'onde.

$$\begin{aligned} |\psi_n^{el}\rangle &= \psi_n^{el}(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\omega_1) & \chi_j(\omega_1) & \dots & \chi_k(\omega_1) \\ \chi_i(\omega_2) & \chi_j(\omega_2) & \dots & \chi_k(\omega_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\omega_n) & \chi_j(\omega_n) & \dots & \chi_k(\omega_n) \end{vmatrix} \\ &= |\chi_i(\omega_1)\chi_j(\omega_2)\dots\chi_k(\omega_n)\rangle \\ &= |\chi_i\chi_j\dots\chi_k\rangle \end{aligned} \quad (2.15)$$

Egalement, avec un déterminant de Slater, la probabilité de trouver deux électrons de même spin au même endroit est nulle. Les électrons de même spin sont donc corrélés, contrairement aux électrons de spin opposé. La fonction d'onde incorpore donc des effets d'échange-corrélation, même si une fonction d'onde monodéterminantale sera dite *non-corrélée*.

### 2.1.5 Quelques mots sur la corrélation électronique

De façon générale, deux électrons sont dits *corrélés* si la présence de l'un modifie la probabilité de présence de l'autre. Or, les électrons se repoussent à la fois du fait de leur charge négative (deux particules chargées négativement se repoussent) et du fait de leur spin (deux particules de même spin

a. L'hamiltonien électronique ne dépendant pas explicitement du spin.

se repoussent). Les électrons sont donc des particules corrélées. En fait, chaque électron possède autour de lui un *trou de Coulomb* et un *trou de Fermi* qui le protègent en quelque sorte des particules de même charge et de même spin, respectivement. La corrélation électronique est donc un effet lié directement à la répulsion instantanée entre électrons. Cet effet peut être dynamique et non-dynamique (ou statique). Dans le cas de la corrélation dynamique, on considère que les électrons *s'évitent* en s'éloignant les uns des autres. L'effet est à courte portée. Dans le cas de la corrélation non-dynamique, on considère que les électrons *s'évitent* en adoptant différentes configurations électroniques (en occupant différentes orbitales).

Malheureusement, lorsque la fonction d'onde du système est décrite par un seul déterminant, cet effet n'est pas traité correctement/entièrement.

## 2.2 L'approche Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock est une méthode centrale de la chimie théorique, aussi bien pour sa simplicité (conceptuelle et de mise en œuvre), qu'en tant que référence pour la dérivation de méthodes plus élaborées et plus exactes. Si les calculs réalisés lors de cette thèse l'ont justement été avec ce type d'approches *post*-Hartree-Fock, il est indispensable de définir les bases de l'approche Hartree-Fock, ne serait-ce que pour avoir une vision concrète du fonctionnement des approches qui en découlent [1].

L'approximation centrale de cette approche repose sur l'utilisation d'un *unique* déterminant de Slater (approche *monodéterminantale*) pour écrire la fonction d'onde du système *dans son état fondamental* :

$$|\psi_0^{el}\rangle \simeq |\phi_0^{el}\rangle \quad (2.16)$$

avec  $|\psi_0^{el}\rangle$ , la fonction d'onde *exacte* et  $|\phi_0^{el}\rangle$ , la fonction d'onde *Hartree-Fock*. Cette dernière est déterminée variationnellement, i.e. telle qu'elle minimise l'énergie totale du système :

$$\langle \phi_0^{el} | \hat{H}^{el} | \phi_0^{el} \rangle = \mathcal{E}_0^{el} \geq E_0^{el} \quad (2.17)$$

avec  $\hat{H}^{el}$ , l'hamiltonien électronique (2.8),  $E_0^{el}$ , l'énergie totale exacte (2.9) et  $\mathcal{E}_0^{el}$ , l'énergie propre associée à  $|\phi_0^{el}\rangle$ .

### 2.2.1 L'équation de Hartree-Fock

Du point de vue pratique, la flexibilité de la fonction d'onde  $|\phi_0^{el}\rangle$  dans l'approche variationnelle (2.17) vient du choix des spinorbitales ( $\{\chi_i, \chi_j, \dots, \chi_k\}$ ) dans l'écriture du déterminant de Slater :

$$|\phi_0^{el}\rangle = |\chi_i \chi_j \dots \chi_k\rangle \quad (2.18)$$

Afin de minimiser l'énergie totale du système, ces spinorbitales doivent être solution de l'équation de Hartree-Fock (2.19), dérivée du principe variationnel :

$$\hat{f}(1)|\chi_i\rangle = \varepsilon_i |\chi_i\rangle \quad (2.19)$$

avec  $\hat{f}(1)$ , l'opérateur de Fock [2], i.e. un opérateur monoélectronique dont les spinorbitales  $|\chi_i\rangle$  d'énergie  $\varepsilon_i$  sont états propres, et qui s'exprime :

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \hat{v}^{HF}(1) \quad (2.20)$$

avec  $\hat{h}(1)$ , l'hamiltonien monoélectronique tel qu'il est défini dans l'équation (2.12), et  $\hat{v}^{HF}(1)$ , un opérateur monoélectronique de champ moyen pour la répulsion électronique. Plutôt que de considérer individuellement toutes les interactions d'un électron avec ses voisins, tel que c'est le cas dans l'expression (2.12) de l'opérateur  $\hat{h}(i, j)$ ,  $\hat{v}^{HF}(1)$  considère la répulsion entre un électron et le champ moyen généré par ses voisins. Tout comme  $\hat{h}(1)$ , l'expression de  $\hat{v}^{HF}(1)$  est indépendante des coordonnées des électrons. De plus, cet opérateur s'écrit lui-même comme la somme d'opérateurs monoélectroniques :  $\hat{J}_j(1)$  et  $\hat{K}_j(1)$ , respectivement, les opérateurs de Coulomb et d'échange, tel que :

$$\hat{v}^{HF}(1) = \sum_j^n \left[ \hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) \right] \quad (2.21)$$

avec  $n$ , le nombre d'électrons (ou plus exactement, le nombre de spinorbitales occupées), et  $\hat{J}_j(1)$  et  $\hat{K}_j(1)$ , tels que :

$$\hat{J}_j(1)|\chi_i\rangle = \left[ \int \chi_j^*(\omega_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_j(\omega_j) d\omega_j \right] \chi_i(\omega_i) \quad (2.22)$$

et

$$\hat{K}_j(1)|\chi_i\rangle = \left[ \int \chi_j^*(\omega_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_i(\omega_j) d\omega_j \right] \chi_j(\omega_i) \quad (2.23)$$

Ces opérateurs dépendent explicitement des spinorbitales. La résolution de l'équation de Hartree-Fock est donc itérative (voir paragraphe suivant).

Pour comprendre l'origine et le sens physique de ces opérateurs, on peut revenir à l'expression de la valeur moyenne de l'opérateur  $\hat{h}(i, j)$ , i.e. quand les interactions entre électrons sont considérées explicitement et pas de façon moyennée. Par exemple, pour deux électrons  $i$  et  $j$ , de coordonnées  $\omega_i$  et  $\omega_j$ , et occupant les spinorbitales  $|\chi_i\rangle$  et  $|\chi_j\rangle$ , on aura :

$$\langle \hat{h}(i, j) \rangle = \langle \chi_i^* \chi_j^* | \frac{1}{r_{ij}} | \chi_i \chi_j \rangle \quad (2.24)$$

Comme la fonction d'onde du système s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater, l'expression (2.24) devient :

$$\langle \hat{h}(i, j) \rangle = \int \left[ \chi_i^*(\omega_i) \chi_j^*(\omega_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_i(\omega_i) \chi_j(\omega_j) - \chi_i^*(\omega_i) \chi_j^*(\omega_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_i(\omega_j) \chi_j(\omega_i) \right] d\omega_i d\omega_j \quad (2.25)$$

Dans l'intégrale de l'équation (2.25), l'occupation des spinorbitales reste la même de part et d'autre de l'opérateur pour le terme de gauche, alors qu'elle est inversée pour le terme de droite. Le terme de gauche correspond donc à l'image classique que l'on se fait de la répulsion entre deux électrons (i.e. l'interaction n'affectant pas les électrons). Il est d'ailleurs appelé *terme de Coulomb*. Le terme de droite, quant à lui, ne possède pas d'interprétation classique. Il est d'origine purement quantique, conséquence directe de l'indiscernabilité des électrons et de l'antisymétrie de la fonction d'onde. On parle dans ce cas du *terme d'échange*.

Regardons maintenant la valeur moyenne des opérateurs de Coulomb et d'échange,  $\hat{J}_j(1)$  et  $\hat{K}_j(1)$ , tels qu'ils sont définis dans les expressions (2.22) et (2.23) :

$$\begin{aligned}\langle \chi_i | \hat{J}_j(1) | \chi_i \rangle &= \int \chi_i^*(\omega_i) \left[ \int \chi_j^*(\omega_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_j(\omega_j) d\omega_j \right] \chi_i(\omega_i) d\omega_i \\ &= \int \int \left[ \chi_i^*(\omega_i) \chi_j^*(\omega_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_i(\omega_i) \chi_j(\omega_j) \right] d\omega_i d\omega_j\end{aligned}\quad (2.26)$$

et

$$\begin{aligned}\langle \chi_i | \hat{K}_j(1) | \chi_i \rangle &= \int \chi_i^*(\omega_i) \left[ \int \chi_j^*(\omega_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_i(\omega_j) d\omega_j \right] \chi_j(\omega_i) d\omega_i \\ &= \int \int \left[ \chi_i^*(\omega_i) \chi_j^*(\omega_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_i(\omega_j) \chi_j(\omega_i) \right] d\omega_i d\omega_j\end{aligned}\quad (2.27)$$

ce qui n'est pas sans rappeler les termes de Coulomb et d'échange dans l'expression (2.25).

Au final, l'équation de Hartree-Fock (2.19) peut en quelque sorte être vue comme une version améliorée de l'équation de Schrödinger monoélectronique (2.13). En effet, pour dériver l'équation de Schrödinger monoélectronique, on fait l'approximation que les électrons sont complètement indépendants les uns des autres, ce qui dans le cas d'une molécule est loin d'être exact. Au contraire, pour l'équation de Hartree-Fock, en faisant l'approximation de champ moyen, il est possible d'inclure l'effet des voisins et donc d'obtenir des états propres monoélectroniques plus réalistes.

Dans l'approche Hartree-Fock, l'énergie totale du système  $\mathcal{E}_0^{el}$  (2.17) ne s'écrit pas comme la somme des énergies des spinorbitales ( $\{\varepsilon_i\}$ ). Si tel était le cas, l'interaction de répulsion électronique serait décomptée deux fois pour chaque électron. De ce fait, l'énergie totale du système s'écrit :

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_0^{el} &= \langle \phi_0^{el} | \hat{H}^{el} | \phi_0^{el} \rangle \\ &= \sum_i^n h_i + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n [J_{ij} - K_{ij}]\end{aligned}\quad (2.28)$$

avec  $n$ , le nombre d'électrons total du système,  $h_i$ , la valeur propre de l'opérateur monoélectronique  $\hat{h}(1)$ , tel que défini par l'expression (2.12), pour l'électron  $i$ , et  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  les valeurs propres des opérateurs de Coulomb et d'échange tels que définis par les expressions (2.22) et (2.23), respectivement.

Enfin, le théorème de Koopman établit que l'énergie d'une spinorbitale occupée correspond à l'énergie d'ionisation verticale de l'électron qu'il contient, tandis que l'énergie d'une spinorbitale inoccupée peut être vue comme l'affinité électronique pour l'ajout d'un électron dans cette même spinorbitale.

## 2.2.2 Les fonctions de base

L'équation de Hartree-Fock (2.19) n'admet de solution exacte que dans le cas des atomes. Dans le cas des molécules, une approximation efficace consiste à introduire pour chaque atome du système un ensemble de fonctions de base, et d'écrire chaque spinorbitale sous forme d'une combinaison linéaire de ces fonctions (CLOA). Cependant, par définition (2.14), une spinorbitale n'est autre que le produit

d'une fonction d'onde spatiale monoélectronique (aussi appelée orbitale) et d'une fonction de spin. La fonction de spin d'un électron ne pouvant prendre que les valeurs  $+1/2$  ou  $-1/2$ , ce sont donc les fonctions d'onde spatiales (orbitales) qui s'écriront comme combinaisons linéaires de ces fonctions de base :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_{\kappa}^{Nb} C_{i\kappa} \xi_{\kappa}(\vec{r}) \quad (2.29)$$

avec  $Nb$ , le nombre total de fonctions de base utilisées pour décrire tous les atomes du système (au minimum, autant de fonctions de base que d'électrons :  $Nb = n$ ),  $C_{i\kappa}$ , les coefficients dans la combinaison linéaire et  $\xi_{\kappa}$ , les fonctions de base.<sup>b</sup> Tout comme les fonctions d'onde spatiales, les fonctions de base sont définies en tout point de l'espace et sont monoélectroniques. Au final, la flexibilité de la fonction d'onde Hartree-Fock dans la procédure variationnelle vient du choix des coefficients pour l'écriture des orbitales  $\varphi_i(\vec{r})$ .

### 2.2.3 Les équations de Roothan

Pour un ensemble *restreint* de spinorbitales, tel que ces dernières ne diffèrent deux à deux que par leur fonction de spin :

$$\{\chi_i(\omega_i), \chi_j(\omega_j)\} = \begin{cases} \varphi_i(x_i)\alpha(s_i) \\ \varphi_i(x_i)\beta(s_i) \end{cases} \quad (2.30)$$

(ce qui est généralement une bonne approximation pour les systèmes sans couche(s) ouverte(s)), il devient possible d'éliminer le spin de l'équation de Hartree-Fock. Les fonctions propres de l'opérateur de Fock ne sont donc plus les spinorbitales mais les orbitales  $\varphi_i(\vec{r})$  :

$$\hat{f}(1)|\varphi_i\rangle = \varepsilon_i|\varphi_i\rangle \quad (2.31)$$

avec

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_j^{n/2} \left[ 2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) \right] \quad (2.32)$$

le nouvel opérateur de Fock (qui lui-même ne dépend plus des spinorbitales mais uniquement des orbitales), et  $\varepsilon_i$ , l'énergie de ces orbitales. Dans ce contexte, l'ensemble des  $n$  spinorbitales est complètement déterminé par un ensemble de  $n/2$  orbitales, tel que la fonction d'onde électronique du système s'écrit (la présence d'une barre est synonyme d'un spin  $\beta$  ( $-1/2$ ), son absence, d'un spin  $\alpha$  ( $+1/2$ ) :

$$|\phi_0^{el}\rangle = |\chi_i\chi_j\cdots\chi_n\rangle = |\varphi_i\overline{\varphi_i}\varphi_k\overline{\varphi_k}\cdots\varphi_{n/2}\overline{\varphi_{n/2}}\rangle \quad (2.33)$$

En introduisant la notion de fonctions de base, il devient possible de transformer l'équation intégral-différentielle de Hartree-Fock (2.31) en une équation matricielle, caractéristique d'un système de  $\mathcal{N}$  équations indépendantes à  $\mathcal{N}$  inconnues (les orbitales), couplées entre elles par une condition

<sup>b</sup>. Ces fonctions de base peuvent être ou non centrées sur les atomes, et de nature mathématique très variée (onde plane, fonction gaussienne, etc.).

de normalisation. Ces équations sont appelées équations de Roothan [2], et peuvent s'écrire sous la forme condensée :

$$\mathcal{F}\mathcal{C} = \mathcal{S}\mathcal{C}\mathcal{E} \quad (2.34)$$

avec  $\mathcal{F}$ , la matrice de Fock, qui correspond à la représentation de l'opérateur de Fock dans la base de l'ensemble des fonctions de base ( $\{\xi_\kappa\}$ ),  $\mathcal{S}$ , la matrice de recouvrement des fonctions de base ( $\{\xi_\kappa\}$ ),  $\mathcal{C}$ , la matrice des coefficients pour l'expansion de chaque orbitale  $\varphi_i(\vec{r})$  en terme de fonctions de base  $\{\xi_\kappa\}$  (2.29), et  $\mathcal{E}$ , la matrice diagonale des énergies des orbitales  $\varphi_i(\vec{r})$ . Toutes ces matrices sont de dimension  $Nb \times Nb$ , avec  $Nb$  toujours égal au nombre de fonctions de base. Dans cette approche, l'utilisation de  $Nb$  fonctions de base permet d'obtenir  $Nb$  orbitales différentes. Les  $n$  orbitales de plus basses énergies, parmi les  $Nb$  orbitales possibles, seront occupées par des électrons tandis que les orbitales restantes seront laissées vacantes.

La généralisation du formalisme des équations de Roothan à un ensemble *non-restreint* de spinorbitales, conduit aux équations de Pople-Nesbet, par séparation des électrons de spin  $\alpha$  et des électrons de spin  $\beta$ .

## 2.2.4 La procédure SCF

Pour résoudre les équations de Roothan, il est nécessaire d'avoir recours à une procédure itérative auto-cohérente (*Self-Consistent*) [2]. En effet, l'écriture de ces opérateurs de Coulomb et d'échange dépend directement des orbitales, elles-mêmes solutions des équations de Roothan, dans lesquelles interviennent les opérateurs susmentionnés (2.31 et 2.32).

Pour ce faire, on part d'un jeu d'orbitales initial, i.e. de fonctions de base (2.29) caractérisé par un jeu de coefficients  $\mathcal{C}_{i\kappa}$ . Typiquement, ces fonctions de base correspondent, initialement, aux orbitales atomiques. Avec ce jeu initial, les équations de Roothan sont résolues une première fois. Après avoir écrit les opérateurs de Coulomb et d'échange, les éléments des matrices de Fock et de recouvrement,  $\mathcal{F}$  et  $\mathcal{S}$ , sont calculés, puis la matrice de Fock  $\mathcal{F}$  est diagonalisée pour obtenir les matrices des coefficients et des énergies  $\mathcal{C}$  et  $\mathcal{E}$ , correspondant à un nouveau jeu d'orbitales. Pour ce nouveau jeu d'orbitales, l'énergie totale du système  $\mathcal{E}_0^{el}$  est calculée (2.28), puis comparée à l'énergie du système avec l'ancien jeu d'orbitales. Si la différence entre ces deux énergies est suffisamment petite, le nouveau jeu d'orbitales est satisfaisant, sinon, la procédure est réitérée jusqu'à obtenir un jeu d'orbitales satisfaisant.

## 2.3 Les approches corrélées

Dans certains cas, la fonction d'onde Hartree-Fock ( $\phi_0^{el}$ ) est une bonne approximation de la fonction d'onde du système dans son état fondamental (2.16), permettant ainsi de modéliser correctement ses propriétés. Cependant, il existe de nombreux cas où l'approche Hartree-Fock est mise en échec. En particulier, pour les systèmes possédant des états excités proches en énergie de l'état fondamental, ou dont l'état fondamental est dégénéré, tel que c'est le cas pour les ions lanthanide trivalents. Il faut en effet garder à l'esprit que l'approche Hartree-Fock conduit seulement à des approximations de  $|\psi_0^{el}\rangle$  et  $E_0^{el}$  (2.17 et 2.16), et que, comme toute approximation, elle a ses limites. Ces dernières

sont notamment liées au fait que la fonction d'onde est monodéterminantale, et que l'interaction électron-électron est traitée de façon moyennée dans l'hamiltonien électronique, en conséquence de quoi, l'approche Hartree-Fock *ne peut contenir* la corrélation électronique, qui est donc définie telle que :

$$\mathcal{E}_{corr} = E_0 - \mathcal{E}_0 \quad (2.35)$$

avec  $\mathcal{E}_{corr}$ , l'énergie de corrélation électronique,  $\mathcal{E}_0$ , l'énergie Hartree-Fock et  $E_0$ , l'énergie totale exacte. La corrélation électronique est présente dans tout système polyélectronique, avec des effets plus ou moins intenses en fonction du nombre et du type d'électrons (i.e. du type d'orbitales occupées). Il existe des approches dérivées de l'approche Hartree-Fock, qui incorporent, au moins en partie, les effets de la corrélation électronique, dynamique aussi bien que non-dynamique. Les méthodes de ce type utilisées dans cette thèse, sont discutées dans la suite de ce chapitre.

### 2.3.1 L'interaction de configuration

Parmi les approches corrélées, l'interaction de configurations (IC) est certainement la plus simple du point de vue conceptuel [2]. Dans cette approche, la fonction d'onde électronique du système s'écrit comme la somme de plusieurs déterminants de Slater, et en particulier, comme la somme de tous les déterminants qu'il est possible d'écrire dans la base des spinorbitales solutions de l'équation de Hartree-Fock :

$$|\psi_n\rangle = \mathcal{C}_0^{(n)}|\phi_0\rangle + \sum_{ar} \mathcal{C}_a^{r(n)}|\phi_a^r\rangle + \sum_{\substack{r<s \\ a<b}} \mathcal{C}_{ab}^{rs(n)}|\phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{r<s<t \\ a<b<c}} \mathcal{C}_{abc}^{rst(n)}|\phi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (2.36)$$

Dans cette représentation de  $|\psi_n\rangle$ , les déterminants sont caractérisés par la façon dont ils diffèrent du déterminant Hartree-Fock  $|\phi_0\rangle$ . La notation  $|\phi_a^r\rangle$  signifie que la spinorbitale  $|\chi_a\rangle$  est remplacée par la spinorbitale  $|\chi_r\rangle$ , le notation  $|\phi_{ab}^{rs}\rangle$ , que les spinorbitales  $|\chi_a\rangle$  et  $|\chi_b\rangle$  sont remplacées par les spinorbitales  $|\chi_r\rangle$  et  $|\chi_s\rangle$  respectivement, etc. Ces déterminants peuvent être vus comme des excitations simples, doubles, etc. du déterminant Hartree-Fock. Par exemple, on peut considérer que le déterminant  $|\phi_a^r\rangle$  correspond à l'excitation d'un électron de la spinorbitale  $|\chi_a\rangle$  vers la spinorbitale  $|\chi_b\rangle$ , etc. Les coefficients  $\mathcal{C}^{(n)}$  dans l'expansion de la fonction d'onde  $|\psi_n\rangle$  (2.36) sont quant à eux obtenus par une approche variationnelle, qui, de façon analogue aux équations de Roothan dans l'approche Hartree-Fock, permet la dérivation d'une équation matricielle. Concrètement, ces coefficients sont donc obtenus par diagonalisation de la matrice de l'hamiltonien électronique dans la base des déterminants intervenants dans l'écriture de la fonction d'onde  $|\psi_n\rangle$  :

$$\hat{H}^{el} = \begin{pmatrix} \langle \psi_0 | \hat{H}^{el} | \psi_0 \rangle & 0 & \langle \psi_0 | \hat{H}^{el} | \phi_{ab}^{rs} \rangle & 0 & 0 \\ 0 & \langle \phi_a^r | \hat{H}^{el} | \phi_a^r \rangle & \langle \phi_a^r | \hat{H}^{el} | \phi_{ab}^{rs} \rangle & \langle \phi_a^r | \hat{H}^{el} | \phi_{abc}^{rst} \rangle & 0 \\ \langle \phi_{ab}^{rs} | \hat{H}^{el} | \psi_0 \rangle & \langle \phi_{ab}^{rs} | \hat{H}^{el} | \phi_a^r \rangle & \langle \phi_{ab}^{rs} | \hat{H}^{el} | \phi_{ab}^{rs} \rangle & \langle \phi_{ab}^{rs} | \hat{H}^{el} | \phi_{abc}^{rst} \rangle & \dots \\ 0 & \langle \phi_{abc}^{rst} | \hat{H}^{el} | \phi_a^r \rangle & \langle \phi_{abc}^{rst} | \hat{H}^{el} | \phi_{ab}^{rs} \rangle & \langle \phi_{abc}^{rst} | \hat{H}^{el} | \phi_{abc}^{rst} \rangle & \dots \\ 0 & 0 & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

Par définition, un certain nombre d'éléments de cette matrice sont nuls : d'après le théorème de Brillouin, l'interaction entre le déterminant Hartree-Fock et les déterminants  $|\phi_a^r\rangle$  est nulle, et par construction des opérateurs de l'hamiltonien  $\hat{H}^{el}$  (au maximum biélectroniques), l'interaction de deux déterminants différant de plus de deux spinorbitales est nulle également. Au final, les états propres obtenus par diagonalisation correspondent aux différents états électroniques du système et les valeurs propres, aux énergies associées, l'état fondamental étant celui de plus basse énergie.

Pour un ensemble complet de déterminants (i.e. où tous les déterminants possibles sont considérés), l'interaction de configurations est qualifiée de complète, et conduit à la fonction d'onde exacte du système, dans la limite des états couverts. Dans ces conditions, la corrélation électronique est traitée dans son intégralité (dynamique et non-dynamique) pour tous les états couverts par l'ensemble des spinorbitales. Cependant, même pour des systèmes de petite taille, le nombre de déterminants d'une IC complète devient rapidement très grand, et est donc ingérable du point de vue calculatoire. Une façon de contourner ce problème consiste à tronquer la fonction d'onde, i.e. à limiter le nombre de déterminants. Cette troncature peut se faire sur la base d'un critère énergétique ou encore sur la base de leur degré de différence avec le déterminant Hartree-Fock : par exemple, seuls les déterminants avec une, deux, trois,... spinorbitales de différence sont autorisés.

### 2.3.2 L'approche CASSCF (*Complete Active Space Self-Consistent Field*)

Parmi ces approches tronquées, il y a notamment les approches dites *multiconfigurationnelles* [1, 2]. Ces dernières, sont caractérisées par la relaxation simultanée, toujours dans un cadre variationnel, des coefficients dans l'expansion de la fonction d'onde (2.36) et des coefficients des orbitales, i.e. les coefficients des fonctions de base dans l'écriture des orbitales (2.29). Cette procédure de double relaxation permet de compenser en grande partie la troncature de la fonction d'onde.

L'approche CASSCF (*Complete Active Space Self-Consistent Field*) [3, 4] se distingue par la façon dont la base des déterminants est tronquée, i.e. en ne considérant que les déterminants qu'il est possible de construire pour un ensemble restreint d'orbitales, appelé espace actif. Si *tous* les déterminants possibles de l'espace actif sont considérés, on parle d'espace actif complet (*Complete Active Space* ou *CAS*). Si par contre, l'espace actif est divisé en plusieurs sous-espaces où seuls certains types d'excitations sont autorisés (au sein des sous-espaces et entre les sous-espaces), on parle alors d'espace actif restreint (*Restricted Active Space* ou *RAS*) (Fig. 2.1). Les orbitales de l'espace actif sont dites *actives*, et celles extérieures à l'espace actif sont dites *inactives* si elles sont doublement occupées et *virtuelles* si elles sont inoccupées. Il n'existe pas de règle permettant de déterminer, pour un système donné, quelles orbitales doivent être dans l'espace actif. Il est cependant recommandé d'inclure au moins les orbitales responsables (ou que l'on pense responsables) de la propriété étudiée.

Dans l'approche CASSCF, lorsqu'en plus de s'intéresser à l'état fondamental du système, on s'intéresse à certains de ses états excités, deux approches sont possibles : l'approche dite *state-specific*, et l'approche dite *state-averaged*. Dans la première, chaque état électronique est traité indépendamment des autres, et possède donc son propre jeu d'orbitales, puisque les coefficients des orbitales sont optimisés en même temps que ceux de la fonction d'onde. Dans le second cas, les coefficients de la fonction d'onde sont optimisés pour chaque état électronique, alors que les coefficients des orbitales sont optimisés, non pas pour chaque état, mais par groupe d'états de même symétrie spatiale ou de

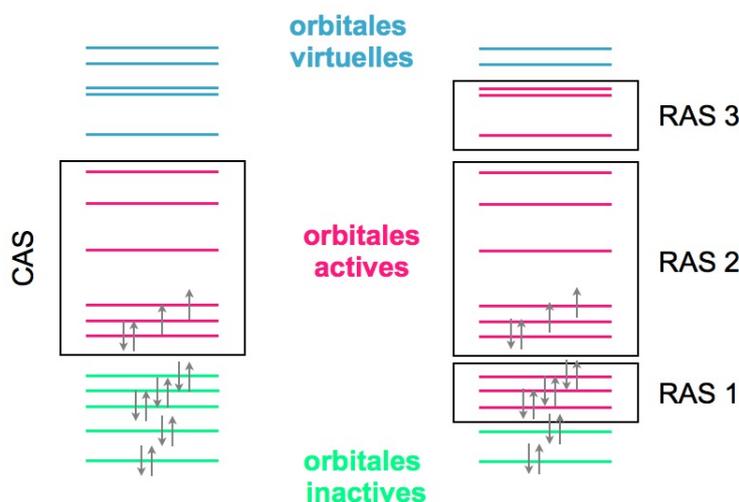


FIGURE 2.1 – Représentation schématique de l’approche CASSCF (à gauche), avec un espace actif contenant 6 orbitales actives et 4 électrons, noté CAS(4,6), et de l’approche RASSCF (à droite), où l’espace actif est divisé en 3 sous-espaces, RAS1, RAS2 et RAS3. Les orbitales inactives et virtuelles correspondent respectivement aux orbitales doublement occupées et inoccupées situées à l’extérieur de l’espace actif. Dans l’approche RASSCF, typiquement l’espace RAS1 est constitué d’orbitales doublement occupées où l’on autorise l’apparition d’un certain nombre de trous par excitation, l’espace RAS2 est quant à lui équivalent au CAS dans l’approche CASSCF, et l’espace RAS3 est constitué d’orbitales inoccupées où l’on autorise, par excitation, la promotion d’un certain nombre d’électrons.

spin. Dit autrement, la première approche est plus précise en terme d’énergies absolues, et la seconde, en terme d’énergies relatives (puisque en cas d’erreur, cette dernière est la même pour tous les états de même symétrie). Un avantage de la seconde approche vient aussi du fait que les états de même symétrie ainsi obtenus sont orthogonaux, ce qui simplifie certaines étapes de diagonalisation dans le calcul.

Dans l’approche CASSCF, les effets de la corrélation non-dynamique (ou statique) sont inclus dans la limite des orbitales de l’espace actif. Les effets de la corrélation dynamique ne sont quant à eux pas forcément inclus.

### 2.3.3 L’approche CASPT2

L’approche CASPT2 [5, 6] est une approche perturbative permettant d’ajouter les effets de la corrélation dynamique à la fonction d’onde et aux énergies CASSCF (lorsque le choix de l’espace actif dans l’approche CASSCF ne permet pas de l’inclure ou seulement en partie). Pour la majorité des ions lanthanide trivalents, les effets de la corrélation dynamique sont moins importants que ceux de la corrélation non-dynamique,<sup>c</sup> ce qui justifie l’utilisation d’une approche perturbative. Cela revient finalement à dire que la fonction d’onde CASSCF n’est pas une si mauvaise approximation de la fonction d’onde exacte du système.

Dans la théorie de la perturbation, l’hamiltonien électronique exact  $\hat{H}$  (dont la fonction d’onde exacte est fonction propre) s’écrit comme la somme d’un hamiltonien électronique de référence  $\hat{H}_0$ ,

c. Cette hypothèse est justement discutée en détails dans le cadre de cette thèse.

dont les fonctions propres sont connues (typiquement les fonctions d'onde Hartree-Fock ou CASSCF) et ont une expression bien définie, et d'un opérateur de perturbation  $\hat{V}$ , tel que :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (2.38)$$

Mathématiquement, la théorie de la perturbation est ensuite dérivée en introduisant un paramètre  $\lambda$ , compris entre 0 et 1,<sup>d</sup> tel que :

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V} \quad (2.39)$$

permettant l'écriture des différentes grandeurs de l'équation de Schrödinger électronique (2.9) sous forme d'un développement limité en  $\lambda$ . Pour la fonction d'onde de l'état fondamental, on obtient :

$$|\psi_0\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n |\psi_0^{(n)}\rangle \quad (2.40)$$

avec  $|\psi_0^{(n)}\rangle = \sum_k C_k^{(n)} |\phi_k^{(n)}\rangle$ , et pour son énergie,

$$E_0 = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \mathcal{E}_0^{(n)} \quad (2.41)$$

avec  $n$ , l'ordre du développement limité. En remplaçant ces expressions dans l'équation de Schrödinger électronique (2.9), et en associant les termes de gauche et de droite en fonction de leur ordre, on obtient une expression pour les énergies  $E_0^{(n)}$  (2.43) et pour les coefficients  $C_k^{(n)}$  (2.44).

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{V}) \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n |\psi_0^{(n)}\rangle = \sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p E_0^{(p)} \sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q |\psi_0^{(q)}\rangle \quad (2.42)$$

$$E_0^{(0)} = \langle \psi_0^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_0^{(0)} \rangle$$

et

$$E_0^{(n)} = \langle \psi_0^{(0)} | \hat{H} | \psi_0^{(n-1)} \rangle \quad (n > 0) \quad (2.43)$$

$$C_k^{(n)} = \langle \phi_k | \psi_0^{(n)} \rangle \quad (2.44)$$

Ces énergies et coefficients sont obtenus par diagonalisation de la représentation matricielle de  $\hat{V}$ .

Généralement, un traitement perturbatif à l'ordre 2 permet d'inclure la plus grande partie des effets de corrélation dynamique. La seule vraie problématique de cette approche réside dans le choix de  $\hat{H}_0$  et  $\hat{V}$ . Dans l'approche perturbative Møller-Plesset [1], ces derniers sont tels que :

$$\hat{H}_0 = \sum_i \hat{f}(1) = \sum_i \left[ \hat{h}(1) + \hat{v}^{HF}(1) \right] \quad (2.45)$$

avec  $\hat{f}(1)$ , l'opérateur monoélectronique de Fock (2.20), et

$$\hat{V} = \sum_{i<j} \hat{h}(i,j) - \hat{v}^{HF}(i) \quad (2.46)$$

d. Si  $\lambda = 0$ ,  $\hat{H} = \hat{H}_0$  dont les fonctions propres sont connues. Par contre, si  $\lambda = 1$ , on retrouve le problème perturbatif (2.38) dont la fonction d'onde exacte est solution propre, mais inconnue.

avec  $\hat{h}(i, j)$  l'opérateur biélectronique de répulsion électronique (2.12). Sous cette forme, l'opérateur de perturbation  $\hat{V}$  ne contient donc que la partie instantanée de la répulsion électronique, négligée jusqu'à présent. A l'ordre 2, seuls les déterminants di-excités peuvent interagir par  $\hat{V}$  avec la fonction d'onde de référence, i.e. la fonction d'onde Hartree-Fock.

L'approche CASPT2 est quant à elle une adaptation de l'approche Møller-Plesset d'ordre 2 (MP2) à une fonction d'onde de référence non plus monodéterminantale, mais multidéterminantale, de type CASSCF. Toutefois, avec une telle fonction d'onde, la diagonalisation de la représentation matricielle de  $\hat{V}$  constitue un véritable problème en terme d'implémentation. Pour contourner ce problème, les di-excitations possibles de la fonction d'onde de référence sont classées en fonction des orbitales qu'elles affectent et de la façon dont elles affectent ces dernières (Fig. 2.2). Plus précisément, ces excitations sont nommées en fonction du nombre de trous (h pour *hole*) et de particules (p pour *particle*), qu'elles laissent dans les orbitales inactives et virtuelles respectivement. La matrice de  $\hat{V}$  est ainsi diagonalisée par blocs, chaque bloc correspondant à un type d'excitations.

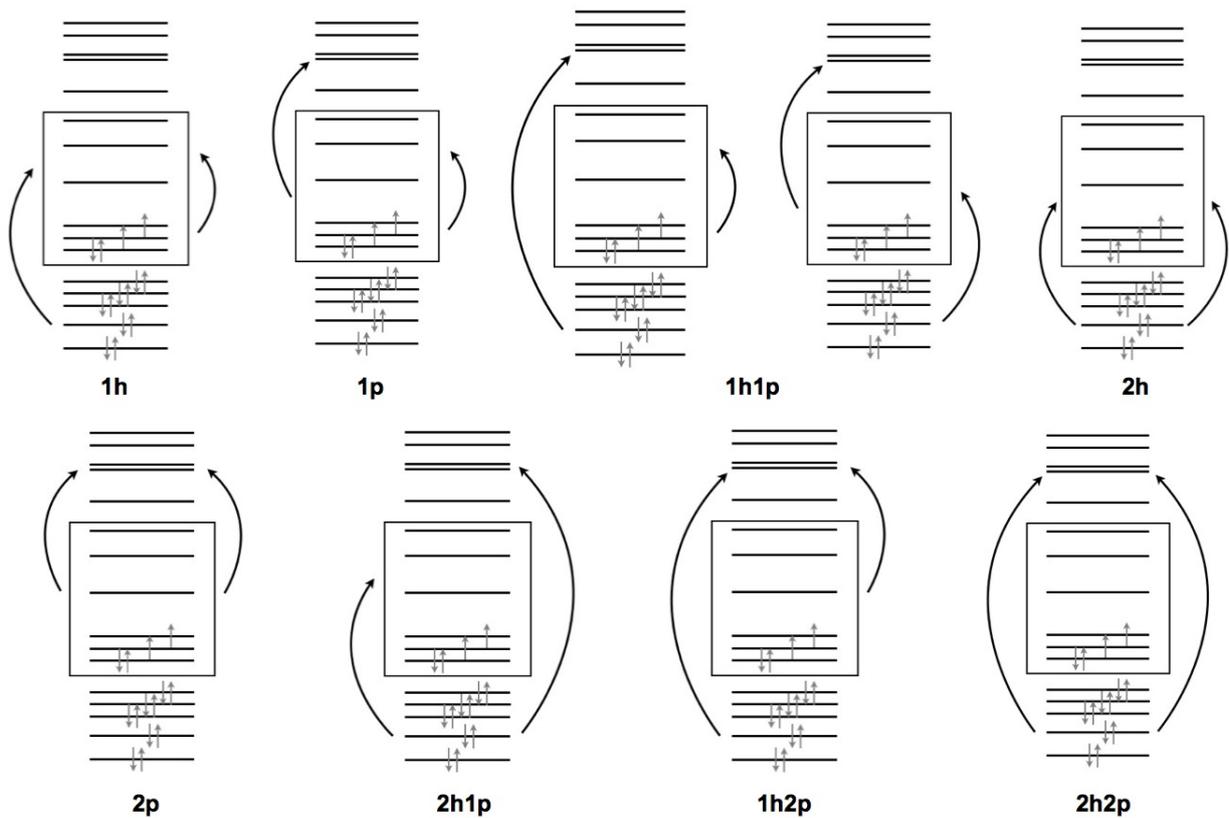


FIGURE 2.2 – Représentation schématique des différentes classes de di-excitations possibles dans l'approche CASPT2 : ( $1h$ ) un électron inactif est envoyé dans une orbitale active tandis qu'un électron de l'espace actif est redistribué dans l'espace actif, ( $1p$ ) un électron actif est envoyé dans une orbitale virtuelle tandis qu'un électron de l'espace actif est redistribué dans l'espace actif, ( $1h1p$ ) un électron inactif est envoyé dans une orbitale virtuelle et un électron actif dans une autre orbitale active, ( $2h$ ) deux électrons inactifs sont envoyés dans deux orbitales actives, ( $2p$ ) deux électrons actifs sont envoyés dans deux orbitales virtuelles, ( $2h1p$ ) un électron inactif est envoyé dans une orbitale active et un autre électron inactif dans une autre orbitale virtuelle, ( $1h2p$ ) un électrons inactifs est envoyé dans une orbitale virtuelle et un électron actif dans une orbitale virtuelle, et ( $2h2p$ ) deux électrons inactifs sont envoyés dans deux orbitales virtuelles.

L'approche CASPT2 souffre cependant de certains problèmes, liés notamment à la définition de  $\hat{H}_0$ . Par exemple, si des déterminants excités sont proches en énergie de l'état de référence sans pour autant être inclus dans la fonction d'onde de référence, leur contribution à la fonction d'onde CASPT2 sera divergente, avec un dénominateur proche de zéro. Pour remédier à ce problème, un paramètre de shift a été introduit dans le calcul, afin de 'décaler' ces états. Toutefois, ces inconvénients peuvent également être contournés en utilisant une partition différente de l'hamiltonien  $\hat{H}$ . C'est par exemple le cas dans l'approche NEVPT2 [7, 8, 9]. Dans le cadre de cette thèse, seule l'approche CASPT2 est utilisée.

## 2.4 Le traitement relativiste

Les approches décrites dans ce chapitre l'ont toutes été dans la limite non-relativiste. Cependant, déjà pour le potassium ( $Z = 19$ ), les effets relativistes sont non négligeables. Comme ces effets sont dus à l'augmentation de la vitesse des électrons de cœur avec le numéro atomique  $Z$ , il est donc indispensable d'en tenir compte pour l'étude de complexes contenant des ions lanthanide trivalents ( $Z = 57$  à  $71$ ). En effet, plus  $Z$  augmente, plus la charge (positive) du noyau augmente, et donc, plus la vitesse des électrons de cœur augmente, i.e. plus la différence de charge entre deux charges opposées est grande, plus elles se repoussent violemment. Or, lorsque la vitesse d'un électron atteint environ  $1/100^e$  de celle de la lumière, sa masse effective devient supérieure à sa masse *au repos* et des effets dits relativistes font leur apparition. Ceux-ci sont notamment responsables de la couleur jaune brillante de l'or ou de la structure fine des atomes qui provient de la levée de dégénérescence des niveaux électroniques de l'atome. Cette levée de dégénérescence résulte de différents types d'interaction, parmi lesquels, le couplage spin-orbite, qui est dû à l'interaction entre le spin des électrons et le champ magnétique généré par le déplacement des électrons dans le champ électrique créé par les charges du système (électrons et noyau atomique).

Du point de vue de la chimie théorique, le traitement des effets relativistes passe par l'utilisation d'un hamiltonien relativiste.

### 2.4.1 Le formalisme de la relativité

Dans le cadre non-relativiste, on cherche à résoudre l'équation de Schrödinger (2.1). Dans le cadre relativiste, c'est l'équation de Dirac que l'on cherche à résoudre [10]. Cette dernière se présente sous la même forme que l'équation de Schrödinger :

$$i \frac{\partial \Psi_n(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}^D \Psi_n(\vec{r}, t) \quad (2.47)$$

sauf que cette fois  $\hat{H}^D$  est un hamiltonien relativiste (hamiltonien de Dirac). Toujours valide, l'approximation de Born-Oppenheimer permet de dériver une équation purement électronique et indépendante du temps, similaire à l'équation (2.9), avec  $\hat{H}^{D,el}$ , un hamiltonien électronique et relativiste tel que :

$$\hat{H}^{D,el} = \sum_i^N \hat{h}^D(1) + \sum_{i<j}^N \hat{g}(i, j) \quad (2.48)$$

où

$$\hat{h}^D(1) = c\alpha_i p_i + \beta_i m_e c^2 \quad (2.49)$$

et

$$\hat{g}(i, j) = \hat{h}(i, j) + B_\omega(i, j) \quad (2.50)$$

avec  $\alpha_i$  et  $\beta_i$  des matrices blocs (blocs de dimension 2x2), dites de Dirac, et construites à partir des matrices de Pauli, et  $B_\omega(i, j)$  la contribution relativiste de la répulsion électronique. Pour satisfaire à cette équation électronique et aux exigences de la théorie de la relativité, la fonction d'onde  $\psi_n(\vec{r})$  prend nécessairement la forme mathématique d'un spineur, i.e. une écriture à quatre composantes telle que :

$$\psi(\vec{r}) = \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{r}) \\ \psi_2(\vec{r}) \\ \psi_3(\vec{r}) \\ \psi_4(\vec{r}) \end{bmatrix} \quad (2.51)$$

avec parmi les quatre composantes deux qui sont dites *grandes* et qui décrivent les états électroniques du système, et deux qui sont dites *petites* et qui décrivent les états positroniques du système (i.e. états associés à une probabilité négative de trouver un électron). Il est donc possible de réécrire  $\psi_n(\vec{r})$  par type de composantes :

$$\psi(\vec{r}) = \begin{bmatrix} \psi_L(\vec{r}) \\ \psi_S(\vec{r}) \end{bmatrix} \quad (2.52)$$

avec

$$\psi_L(\vec{r}) = \begin{bmatrix} \psi_L^\alpha(\vec{r}) \\ \psi_L^\beta(\vec{r}) \end{bmatrix} \quad (2.53)$$

et

$$\psi_S(\vec{r}) = \begin{bmatrix} \psi_S^\alpha(\vec{r}) \\ \psi_S^\beta(\vec{r}) \end{bmatrix} \quad (2.54)$$

avec  $\alpha$  et  $\beta$ , le spin  $\alpha$  ou  $\beta$  d'un électron.

## 2.4.2 L'approche Douglas-Kroll-Hess

Du point de vue calculatoire, le traitement de ces objets à quatre composantes représente une certaine difficulté, toutefois pas insurmontable. Notamment, il est possible de réduire ces spineurs à des objets à 2 composantes, du fait de leur structure en blocs (2.52, 2.53 et 2.54), en découplant les deux *grandes* composantes des deux *petites* composantes. Les *petites* composantes peuvent ensuite, tout simplement, être éliminées. Différentes approches sont basées sur cette méthode, et notamment, l'approche dite de Douglas-Kroll-Hess (DKH) [11, 12]. Dans cette approche, l'opération de découplage est réalisée en appliquant une succession (en principe infinie) de transformations unitaires sur l'hamiltonien monoélectronique de Dirac  $h^D$  jusqu'à obtenir une matrice en blocs.

$$\hat{h}_{DKH\infty}^D = U \hat{h}^D U^\dagger \quad \text{avec} \quad U = \prod_i U_i \quad (2.55)$$

avec  $U$ , une transformation unitaire au sens mathématique.  $h_{DKH\infty}^D$  s'écrit finalement en blocs, tel que :

$$\hat{h}_{DKH\infty}^D = \sum_{k=0}^{\infty} \hat{\varepsilon}_k = \sum_{k=0}^{\infty} \begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}_{k+} & 0 \\ 0 & \hat{\varepsilon}_{k-} \end{pmatrix} \quad (2.56)$$

avec  $\{\hat{\varepsilon}_k\}$ , l'ensemble des opérateurs scalaires obtenus par transformations unitaires successives. Chaque un de ces opérateurs est composé d'une partie dépendante du spin, notée SD, et une partie indépendante du spin, dites *spin-free* et notée SF. Dans ce cas,  $\hat{h}_{DKH\infty}^D$  s'écrit :

$$\hat{h}_{DKH\infty}^D = \sum_{k=0}^{\infty} \begin{pmatrix} \hat{\varepsilon}_{k+}^{SF} + \hat{\varepsilon}_{k+}^{SD} & 0 \\ 0 & \hat{\varepsilon}_{k-}^{SF} + \hat{\varepsilon}_{k-}^{SD} \end{pmatrix} \quad (2.57)$$

Il est possible de simplifier encore plus le problème en éliminant la partie dépendante du spin de chaque opérateur scalaire. On parle alors d'approximation scalaire de la relativité, et l'hamiltonien ainsi obtenu est appelé hamiltonien quasi-relativiste. Dans cette approche, seuls les opérateurs d'interactions monoélectroniques sont donc corrigés vis-à-vis de la relativité.

L'interaction de couplage spin-orbite étant décrite par un opérateur biélectronique, elle est négligée dans ce type d'hamiltonien quasi-relativiste. L'inclure dans le traitement quantique requiert donc un traitement explicite à deux composantes. Toutefois, il est possible de traiter cette interaction *a posteriori*, via un traitement perturbatif (2.38). Plus précisément, l'approximation de champ moyen AMFI (*Atomic Mean-Field Approximation*) est utilisée pour calculer les intégrales biélectroniques de façon effective pour chaque centre. On considère dans ce cas le couplage spin-orbite comme l'interaction d'états électroniques *spin-free* entre eux. Cette approche est appelée *interaction d'états spin-orbite* (SI-SO pour *state interaction spin-orbite*). Lorsque les états *spin-free* sont obtenus par un calcul CASSCF, cette approche est appelée, en particulier, CASSI-SO (ou plus généralement RASSI-SO) [13, 14].

Concernant la modélisation des propriétés magnétiques de complexes à base d'ions lanthanide trivalentes, l'ensemble des calculs réalisés pour cette thèse l'ont été en suivant le schéma CASSCF/PT2/SI-SO avec un traitement relativiste DKH, tel qu'il est implémenté dans le code de chimie quantique MOLCAS (versions 7.6, 7.8 et 8.0) [15]. Les détails calculatoires de cette procédure sont discutés tout au long de cette thèse et en particulier dans la section suivante.

## 2.5 Exemple d'application : étude des propriétés magnétiques du complexe $[\text{Dy}(\text{tta})_3(\text{L})]$ où L est un ligand dérivé du tetrathiafulvalène

Dans le domaine du magnétisme moléculaire, les études couplant expérience et théorie sont devenues capitales, aussi bien pour l'élaboration de corrélations magnéto-structurales, que pour l'élucidation des origines microscopiques du comportement magnétique de certains complexes [16, 17, 18, 19, 20]. Dans ce contexte, et à titre d'exemple d'application des méthodes introduites précédemment, cette section est dédiée à l'étude *ab initio* des propriétés magnétiques d'un complexe de

dysprosium(III), le  $[\text{Dy}(\text{tta})_3(\mathbf{L})]$ , où  $\mathbf{L}$  = 4,5-bis(propylthio)-tetrathiafulvalene-2-(2-pyridyl)benzimidazole-méthyl-2-pyridine et  $\text{tta}^-$  = 2-thenoyltrifluoroacetate [21] (Fig. 2.3).

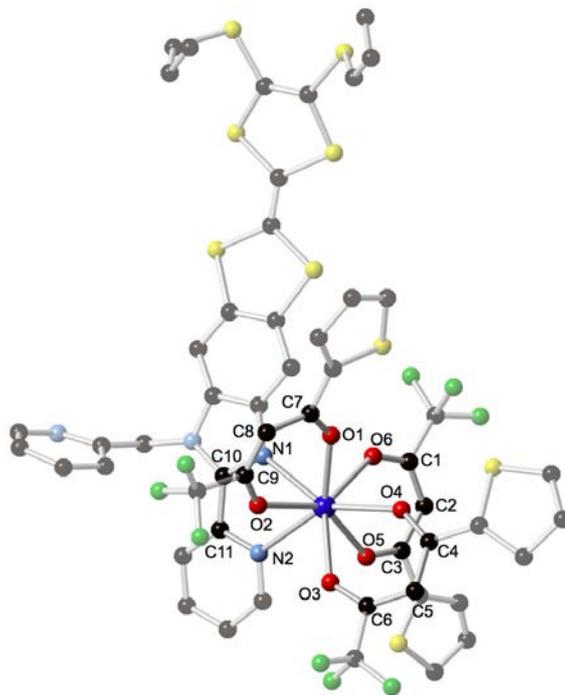


FIGURE 2.3 – Représentation de la structure chimique du complexe (**1**). Les sphères noires correspondent aux atomes de carbone, les sphères bleues claires, aux atomes d’azote, les sphères rouges, aux atomes d’oxygène, les sphères vertes, aux atomes de fluor, les sphères jaunes, aux atomes de soufre et la sphère bleue foncée, à l’atome de dysprosium. Par soucis de clarté, les atomes d’hydrogène ne sont pas représentés. Les atomes de la première sphère de coordination, ainsi que les atomes qui les relient entre eux sont numérotés : de O<sub>1</sub> à O<sub>6</sub>, puis N<sub>1</sub> et N<sub>2</sub>, pour la première sphère, et de C<sub>1</sub> à C<sub>11</sub> pour les atomes restants.

La présente étude a pour objectif de justifier le choix d’une approche CASSCF/PT2/SI-SO pour la modélisation des propriétés magnétiques de complexes de lanthanide [22, 23, 24, 25, 26], mais également, de justifier le choix de certains paramètres calculatoires propres à cette approche ou, plus généralement, à toute étude théorique. Notamment, seront abordés, le choix :

- (i) du nombre d’états électroniques (déterminants) à inclure dans le calcul de la fonction d’onde CASSCF, de la corrélation dynamique (CASPT2 [5, 6]) et du couplage spin-orbite [13, 14] ;
- (ii) de la taille des fonctions de base [27, 28, 29] ;
- (iii) du système modèle utilisé pour les calculs, puisque pour des systèmes de grandes taille, i.e. de plus d’une centaine d’atomes, des simplifications structurales par rapport à la structure cristallographique sont parfois indispensables pour rendre possible un tel calcul.

Concrètement, ces paramètres sont fixés de façon à garantir le meilleur accord possible avec les données expérimentales, et de façon à ce que le rapport entre les ressources nécessaires pour le calcul et le gain de précision sur la grandeur calculée reste cohérent. Par exemple, un calcul de plusieurs jours pour gagner quelques nombres d’onde de précision n’est pas systématiquement nécessaire !

## 2.5.1 Description du complexe et de son comportement magnétique

Le complexe  $[\text{Dy}(\text{tta})_3(\mathbf{L})]$  [21], noté **(1)** dans la suite, est un complexe monométallique de dysprosium(III) possédant un environnement  $\text{N}_2\text{O}_6$  de symétrie  $D_{4d}$  (antiprisme à base carrée), avec les six atomes d'oxygène de la première sphère de coordination provenant des trois ligands  $\text{tta}^-$  et les deux atomes d'azote, du ligand  $\mathbf{L}$  (Fig. 2.3). Ce complexe est électriquement neutre, comme le confirme la distance  $\text{C}=\text{C}$  de la partie TTF du ligand  $\mathbf{L}$  qui vaut  $1.343 \text{ \AA}$ .<sup>e</sup> Ce complexe cristallise dans le groupe d'espace  $P\bar{1}$ . Il est donc possible de déterminer expérimentalement l'orientation des axes d'anisotropie magnétique associés aux valeurs principales  $g_x$ ,  $g_y$  et  $g_z$  du tenseur d'anisotropie magnétique du complexe **(1)**, dans son état fondamental. Dans le cristal, la plus petite distance Dy-Dy intermoléculaire vaut  $9.447 \text{ \AA}$ . Par conséquent, les unités moléculaires sont considérées comme magnétiquement indépendantes, puisqu'à cette distance, les interactions de couplage entre centres métalliques voisins sont négligeables voire inexistantes.

Du point de vue magnétique, le produit  $\chi T$ , avec  $\chi$  la susceptibilité magnétique molaire et  $T$  la température, vaut  $14 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à température ambiante (Fig. 2.4), en accord avec la valeur attendue pour l'ion libre (i.e.  $14.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).  $\chi_M T$  diminue avec la température jusqu'à atteindre  $11.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 2 K. Cette diminution résulte de la dépopulation progressive des niveaux d'énergie du multiplet fondamental (voir chapitre 1). Simulée avec l'hamiltonien modèle de type Stevens,<sup>f</sup> ces données permettent d'avoir accès à l'énergie du premier niveau excité, qui dans le cas présent se situe autour de  $95 \text{ cm}^{-1}$ .

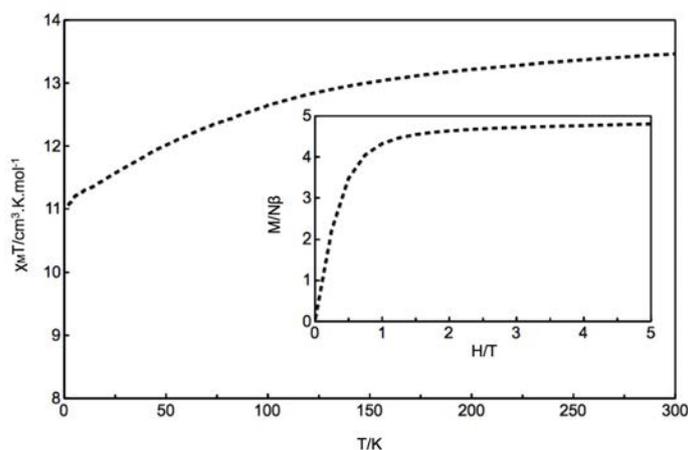


FIGURE 2.4 – Représentation de la courbe de susceptibilité magnétique du complexe **(1)** entre 2 K et 300 K, avec en encart, la courbe d'aimantation à 2 K.

La saturation de l'aimantation, mesurée à 2 K (Fig. 2.4), autour de  $5 N\beta$  à hauts champs, ainsi que la valeur de  $\chi_M T$  à 2 K ( $11.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), proche de celle attendue pour l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 15/2\rangle$ , i.e.  $12.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , suggèrent que l'anisotropie magnétique de l'état fondamental du complexe **(1)** est fortement axiale.

e. Typiquement, la distance  $\text{C}=\text{C}$  vaut  $1.32 \text{ \AA}$  pour le TTF neutre, et  $1.40 \text{ \AA}$  pour le TTF radical cation.

f.

$$\hat{H} = B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_6^0 \hat{O}_6^0 \quad (2.58)$$

dont les opérateurs  $\hat{O}_k^q$  sont caractéristiques d'un environnement de symétrie  $D_{4d}$  (voir annexe p. 47 pour plus de détails).

L'analyse de la dépendance angulaire de la susceptibilité magnétique à 2 K, confirme cette axialité, avec notamment, une valeur de  $g_z$  (18.65) proche de celle attendue pour un état Ising pur  $|M_J\rangle = |\pm 15/2\rangle$ , i.e. 20. L'axe d'anisotropie magnétique associé s'oriente dans une direction proche de la direction Dy-O<sub>2</sub> (Fig. 2.3).

Concernant l'aspect dynamique des propriétés magnétiques du complexe (1), l'observation d'une dépendance en fréquence de la composante hors phase<sup>g</sup> (ou retardée) de la susceptibilité magnétique en champ alternatif (et champ statique nul) entre 1.8 K et 15 K (Fig. 2.5) est caractéristique de la relaxation lente du moment magnétique du système dans cette même gamme de température. La lenteur de cette relaxation conduit à une hystérèse magnétique ouverte jusqu'à 4 K, et donc, à un effet mémoire (Fig. 2.6). L'analyse du temps caractéristique de relaxation avec un modèle de Debye [30, 31] permet de mettre en évidence la coexistence de deux mécanismes de relaxation (voir chapitre 1) : l'un dépendant du temps (type processus Orbach avec une loi d'Arrhénius) et l'autre indépendant du temps (type relaxation directe entre états dégénérés). Une barrière effective d'environ 40 K est associée au premier mécanisme. Enfin, le complexe (1) possède la particularité de conserver ses propriétés magnétiques en solution, confirmant l'origine moléculaire de la relaxation lente du moment magnétique dans le système, et attestant de la robustesse de cette molécule aimant.

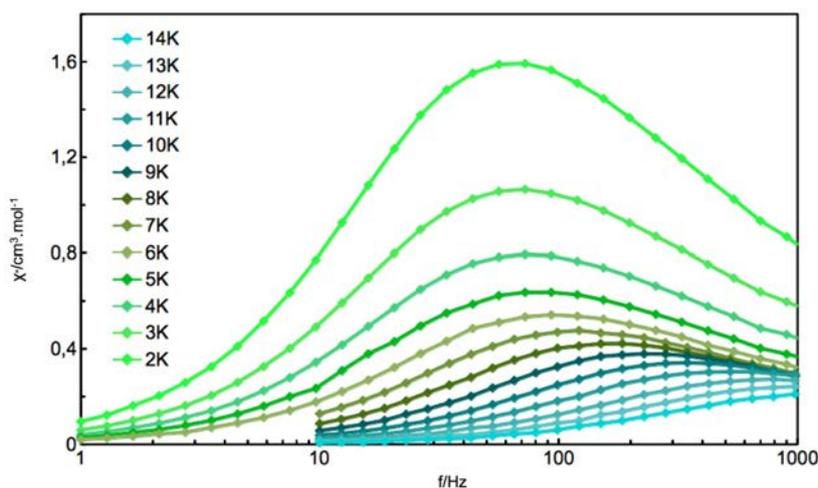


FIGURE 2.5 – Dépendance en fréquence du signal hors phase ( $\chi''$ ) de la susceptibilité magnétique en champ alternatif et champ statique nul pour le complexe (1).

Le choix du complexe (1) pour une étude théorique modèle est motivé, tout d'abord par le fait que les propriétés magnétiques de ce dernier sont d'origine purement moléculaire (comme le prouve l'observation d'une hystérèse magnétique à l'état solide et en solution) sans effets supra-moléculaires ou liés à l'empilement périodique dans le cristal, qui pourraient en effet compliquer une telle étude. Ce choix est également motivé par le fait que les molécules aimant à base de dysprosium(III) avec

g. La susceptibilité magnétique peut en effet être séparée en deux composantes, telles que

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) \quad (2.59)$$

avec  $\chi'$ , la composante en phase avec la fréquence d'oscillation du champ magnétique externe, et  $\chi''$ , la composante hors phase. L'existence d'un signal hors phase est une preuve de la relaxation lente du moment magnétique du complexe étudié.

un environnement de symétrie  $D_{4d}$  sont parmi les plus répandues dans la littérature et parmi les plus efficaces.

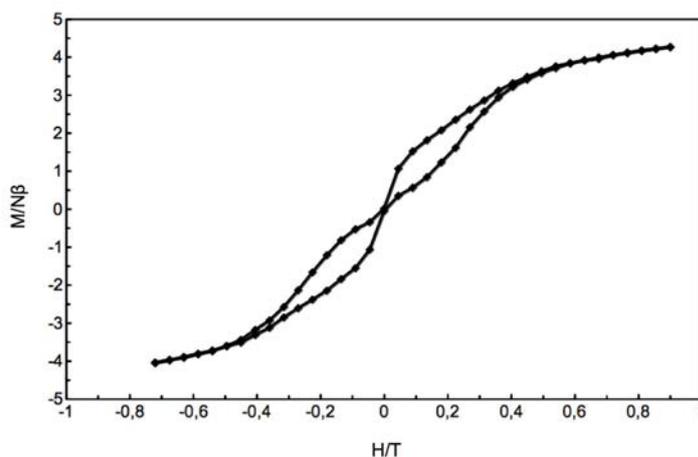


FIGURE 2.6 – Hystérèse magnétique du complexe (1), mesurée à 2 K avec une vitesse de balayage de  $150 \text{ Oe.s}^{-1}$  à l'état solide.

## 2.5.2 L'approche CASSCF / PT2 / SI-SO

De façon générale, dans les molécules aimant contenant un ou plusieurs ions lanthanide trivalents, ce sont principalement les électrons de la couche  $4f$  de cet ion qui gouvernent le comportement magnétique de la molécule. En effet, dans les ions lanthanide trivalents, la couche  $4f$  n'est que partiellement remplie, conduisant à l'apparition d'un moment angulaire orbitale  $\vec{L}$  et/ou de spin  $\vec{S}$  non nul(s) dans la molécule. Du fait de la quantification de ces moments, il y a plusieurs configurations électroniques possibles pour la couche  $4f$ . Par exemple pour l'ion dysprosium(III), qui possède 9 électrons dans sa couche  $4f$ , il y a 2002 configurations électroniques différentes, parmi lesquelles, 42 correspondent à des états de spin sextets ( $S = 5/2$ ), 490 à des états quadruplets ( $S = 3/2$ ) et 1470 à des états doublets ( $S = 1/2$ ).

Sous l'effet de la répulsion électronique, du couplage spin-orbite et du champ cristallin, la dégénérescence de ces configurations est levée (au moins en partie), et c'est finalement la distribution énergétique de ces configurations (ou états électroniques), et l'évolution de leur population avec la température qui gouvernent le comportement magnétique de ce type de complexes. Ainsi donc, pour modéliser les propriétés magnétiques d'un complexe de lanthanide, il est indispensable d'avoir avant tout une bonne description des états électroniques du système, en terme d'énergie mais aussi de fonction d'onde, au moins dans la limite des états accessibles aux températures où le complexe est caractérisé (i.e. le bas du spectre).

Dans ce contexte, une approche multidéterminantale s'impose. Du fait du caractère *localisé* des orbitales  $4f$ , qui ne se recouvrent que très peu voire pas du tout avec les orbitales des ligands<sup>h</sup> et avec les autres orbitales de l'ion lanthanide trivalent,<sup>i</sup> c'est finalement l'approche CASSCF qui est choisie. Typiquement, pour les complexes de lanthanide, l'espace actif est composé des orbitales et

h. Les interactions de l'ion lanthanide trivalent avec les ligands qui l'entourent sont électrostatiques à plus de 90%.

i. Les configurations excitées les plus proches en énergie des configurations  $4f^n$  avec  $n$  le nombre d'électrons  $4f$  sont de type  $4f^{n-1}5d^1$ , et sont situées au moins  $40000 \text{ cm}^{-1}$  au dessus de la configuration  $4f^n$  la plus stable.

électrons  $4f$  de l'ion en présence. Toutefois, un tel espace actif ne permet pas d'inclure les effets de corrélation dynamique au niveau CASSCF, d'où la nécessité de réaliser en plus un calcul de type CASPT2. Enfin, pour tenir compte explicitement du couplage spin-orbite, un calcul CASSI-SO est également indispensable, puisque dans le code MOLCAS [15] le traitement relativiste fait intervenir un hamiltonien quasi-relativiste.

En première approximation, et par analogie au spectre de l'ion libre (voir Fig. 1.9, chapitre 1), les états électroniques obtenus à l'issue d'un calcul CASSCF/PT2/SI-SO peuvent être vus comme des niveaux de Stark, caractérisés par une valeur de  $L$ ,  $S$ ,  $J$  et  $M_J$ , respectivement, les moments angulaires orbital, de spin et total (i.e. des valeurs propres des opérateurs  $\vec{L}$ ,  $\vec{S}$  et  $\vec{J}$ ), et la projection du moment angulaire total sur l'axe de quantification  $Z$  (i.e. valeur propre de l'opérateur  $\hat{J}_Z$ ). Par exemple, pour les complexes de dysprosium(III), les 16 premiers états CASSCF/PT2/ SI-SO (i.e. ceux accessibles à température ambiante) sont dégénérés 2 à 2, formant un ensemble de 8 doublets, correspondant aux 8 doublets de Kramer issus du multiplet fondamental  ${}^6H_{15/2}$ . Pour l'ion libre, ces doublets sont associés à des valeurs de  $M_J$  comprises entre  $+15/2$  et  $-15/2$  ( $M_J = +15/2, +13/2, \dots, -15/2$ ). Pour un complexe contenant un tel ion, en fonction de la symétrie de l'environnement, différents mélanges de ces états  $|M_J\rangle$  seront possibles. Les doublets du complexe peuvent donc être vus comme des combinaisons linéaires des états  $|M_J\rangle$  de l'ion libre.

## La base d'états CASSCF

Dans la partie CASSCF [3, 4] du calcul, ce sont en fait plusieurs calculs CASSCF de type *state-averaged* qui sont réalisés, à savoir, un calcul par ensemble d'états (ou de configurations) de même multiplicité de spin. Par exemple, pour l'ion dysprosium(III), en faisant abstraction du spin des électrons  $4f$  (puisque les états CASSCF sont *spin-free*), il ne reste plus que 735 configurations différentes pour la structure électronique  $4f^9$ , parmi lesquelles, 21 sont sextets, 224, quadruplets et 490, doublets. Pour un système contenant un ion dysprosium(III), ce sont donc trois calculs SA-CASSCF qui sont réalisés : un pour les états sextets, un pour les états quadruplets et un pour les états doublets.

Dans chacun de ces calculs, plus le nombre de configurations prises en compte est important, plus la flexibilité de la fonction d'onde des états *spin-free* est grande. Dans l'idéal, il faudrait donc tenir compte de toutes les configurations possibles. Toutefois, dans le code MOLCAS [15], le nombre de configurations qu'il est possible d'inclure dans un calcul SA-CASSCF est limité à 300. Pour un complexe de dysprosium(III), les trois calculs SA-CASSCF sont donc réalisés, respectivement, pour les 21 états sextets, les 224 états quadruplets et 300 des 490 états doublets.

## L'ajout de la corrélation dynamique

La partie CASPT2 [5, 6] du calcul permet d'ajouter les effets de la corrélation dynamique aux énergies (et fonctions d'onde<sup>j</sup>) obtenues au niveau CASSCF. Typiquement, il est nécessaire de réaliser un calcul de ce type pour chaque état CASSCF. Cependant, en utilisant l'approche *MultiState* (MS-CASPT2 [32]) il est possible de restreindre le nombre de calculs CASPT2 au nombre de calculs SA-CASSCF (un calcul par ensemble d'états de même multiplicité de spin).

---

j. En fonction du choix de l'utilisateur.

Néanmoins, l'expérience nous a montré que pour les systèmes qui contiennent un ou plusieurs ions lanthanide trivalents compris entre le praséodyme(III) ( $Z = 59$ ) et le thulium(III) ( $Z = 69$ ) dans la série des lanthanides, la correction apportée par la corrélation dynamique est négligeable, i.e. au mieux de quelques nombres d'onde sur des différences d'énergie entre états de l'ordre de la centaine de nombres d'onde. Par contre, dans le cas du cérium(III) ( $Z = 58$ ) et de l'ytterbium(III) ( $Z = 70$ ) cette correction est indispensable pour décrire correctement le magnétisme des systèmes associés. Le comportement de ces deux ions en particulier s'explique par le fait qu'ils possèdent respectivement un seul électron (cérium) et un seul trou (ytterbium) dans leur couche  $4f$ . De ce fait, il existe 7 configurations électroniques différentes pour ces deux ions. Le cas échéant, un calcul MS-CASPT2 est réalisé. Ce comportement remarquable est discuté plus en détails dans le chapitre 7, consacré aux complexes d'ytterbium.

### Le couplage spin-orbite dans le calcul CASSI-SO

Dans un calcul CASSI-SO [13], le couplage spin-orbite résulte de l'interaction de configurations *spin-free* entre elles. *A priori*, comme seuls les états spin-orbite de plus basse énergie présentent un réel intérêt en terme de magnétisme, il n'est pas nécessaire d'inclure tous les états *spin-free* dans le traitement du couplage spin-orbite. Toutefois, plus le nombre d'états *spin-free* est grand, plus la flexibilité de la fonction d'onde contenant le couplage spin-orbite est grande. Egalement, il existe dans MOLCAS une restriction sur le nombre d'états *spin-free* qu'il est possible d'inclure dans un calcul CASSI-SO : cette limite est de 300 états.<sup>k</sup> Par conséquent, à partir du moment où le complexe étudié contient un ion lanthanide trivalent possédant plus de 300 configurations électroniques, ce qui est le cas pour tous les ions compris entre le prométhium(III) et l'holmium(III), une étude est nécessaire pour déterminer le nombre d'états *spin-free* à inclure dans le calcul CASSI-SO de façon à ce que les énergies des états spin-orbite soient convergées.

Dans le cas du complexe (1), la convergence de couplage spin-orbite est testée pour l'ion dysprosium(III) seul, placé dans un environnement de charges ponctuelle de symétrie  $D_{4d}$  (antisprisme à base carrée). Les charges ponctuelles permettent de tenir compte, dans une certaine mesure, des effets de champ cristallin. Elles sont placées à 2.5 Å de l'ion et fixées à  $-0.375 e^-$ . L'ion dysprosium(III) est décrit par une base de type ANO-RCC [27, 28, 29] triple  $\zeta$ , avec la contraction  $8s7p4d3f2g1h$ . Se limiter à l'ion seul permet de limiter les coûts d'une telle étude en temps et en ressource, et de la rendre valide pour tout complexe monométallique de dysprosium(III) avec un environnement de symétrie  $D_{4d}$ . Les états *spin-free* sont et doivent être ajoutés par ordre énergétique CASSCF croissant et par ensemble d'états appartenant à un même terme spectroscopique  $^{2S+1}L$ , de multiplicité  $2L + 1$ . Par exemple, pour l'ion dysprosium(III), les états *spin-free* du multiplet  $^6H$  sont considérés en premier ; sont ensuite ajoutés les états relatifs aux multiplets  $^6F$ ,  $^4I$ ,  $^4F$ ,  $^4M$ ,  $^4G$ ,  $^4K$ ,  $^4L$ ,  $^4D$ ,  $^4H$ ,  $^6P$ ,  $^2L$ ,  $^4P$ ,  $^4G$ ,  $^2K$ ,  $^2P$ ,  $^2N$ ,  $^2F$ ,  $^2M$ ,  $^4F$ ,  $^4I$ ,  $^2H$ ,  $^2D$ ,  $^2G$ ,  $^2O$  et enfin  $^2I$ , pour arriver à un total de 292 états *spin-free*. La convergence du calcul du spin-orbite est testée à la fois pour les énergies du multiplet fondamental  $^6H_{15/2}$  (corrélées avec les propriétés magnétiques du complexe) et pour les valeurs prin-

k. Cette limite de 300 états peut être contournée en modifiant les options de compilation du code MOLCAS. Néanmoins, la taille des matrices produites par le calcul du couplage spin-orbite croît rapidement avec le nombre d'états *spin-free*, approchant les limites des machines en terme de stockage.

cipales du tenseur d'anisotropie magnétique ( $g_X$ ,  $g_Y$  et  $g_Z$ ).<sup>1</sup> Si le complexe étudié venait également à présenter des propriétés de luminescence, les énergies du multiplet excités  $^4F_{9/2}$  devraient également être testées pour la convergence. Les états  $|M_J\rangle$  de ce multiplet sont en effet à l'origine des émissions les plus intenses observées dans le visible pour les complexes de dysprosium(III).

D'après la figure 2.7, l'énergie absolue de l'état fondamental (avec le couplage spin-orbite) tend à se stabiliser lorsque le nombre d'états *spin-free* inclus dans le calcul CASSI-SO augmente, mais ne converge jamais. Ce comportement est dû au caractère perturbatif et non variationnel de la méthode CASSI-SO. Il en va de même pour l'énergie de tous les états du spectre CASSCF/SI-SO. Les différences d'énergie entre états spin-orbite convergent quant à elles relativement vite, avec des différences d'énergie toujours inférieures au nombre d'onde pour les micro-états du multiplet  $^6H_{15/2}$  (Fig. 2.8). Même avec un petit nombre d'états *spin-free* (par exemple, uniquement les 11 états sextets du multiplet  $^6H$ ), les états spin-orbite du bas du spectre semblent décrits correctement.

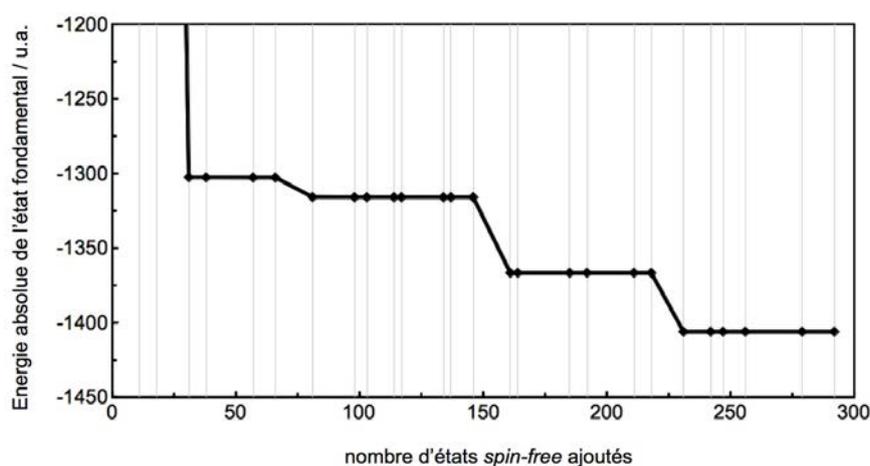


FIGURE 2.7 – Energie (u.a.) de l'état spin-orbite fondamental en fonction du nombre d'états *spin-free* inclus dans le calcul CASSI-SO. L'énergie de référence correspond au cas où le nombre d'états *spin-free* inclus est minimal, avec uniquement les 11 états associés au multiplet  $^6H$ . Les lignes verticales correspondent au nombre de racines effectivement présentes à chaque calcul.

Pour un environnement de symétrie  $D_{4d}$ , le couplage spin-orbite est supposé laisser les états spin-orbite de l'ion dysprosium(III) (dans un complexe) relativement purs en terme d'état propres  $|M_J\rangle$ , stabilisant d'avantage des états associés aux plus grandes valeurs de  $M_J$  (en terme de valeur absolue). Dans le cas présent, les valeurs principales du tenseur d'anisotropie magnétique indiquent que l'état fondamental est majoritairement composé de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 15/2\rangle$ , avec des valeurs de  $g_X$  et  $g_Y$  toujours très proches de zéro et des valeurs de  $g_Z$  oscillant entre 19.98 et 19.78.

De façon générale, lorsque les micro-états du multiplet fondamental  $^6H_{15/2}$  sont faiblement mélangés en terme d'états propres  $|M_J\rangle$ , la convergence des énergies et fonctions d'onde spin-orbite est rapide. Par contre, dans le cas d'environnements favorisant des états spin-orbite correspondant à des combinaisons linéaires d'états propre  $|M_J\rangle$ , cette convergence est plus lente.

1. Dans le code MOLCAS, et dans le cas particulier des complexes de dysprosium(III) dont les états spin-orbite sont tous doublement dégénérés, ce tenseur est déterminé dans l'approximation du pseudo-spin  $\tilde{S}=1/2$  (voir p. 34) [22, 23, 24, 25, 26]. Du fait de cette approximation, les 8 doublets de Kramer du multiplet fondamental  $^6H_{15/2}$  sont considérés comme indépendants. Il est donc possible, pour chacun d'eux, de déterminer un tenseur d'anisotropie magnétique.

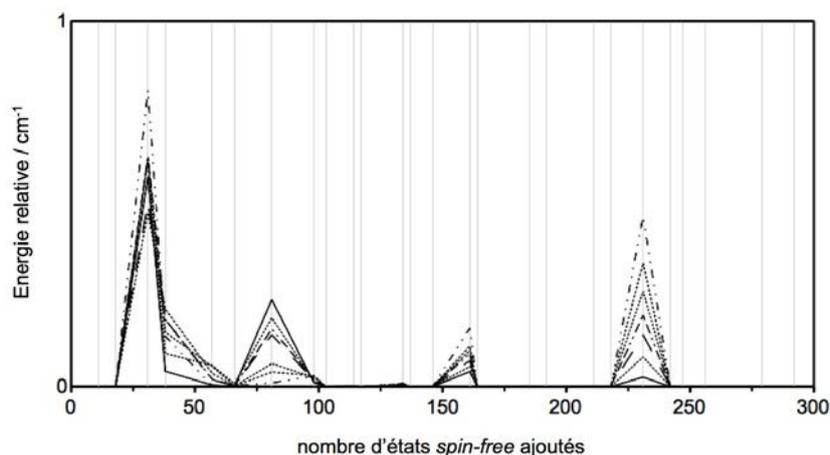


FIGURE 2.8 – Convergence de l'énergie des doublets de Kramer du multiplet fondamental  ${}^6H_{15/2}$  de l'ion dysprosium(III). Les lignes verticales correspondent au nombre de racines effectivement présentes à chaque calcul. Les différentes courbes correspondent aux différents doublets de Kramer du multiplet fondamental  ${}^6H_{15/2}$ .

Pour le complexe (1), le choix est donc fait d'inclure les 21 états sextets, 128 états quadruplets et 130 états doublets dans le calcul du couplage spin-orbite, ce qui correspond au nombre d'états *spin-free* pour lequel les énergies relatives (spin-orbite) des multiplets  ${}^6H_{15/2}$  (Fig. 2.8) et  ${}^4F_{9/2}$  (non représenté) sont sur un plateau de convergence.

### 2.5.3 Le choix des fonctions de base

L'approche CASSCF [3, 4] se distingue des autres approches *multiconfigurationnelles* notamment par l'optimisation simultanée des coefficients des déterminants *et* des coefficients des orbitales dans chaque déterminant. Ainsi, en plus de dépendre du nombre d'états *spin-free* inclus dans le calcul CASSI-SO, la flexibilité de la fonction d'onde des états spin-orbite dépend également de la qualité des fonctions de base utilisées pour décrire les différents atomes du système. Il convient donc de tester la convergence des énergies et fonctions d'onde spin-orbite par rapport à la qualité de ces fonctions de base.

Si les 119 atomes du complexe (1) sont décrits par des fonctions de base triple  $\zeta^m$  un total de 3067 fonctions de base est nécessaire pour décrire le système dans son intégralité, ce qui dépasse (de loin) les ressources à disposition (typiquement, pour un complexe de dysprosium(III), la limite se situe aux alentours de 1000 fonctions de base). Si des fonctions de base de qualité moindre sont utilisées pour les atomes d'hydrogène,<sup>n</sup> 2611 fonctions de base restent tout de même nécessaires. Même en passant à des fonctions de base double  $\zeta$  pour tous les atomes (sauf les atomes d'hydrogène) il n'est pas possible de passer la barre des 1000 fonctions, avec un total de 1295 fonctions de base.

m. Les fonctions de base utilisées dans cette thèse sont de type ANO-RCC [27, 28, 29], telles que définies dans la librairie de MOLCAS [15]. Ces fonctions de base sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques centrées sur les atomes et décrites mathématiquement par des fonctions gaussiennes. Elles sont obtenues par diagonalisation des blocs diagonaux de la matrice densité, dans un hamiltonien quasi-relativiste de type DKH.

n. Les atomes d'hydrogène étant en règle générale relativement éloignés de l'ion dysprosium(III) et ayant un rôle négligeable en terme de magnétisme, une contraction 2s est suffisante.

Une alternative pour diminuer le nombre de fonctions de base consiste à ne pas traiter tous les atomes du système avec la même qualité. En règle générale, l'ion lanthanide trivalent et ses premiers voisins sont traités avec des fonctions de base triple  $\zeta$ , et les atomes restant au moins avec des fonctions de base double  $\zeta$  (en fonction de la taille du système). Il est également possible de simplifier la structure du complexe en éliminant certains atomes ou en les remplaçant par des atomes plus légers. Cette alternative est discutée dans le paragraphe 2.5.4.

Dans ce contexte et pour une version simplifiée du complexe **(1)** (i.e. sans les parties methylpyridine et 4,5-bis(propylthio)-tetrathiafulvalene du ligand **L**, Fig. 2.12, ii), la convergence des énergies et fonctions d'onde spin-orbitales (en terme d'états propres  $|M_J\rangle$ ) est testée en fonction de la taille des fonctions de base des groupes d'atomes suivant : (i) l'atome de dysprosium seul, (ii) ses premiers voisins, (iii) ses seconds voisins et les atomes périphériques (Fig. 2.3). On s'intéresse également aux valeurs principales du tenseur d'anisotropie magnétique de l'état fondamental ( $g_X$ ,  $g_Y$  et  $g_Z$ ) ainsi qu'aux orientations associées dans la molécule, mais aussi à l'évolution des courbes de susceptibilité et d'aimantation.

### Qualité de la fonction de base de l'atome de dysprosium

Dans un premier temps, on teste la fonction de base de l'atome de dysprosium, avec des fonctions de base de qualité double et triple  $\zeta$ , avec et sans fonctions de polarisation<sup>o</sup> :  $7s6p3d2f$  (DZ),  $7s6p3d2f1g$  (DZ+P),  $8s7p4d3f2g$  (TZ) et  $8s7p4d3f2g1h$  (TZ+P). Pour les autres atomes du système, des fonctions de base double  $\zeta$  sans polarisation sont utilisées :  $3s2p$  pour les atomes de carbone, d'azote, d'oxygène et de fluor,  $4s3p$  pour les atomes de soufre et  $2s$  pour les atomes d'hydrogène.

Pour les 4 fonctions de base considérées, les différences entre expérience et théorie sont notables. Tout d'abord, les courbes de susceptibilité calculées ne reproduisent pas l'allure de la courbe expérimentale, avec des valeurs calculées trop faibles à basse température, et trop grandes entre 50 K et 150 K (Fig. 2.9). Il n'y a qu'au-delà de 150 K que les courbes calculées rattrapent la courbe expérimentale. Egalement, l'aimantation calculée à 2 K ne sature pas à hauts champs comme c'est le cas sur la courbe expérimentale (Fig. 2.9). Ce désaccord entre expérience et théorie est dû à une mauvaise description du spectre énergétique. En effet, pour les 4 fonctions de base, les premiers niveaux excités sont trop bas en énergie, par rapport à ceux du spectre expérimental,<sup>p</sup> suggérant que le modèle *ab initio* est incomplet (en terme de structure ou de précision des fonctions de base).

Concernant l'anisotropie magnétique de l'état fondamental, les 4 modèles conduisent à des orientations de l'axe facile du tenseur d'anisotropie magnétique très proche de celle de l'axe déterminé

o. Les fonctions de polarisation sont utilisées pour améliorer la description des atomes loin du noyau. En terme d'orbitales atomiques, elles correspondent généralement à des orbitales dont l'ordre est supérieur (d'après la règle de Klechkowski) à celui des plus hautes orbitales déjà comprises dans la base. Par exemple, pour un atome décrit avec une base minimale, les fonctions de polarisation correspondent aux orbitales atomiques de la première couche électronique laissée vacante.

p. On pourrait également remettre en question le spectre expérimental puisque pour *fit*ter les données de magnétisme avec un nombre raisonnable de paramètres, l'hamiltonien de Stevens est simplifié sur la base de considérations de symétrie qui ne sont pas effectives dans le complexe mais uniquement dans la première sphère de coordination de l'ion dysprosium(III). Par exemple dans le cas présent, l'hamiltonien est effectif pour une symétrie moléculaire d'ordre 4 alors que seul l'environnement proche du complexe **(1)** possède à peu près une symétrie d'ordre 4. Toutefois, même avec une telle approximation, le premier niveau excité est en général bien positionné en terme d'énergie.

expérimentalement, avec des angles de déviation de moins de  $20^\circ$ , soit moins que l'incertitude expérimentale. De plus, les valeurs obtenues pour la composante principale de ce même tenseur (i.e.  $g_z$ ) sont proches de 18 et suggèrent donc une anisotropie magnétique fortement axiale. De prime abord, ces valeurs sont en bon accord avec la valeur expérimentale de 18.65. Toutefois, cette dernière est très certainement sous-estimée. En effet, la valeur expérimentale du produit  $\chi T$  à basse température suggère plutôt un état fondamental  $|M_J\rangle = |\pm 15/2\rangle$  quasi-pur et donc une valeur de  $g_z$  plus proche de 20. D'ailleurs, malgré une contribution importante de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 15/2\rangle$  les fonctions d'onde calculées pour l'état fondamental sont relativement mélangées (Fig. 2.9).

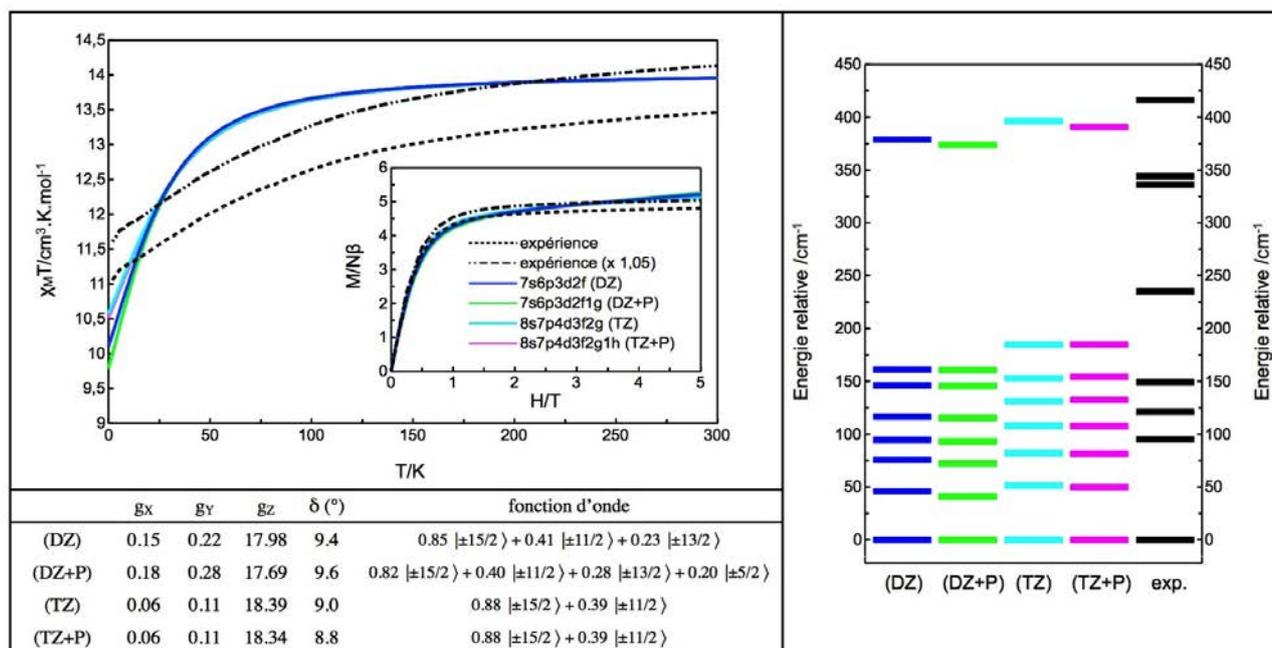


FIGURE 2.9 – Comparaison des grandeurs expérimentales avec les grandeurs calculées avec des fonctions de base double  $\zeta$  sans polarisation (en bleu), double  $\zeta$  avec polarisation (en vert), triple  $\zeta$  sans polarisation (en cyan) et triple  $\zeta$  avec polarisation (en rose) sur l'atome de dysprosium. En haut à gauche, les courbes de susceptibilité (entre 2 K et 300 K) et d'aimantation (à 2 K), avec en noir les courbes expérimentales *brute* et réévaluée par un facteur 1,05 (Ce facteur de réévaluation correspond à l'erreur faite sur la détermination de la masse de l'échantillon utilisé pour faire les mesures) ; en bas à gauche, les valeurs principales du tenseur d'anisotropie magnétique de l'état fondamental avec la déviation entre les orientations de l'axe facile associé et de l'axe d'anisotropie magnétique mesuré ( $\delta$ , en  $^\circ$ ), la composition de la fonction d'onde de l'état fondamental en terme d'états propres  $|M_J\rangle$  ; et à droite, les spectres énergétiques du multiplet fondamental  ${}^6H_{15/2}$ . Le spectre expérimental est obtenu en *fitant* les données expérimentales avec un hamiltonien de type Stevens.??

Au final, même avec une fonction de base triple  $\zeta$  avec polarisation sur l'atome dysprosium(III), le comportement magnétique du complexe (1) n'est pas décrit correctement, en particulier à basse température. Il est donc indispensable de tester également la taille des fonctions de base des premiers voisins de l'atome de dysprosium.

## Qualité des fonctions de base des premiers voisins

Les fonctions de base des premiers voisins de l'ion dysprosium(III), i.e. les six atomes d'oxygène provenant des trois ligands tta<sup>-</sup> ainsi que les deux atomes d'azote provenant du ligand **L**, sont testées avec des fonctions de base de qualité double et triple  $\zeta$ , avec et sans polarisation :  $3s2p$  (DZ),  $3s2p1d$  (DZ+P),  $4s3p2d$  (TZ) et  $4s3p2d1f$  (TZ+P). Concernant les atomes restants du système, une fonction de base triple  $\zeta$  avec polarisation est utilisée pour l'atome de dysprosium  $8s7p4d3f2g1h$ , et des fonctions de base double  $\zeta$  sans polarisation  $3s2p$  pour les atomes de carbone, d'azote (restants) et de fluor,  $4s3p$  pour les atomes de soufre et  $2s$  pour les atomes d'hydrogène.

L'augmentation de la qualité des fonctions de base des premiers voisins de l'ion dysprosium(III) permet d'améliorer de façon significative la description du comportement magnétique du complexe (**1**) (Fig. 2.10). Notamment, le simple ajout de fonctions de polarisation aux fonctions de base double  $\zeta$ , conduit à un bien meilleur accord entre le spectre énergétique calculé et le spectre expérimental du multiplet  ${}^6H_{15/2}$ . Il en résulte que la courbe de susceptibilité magnétique calculée reproduit bien plus fidèlement la courbe expérimentale. Il en va de même pour ce qui est de la saturation de l'aimantation (2 K) à hauts champs. Très probablement, en augmentant la taille des fonctions de base sur les premiers voisins, l'effet du champ cristallin sur les niveaux énergétiques de l'ion dysprosium(III) est mieux décrit.

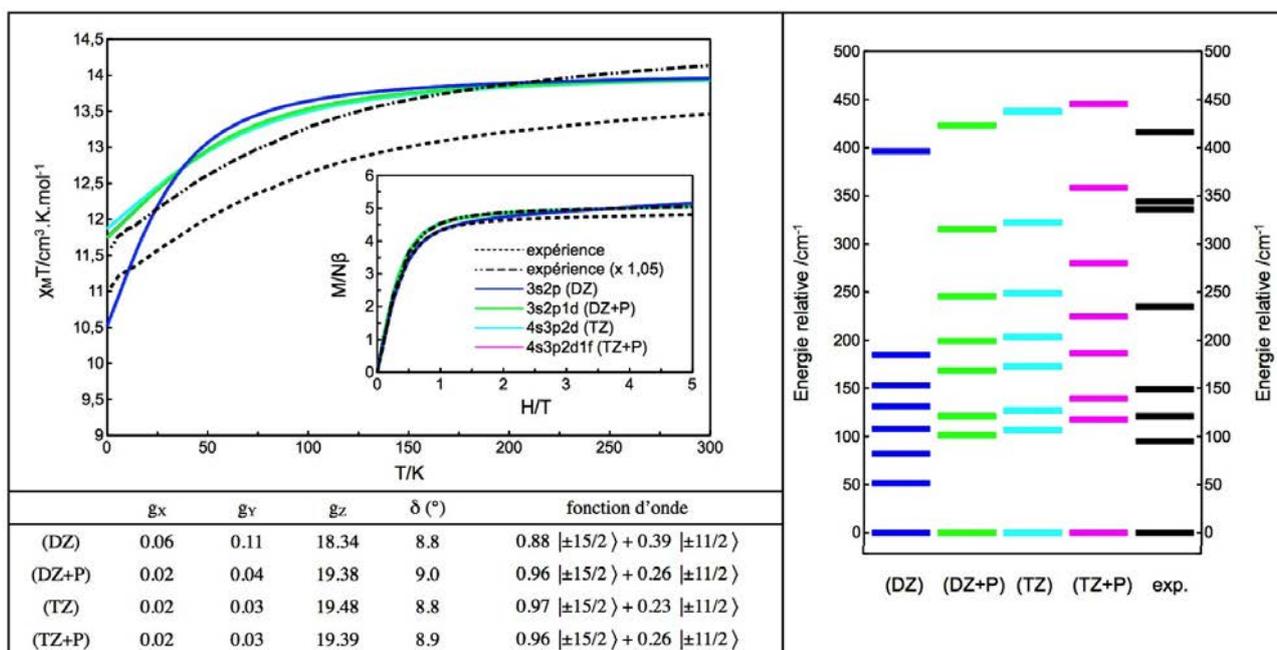


FIGURE 2.10 – Comparaison des grandeurs expérimentales avec les grandeurs calculées avec des fonctions de base de taille variable pour les premiers voisins de l'atome de dysprosium (DZ en bleu, DZ+P en vert, TZ en cyan et TZ+P en rose). En haut à gauche, les courbes de susceptibilité (entre 2 K et 300 K) et d'aimantation (à 2 K), avec en noir les courbes expérimentales *brute* et réévaluée (facteur 1,05); en bas à gauche, les valeurs principales du tenseur d'anisotropie magnétique de l'état fondamental avec la déviation entre les orientations de l'axe facile associé et de l'axe d'anisotropie magnétique mesuré ( $\delta$ , en °), la composition de la fonction d'onde de l'état fondamental en terme de valeurs de  $M_J$ ; et à droite, les spectres énergétiques du multiplet fondamental  ${}^6H_{15/2}$ .

Concernant l'anisotropie magnétique de l'état fondamental, des valeurs de  $g_Z$  proche de 20 sont obtenues, en bon accord, à la fois, avec les valeurs de susceptibilité à basse température (autour de  $12 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), et avec une fonction d'onde composée presque exclusivement de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 15/2\rangle$  (Fig. 2.10). Enfin, pour tous les modèles de base considérés, l'orientation prédite pour l'axe facile associé au tenseur d'anisotropie magnétique de l'état fondamental est en bon accord avec celle déterminée expérimentalement.

Au final, avec des fonctions de base double  $\zeta$  sur les premiers voisins, il est indispensable d'ajouter des fonctions de polarisation. Cependant, comme dans le cas du couplage spin-orbite, cette taille de base peut être insuffisante dans les cas où la symétrie de l'environnement favorise des états spin-orbite *mélangés* en terme d'états propres  $|M_J\rangle$ . Dans ce cas, une base triple  $\zeta$  avec polarisation peut être nécessaire.

### Qualité des fonctions de base des seconds voisins

Pour finir, la qualité des fonctions de base des atomes reliant entre eux les atomes de la première sphère de coordination (aussi appelés seconds voisins), i.e. les atomes notés de  $C_1$  à  $C_{11}$  (Fig. 2.3), est testée avec les fonctions de base suivantes :  $3s2p$  (DZ) et  $3s2p1d$  (DZ+P). Du fait de la distance entre ces atomes et l'ion dysprosium(III), et donc du faible impact attendu de la qualité de leur traitement sur la description du comportement magnétique du complexe (**1**), aucune fonction de base triple  $\zeta$  n'est testée. Dans cette étude, une base triple  $\zeta$  avec polarisation est utilisée pour l'atome de dysprosium, des fonctions de base double  $\zeta$  avec polarisation pour les atomes adjacents d'oxygène et d'azote, et des fonctions de base double  $\zeta$  sans polarisation pour les atomes restants :  $3s2p$  pour les atomes de carbone, d'azote et de fluor,  $4s3p$  pour les atomes de soufre et  $2s$  pour les atomes d'hydrogène.

Peu importe les fonctions de base utilisées, les différences expérience/théorie restent minimales (Fig. 2.11). Dans l'état fondamental, le degré d'axialité du tenseur d'anisotropie magnétique est élevé, avec des valeurs de  $g_Z$  proches de 20 et en accord avec la valeur expérimental de 18.65. Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs de susceptibilité obtenues à basse température (autour de  $12 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), mais aussi avec la saturation de l'aimantation autour de  $5N\beta$  à hauts champs, ou encore avec une fonction d'onde principalement composée de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 15/2\rangle$ . Enfin, pour les deux modèles, l'orientation de l'axe facile associé au tenseur d'anisotropie magnétique de l'état fondamental est en bon accord avec l'orientation déterminée expérimentalement.

La seule différence notable entre expérience et théorie apparaît pour les états de plus haute énergie dans le spectre du multiplet fondamental  ${}^6H_{15/2}$  (Fig. 2.11). Ceci explique que la correspondance entre les courbes théoriques et expérimentale ne soit pas parfaite à haute température. Toutefois l'allure générale de la courbe est bien reproduite.

Pour le complexe (**1**) des fonctions de base double  $\zeta$  sans polarisation semblent donc suffisantes pour les seconds voisins. Cependant, comme précédemment, cette qualité peut être insuffisante dans les cas où la symétrie de l'environnement favorise des états spin-orbite très *mélangés* en terme d'états propres  $|M_J\rangle$ . Dans ce cas, il est bien souvent suffisant d'ajouter des fonctions de polarisation aux fonctions double  $\zeta$ .

Au final, le choix est fait d'utiliser une base triple  $\zeta$  avec polarisation pour l'atome de dysprosium, des fonctions de base double  $\zeta$  avec polarisation pour les premiers voisins et des fonctions de base

double  $\zeta$  sans polarisation pour les atomes restants. Cependant, la taille de ces fonctions de base peut être amenée à changer avec le système étudié, notamment en fonction de la taille de ce dernier, de sa symétrie ou encore en raison d'interactions faibles et/ou supramoléculaires.

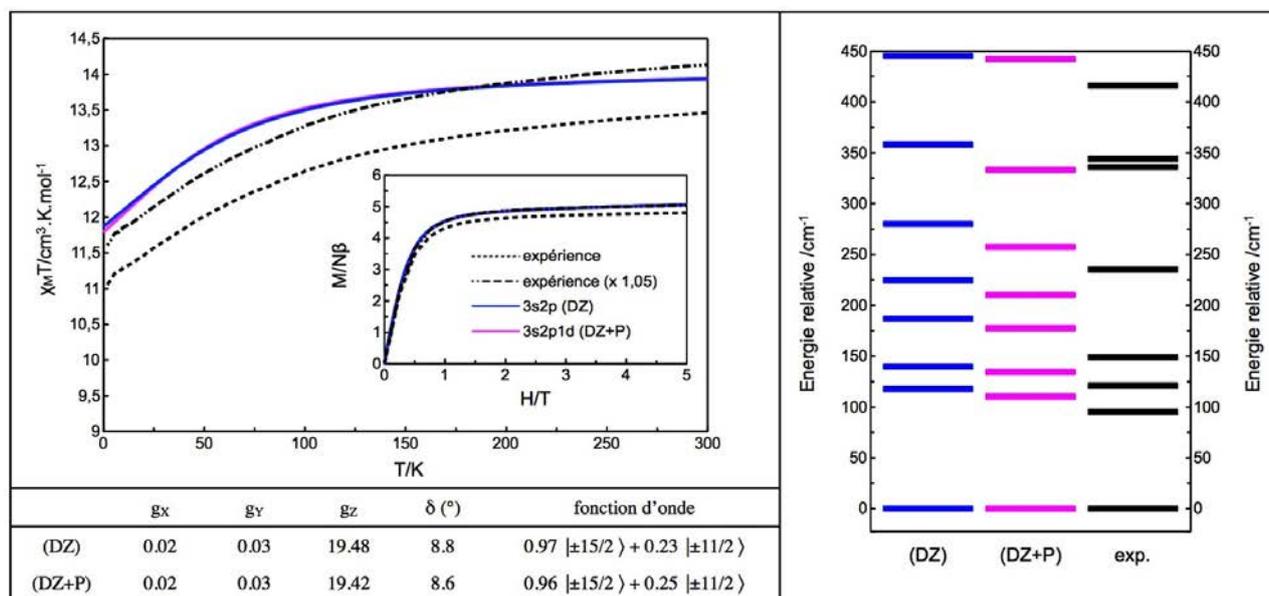


FIGURE 2.11 – Comparaison des grandeurs expérimentales avec les grandeurs calculées pour des fonctions de base double  $\zeta$  sans polarisation (en bleu) et des fonctions de base double  $\zeta$  avec polarisation (en rose) sur les seconds voisins. En haut à gauche, les courbes de susceptibilité (entre 2 K et 300 K) et d'aimantation (à 2 K), avec en noir les courbes expérimentales *brute* et réévaluée (facteur 1,05); en bas à gauche, les valeurs principales du tenseur d'anisotropie magnétique de l'état fondamental avec la déviation entre les orientations de l'axe facile associé et de l'axe d'anisotropie magnétique mesuré ( $\delta$ , en °), la composition de la fonction d'onde de l'état fondamental en terme d'états propres  $|M_J\rangle$ ; et à droite, les spectres énergétiques du multiplet fondamental  ${}^6H_{15/2}$ .

## 2.5.4 Le choix du modèle structural

Comme évoqué plus haut, une autre possibilité pour diminuer le nombre de fonctions de base dans le système consiste à le simplifier, du point de vue de sa structure (cette approche est en général utilisée en combinaison avec des fonctions de base de taille variable). Toutefois, ces simplifications ne doivent pas interférer avec les propriétés physico-chimiques et plus particulièrement avec les propriétés magnétiques du système. Dans le cas du complexe (1), la structure complète contient 119 atomes et plusieurs modèles sont considérés pour la simplifier (Fig. 2.12), notamment, en remplaçant :

- (i) les parties 2-méthylpyridine et 4,5-bis(propylthio)-tétrathiafulvalène du ligand **L**, et les groupes  $-\text{CF}_3$  et  $-\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$  des ligand  $\text{tta}^-$  par des atomes d'hydrogène ;
- (ii) les parties 2-méthylpyridine et 4,5-bis(propylthio)-tétrathiafulvalène du ligand **L** par des atomes d'hydrogène ;
- (iii) la partie 4,5-bis(propylthio)-tétrathiafulvalène du ligand **L** par des atomes d'hydrogène ; et
- (iv) la partie 2-méthylpyridine du ligand **L** par des atomes d'hydrogène.

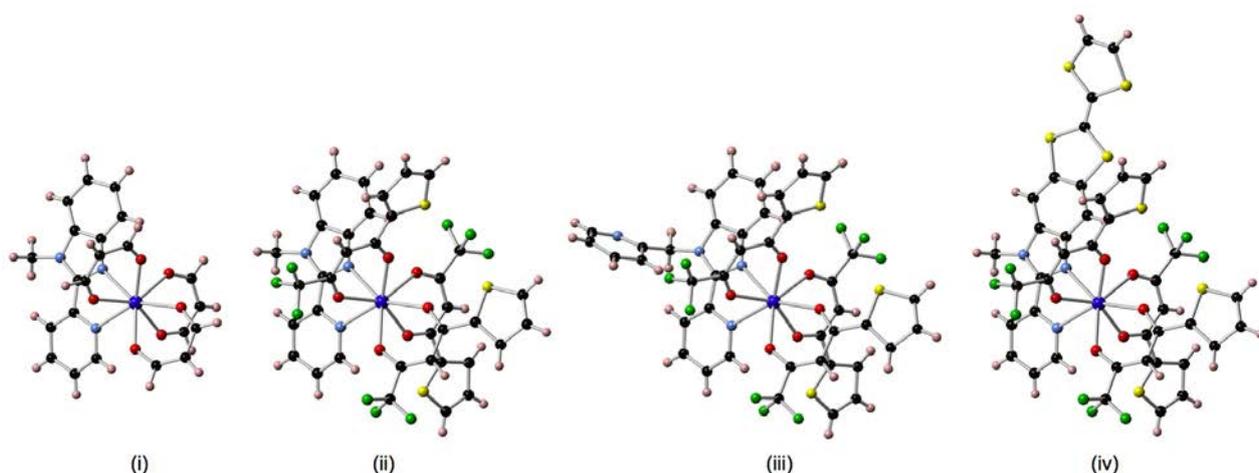


FIGURE 2.12 – Représentation de la structure chimique associée aux modèles (i), (ii), (iii) et (iv). Pour le code couleur, se référer à la figure 2.3.

Dans cette étude, de même que pour l'ensemble des complexes étudiés dans cette thèse, les calculs *ab initio* sont réalisés à partir de la structure cristallographique du complexe, sans optimisation préalable. Cependant, lorsque des atomes d'hydrogène et/ou de fluor sont suspectés d'être impliqués dans des interactions faibles et/ou supra-moléculaires pouvant influencer le comportement magnétique du système, la structure est partiellement optimisée (atomes d'hydrogène et de fluor uniquement) par un calcul DFT/PBE0 (Gaussian 09).<sup>q</sup>

Les fonctions de base suivantes sont utilisées : *8s7p4d3f2g1h* pour l'atome de dysprosium, *4s3p2d* pour les atomes d'azote et d'oxygène de la première sphère de coordination et *4s3p*, *3s2p* et *2s*, respectivement pour les atomes de soufre, carbone, azote et fluor, et hydrogène restants. Le tableau (2.1) résume pour chaque modèle le nombre d'atomes, le nombre de fonctions de base ainsi que la durée des calculs CASSCF/SI-SO associés.

Tableau 2.1 – Caractéristiques des modèles structuraux (i), (ii), (iii) et (iv). Les données pour la structure entière sont également fournies, même si le calcul n'est pas réalisable. La durée de calcul est donnée sur plus ou moins un processeur.

modèles structuraux	nombre d'atomes	nombre de fonctions de base	durée du calcul (en heures)
(i)	52	530	11
(ii)	82	791	45
(iii)	91	851	59
(iv)	90	879	55
-	119	1014	-

q. Pour ce calcul, l'atome de dysprosium est remplacé par un atome d'yttrium. Des fonctions de base SVP et pseudo-potentiels "Stuttgart/Dresden" sont utilisés pour décrire l'atome d'yttrium, et des fonctions de base SVP, pour les autres atomes.

L'évolution du comportement magnétique pour ces différents modèles est testée par comparaison des courbes de susceptibilité magnétique (entre 2 K et 300 K) et d'aimantation (à 2 K), de la valeur  $g_Z$  du tenseur d'anisotropie magnétique de l'état fondamental avec les directions associées de ce tenseur, de la composition des fonctions d'onde de l'état fondamental en terme d'états propres  $|M_J\rangle$ , et de l'éclatement énergétique du multiplet fondamental  ${}^6H_{15/2}$ .

Tout d'abord, pour tous les modèles, le degré d'axialité de l'anisotropie magnétique de l'état fondamental est très élevé, avec une valeur de  $g_Z$  proche de 20 et des valeurs de  $g_X$  et  $g_Y$  proches de zéro (Fig. 2.13). Ce qui est en très bon accord avec la valeur expérimentale de  $g_Z$ , i.e. 18.65 (Fig. 2.13). Cette valeur est cohérente avec la valeur du produit  $\chi T$  à basse température (autour de  $12 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), la saturation de l'aimantation autour de  $5N\beta$  à hauts champs, et le fait que la fonction d'onde de l'état fondamental est principalement composée de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 15/2\rangle$  (Fig. 2.13). Concernant l'allure des courbes de susceptibilité à proprement parler (Fig. 2.13), de légères différences apparaissent pour le modèle (i) (Fig. 2.13). Elles proviennent principalement des différences observées dans le spectre énergétique du multiplet fondamental  ${}^6H_{15/2}$ . En effet, pour le modèle (i), ce spectre diffère de façon significative de ceux calculés pour les modèles (ii), (iii) et (iv), avec éclatement énergétique global plus important d'environ  $50 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 2.13). Enfin, pour tous les modèles, l'orientation de l'axe facile associé au tenseur d'anisotropie magnétique de l'état fondamental est en bon accord avec l'orientation déterminée expérimentalement.

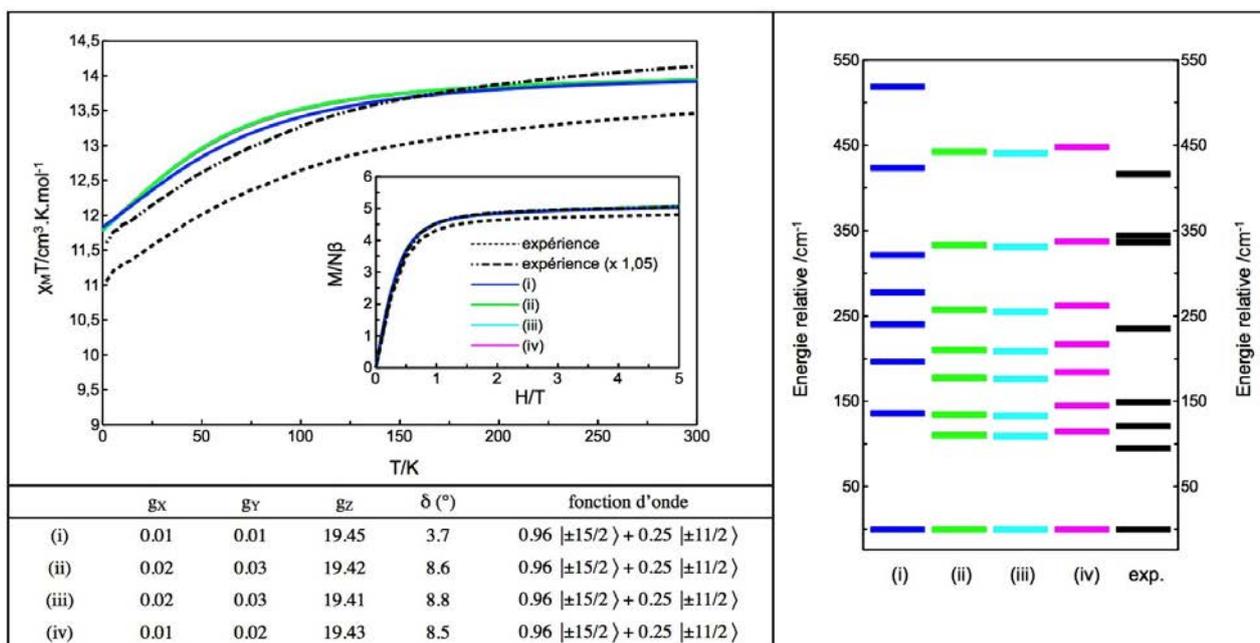


FIGURE 2.13 – Comparaison des grandeurs expérimentales avec les grandeurs calculées avec les différents modèles structuraux (i) en bleu, (ii) en vert, (iii) en cyan et (iv) en rose. En haut à gauche, les courbes de susceptibilité (entre 2 K et 300 K) et d'aimantation (à 2 K), avec en noir les courbes expérimentales *brute* et réévaluée (facteur 1,05); en bas à gauche, les valeurs principales du tenseur d'anisotropie magnétique pour l'état fondamental avec la déviation entre les orientations de l'axe d'anisotropie associé et de l'axe d'anisotropie magnétique mesuré expérimentalement ( $\delta$ , en °), la composition de la fonction d'onde de l'état fondamental en terme d'états propres  $|M_J\rangle$ ; et à droite, les spectres énergétiques du multiplet fondamental  ${}^6H_{15/2}$ .

Au final, le modèle (ii) est celui qui permet le meilleur compromis entre la taille du modèle structural (en terme de nombre d'atomes) et la qualité de la description du comportement magnétique, même si, pour tous les modèles considérés, les différences de comportement restent minimales. Ceci n'est pas très surprenant étant donné que les simplifications opérées sur le ligand **L** sont relativement éloignées du centre métallique ( $> 5 \text{ \AA}$ ). A cette distance, elles sont donc supposées ne pas influencer le magnétisme du complexe (**1**) de façon significative.

### 2.5.5 Conclusion

En conclusion, même si les études présentés ci-dessus ne sont pas transférables à tous les systèmes étudiés dans le cadre de cette thèse, elles donnent un ordre d'idée des valeurs à donner au différents paramètres intervenants dans un calcul de type CASSCF/PT2/SI-SO. Toutefois, lorsque la taille du système le permet, il convient d'inclure au moins 21 états sextets, 128 états quadruplets et 130 états doublets dans le calcul du couplage spin-orbite. De même, des fonctions de base triple  $\zeta$  avec et sans polarisation sont recommandées (au minimum) pour l'ion lanthanide trivalent et ses premiers voisins, respectivement. Le choix de la structure modèle est plus dépendant du système. Cependant, remplacer de façon systématique des parties volumineuses de ligands éloignées de l'ion lanthanide trivalent par des atomes d'hydrogène semble ne pas être une approximation trop violente. La simplification des ligands de type  $\beta$ -diketonate n'est par contre pas recommandée.

## Bibliographie

- [1] III, H. F. S., editor, *Methods of Electronic Structure Theory*, Springer Science, 1977.
- [2] Szabo, A. and Ostlung, N. S., *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications Inc., 1996.
- [3] Roos, B. O., Taylor, P. R., and Siegbahn, P. E. M., *Chem. Phys.* **48** (1980) 157.
- [4] Roos, B. O., *Adv. Chem. Phys.* **69** (1987) 399.
- [5] Andersson, K., Malmqvist, P.-A., Roos, B. O., Sadlej, A. J., and Wolinski, K., *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 5483.
- [6] Ghigo, G., Roos, B. O., and Malmqvist, P.-A., *Chem. Phys. Lett.* **396** (2004) 142.
- [7] Angeli, C., Cimiraglia, R., Evangelisti, S., Leininger, T., and Malrieu, J.-P., *J. Chem. Phys.* **114** (2001) 10252.
- [8] Angeli, C., Cimiraglia, R., and Malrieu, J.-P., *Chem. Phys. Lett.* **350** (2001) 297.
- [9] Angeli, C., Cimiraglia, R., and Malrieu, J.-P., *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 9138.
- [10] Reiher, M. and Wolf, A., *Relativistic Quantum Chemistry*, Wiley-VCH, 2014.
- [11] Reiher, M., *Theor. Chem. Acc.* **116** (2006) 241.
- [12] Reiher, M., *Wiley Interdisciplinary Review : Computational Molecular Science* **2** (2011) 139.
- [13] Malmqvist, P.-A. and Roos, B. O., *Chem. Phys. Lett.* **155** (1989) 189.
- [14] Malmqvist, P.-A., Roos, B. O., and Schimmelpfennig, B., *Chem. Phys. Lett.* **357** (2002) 230.
- [15] Aquilante, F. et al., *J. Comput. Chem.* **31** (2010) 224.
- [16] Cucinotta, G. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 1606.
- [17] Chibotaru, L. F., Ungur, L., and Soncini, A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 4126.
- [18] Chibotaru, L. F., Ungur, L., Aronica, C., Pilet, G., and Luneau, D., *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 12445.
- [19] Jung, J. et al., *Beilstein J. Nanotechnol.* **5** (2014) 2267.
- [20] Jung, J. et al., *Eur. J. Inorg. Chem* (2014) 3888.
- [21] da Cunha, T. T. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 16332.
- [22] Chibotaru, L. F. and Ungur, L., *J. Chem. Phys.* **137** (2012) 064112.
- [23] Maurice, R. et al., *J. Chem. Theory Comput.* **5** (2009) 2977.
- [24] Vahtras, O., Engström, M., and Schimmelpfennig, B., *Chem. Phys. Lett.* **351** (2002) 424.
- [25] Chibotaru, L. F., Ceulemans, A., and Bolvin, H., *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 033003.
- [26] Bolvin, H., *ChemPhysChem.* **7** (2006) 1575.
- [27] Roos, B. O., Lindh, R., Malmqvist, P.-A., Veryazov, V., and Widmark, P.-O., *J. Phys. Chem. A* **108** (2004) 2851.
- [28] Roos, B. O., Lindh, R., Malmqvist, P.-A., Veryazov, V., and Widmark, P.-O., *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 6575.
- [29] Roos, B. O. et al., *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 11431.

- [30] Lucaccini, E., Sorace, L., Perfetti, M., Costes, J.-P., and Sessoli, R., *Chem. Commun.* **50** (2014) 1648.
- [31] Perfetti, M., Lucaccini, E., Sorace, L., Costes, J.-P., and Sessoli, R., *Inorg. Chem.* **54** (2015) 3090.
- [32] Finley, J., Malmqvist, P.-A., Roos, B. O., and Serrano-Andrés, L., *Chem. Phys. Lett.* **288** (1998) 299.



**Etude *ab initio* de complexes magnétiques à  
base d'ions dysprosium(III)**



# Introduction

Les complexes de dysprosium(III) sont certainement les complexes de lanthanide les plus étudiés dans le domaine du magnétisme moléculaire comme peuvent en attester les nombreuses revues parues sur le sujet ces dix dernières années (voir chapitre 1 pour plus de détails). L'ion dysprosium(III) confère en effet aux molécules qui le contiennent toutes les caractéristiques indispensables à l'observation d'un comportement de molécule aimant. Notamment, le moment magnétique effectif associé à l'état fondamental (décrit par le terme spectroscopique  ${}^6\text{H}_{15/2}$ ), est le plus grand de la série des lanthanides, avec  $10.61\mu_B$ . Egalement, du fait de sa forte anisotropie intrinsèque, l'ion dysprosium(III) conduit quasi-systématiquement à des complexes avec une forte anisotropie magnétique. Enfin, la densité 4f de l'ion dysprosium(III) étant de forme plutôt oblate, l'état propre associé à la plus grande valeur de  $M_J$  (i.e.  $\pm 15/2$ ), est stabilisé par un environnement de type sandwich, tel que par exemple des environnements de symétrie (ou pseudo-symétrie)  $D_{4d}$ ,  $C_{2v}$  ou encore  $D_{2d}$ . Ces environnements est d'ailleurs parmi les plus répandus pour l'ion dysprosium(III).

Dans les chapitres qui suivent, l'approche CASSCF/SI-SO est utilisée pour différents complexes de dysprosium(III) afin de rationaliser le comportement magnétique de ces derniers, en corrélation directe avec les données expérimentales. En particulier, on s'intéresse à des complexes dont l'origine du comportement magnétique n'est ni évidente ni intuitive.



# Chapitre 3

## Influence de l'architecture supramoléculaire sur le comportement magnétique des complexes $\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}$ et $\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}'$

### Sommaire

---

<b>3.1 Les complexes <math>\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}</math> et <math>\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}'</math></b> . . . . .	<b>99</b>
3.1.1 Structure des complexes $\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}$ et $\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}'$ . . . . .	99
3.1.2 Comportement magnétique des complexes $\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}$ et $\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}'$ . . . . .	100
<b>3.2 Origine du comportement magnétique des complexes <math>\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}</math> et <math>\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}'</math></b>	<b>102</b>
3.2.1 Rôle de l'alkylation du ligand <b>L</b> . . . . .	102
3.2.2 Rôle de l'architecture supramoléculaire (ou de l'empilement cristallin) . . . . .	105
<b>3.3 Conclusion</b> . . . . .	<b>108</b>
<b>Annexes</b> . . . . .	<b>110</b>
Détails calculatoires : $\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}$ . . . . .	110
Détails calculatoires : $\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}'$ . . . . .	111
<b>Bibliographie</b> . . . . .	<b>113</b>

---



## 3.1 Les complexes $\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}$ et $\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}'$

### 3.1.1 Structure des complexes $\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}$ et $\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}'$

Le complexe  $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}]$  (noté **(2)** dans la suite) [1] (Fig. 3.1) est en quelque sorte l'analogue  $\text{hfac}^-$  du complexe  $[\text{Dy}(\text{tta})_3\text{L}]$  (**(1)**) [2] discuté à la fin du chapitre précédent, puisque les trois ligands  $\text{tta}^-$  (i.e. 2-thenoyltrifluoroacetate) du complexe (**(1)**) sont remplacés par trois ligands  $\text{hfac}^-$  (i.e. 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonate) dans le complexe (**(2)**). Le ligand **L** reste pour sa part inchangé, correspondant au 4,5-bis(propylthio)-tetrathiafulvalène-2-(2-pyridyl)-3-(2-pyridinylmethyl) benzimidazole (Fig. 3.1). Le complexe  $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}']$  (noté **(3)** dans la suite) [1] est presque identique au complexe (**(2)**), avec le groupement 2-pyridinylmethyl du ligand **L** remplacé par un atome d'hydrogène dans le ligand **L'**. Le ligand **L'** correspond donc au 4,5-bis(propylthio)-tetrathiafulvalène-2-(2-pyridyl)benzimidazole (Fig. 3.1).

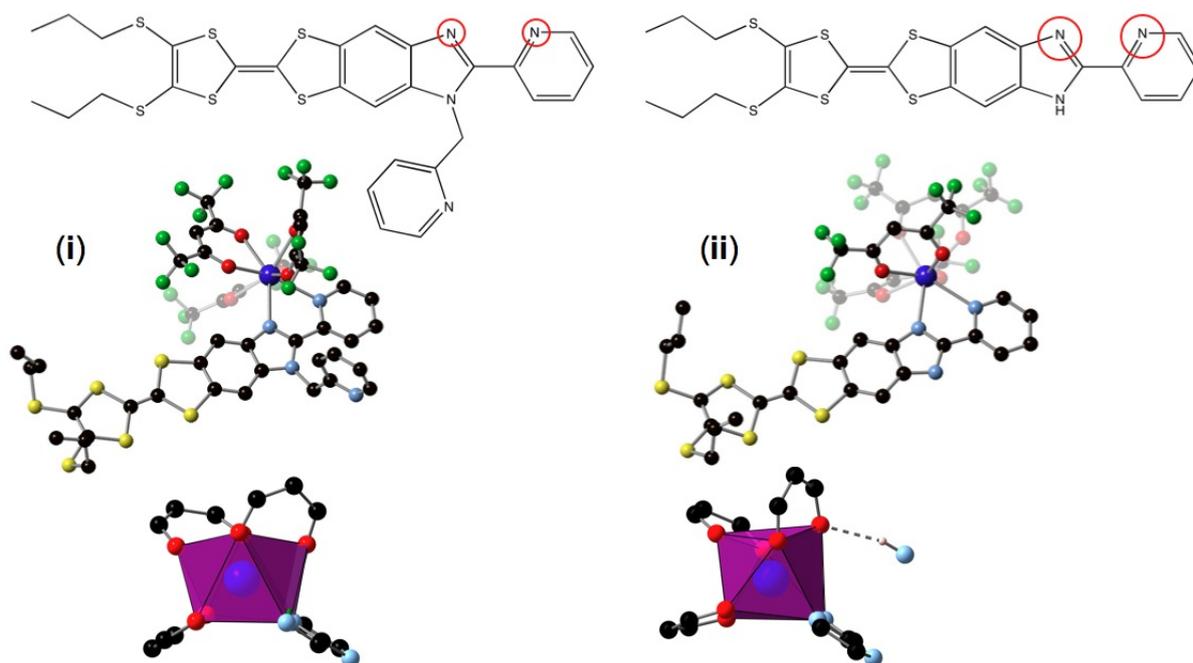


FIGURE 3.1 – Représentation de la structure chimique des ligands **L** (à gauche) et **L'** (à droite), ainsi que des complexes  $\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}$  (i) et  $\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}'$  (ii), avec pour chacun de ces complexes, une représentation du polyèdre de coordination de l'ion dysprosium(III). Pour chaque ligand, les cercles rouges notifient les atomes par lesquels il se lie à l'ion dysprosium(III). Les sphères noires correspondent aux atomes de carbone, les sphères bleues claires, aux atomes d'azote, les sphères rouges, aux atomes d'oxygènes, les sphères vertes, aux atomes de fluor, les sphères jaunes, aux atomes de soufre et la sphère bleue foncée, à l'atome de dysprosium. Ce code couleur est conservé pour le reste du chapitre. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés par souci de clarté.

Dans ces deux complexes, **(2)** et **(3)**, l'ion dysprosium(III) se trouve dans un environnement  $\text{N}_2\text{O}_6$ , de symétrie  $D_{4d}$  pour le complexe **(2)** et de symétrie  $D_{2d}$  pour le complexe **(3)**. Dans les deux cas, les deux atomes d'azote proviennent des ligands **L** et **L'**, et les six atomes d'oxygène, des trois ligands  $\text{hfac}^-$ . Le complexe **(2)** cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/c$ , et le complexe **(3)**, dans le groupe

P $\bar{1}$ . Il est donc possible, pour le complexe **(3)**, de déterminer expérimentalement l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique (Fig. 3.3) [3]. Pour les deux complexes, les unités moléculaires sont disposées tête-bêche dans le cristal, conduisant à la formation de dimères par  $\pi$ -stacking. Dans le cas particulier du complexe **(3)**, les dimères sont également reliés entre eux par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Plus précisément, cette liaison relie l'atome d'oxygène d'un des ligands  $\text{hfac}^-$  d'une molécule à l'atome d'azote du groupement imidazole (dans le ligand **L'**) d'une molécule voisine (Fig. 3.2). La distance O-N est de 2.93 Å.

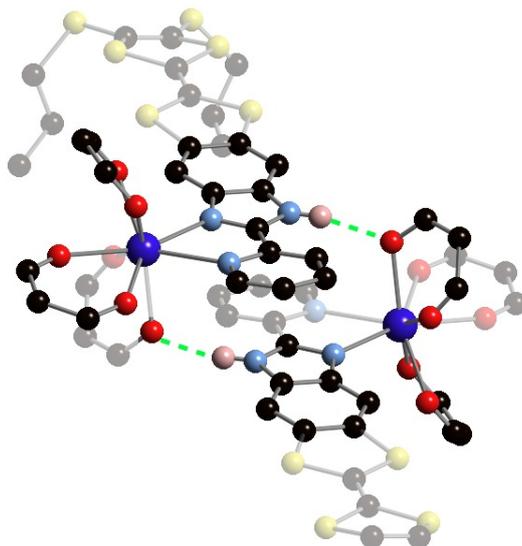


FIGURE 3.2 – Représentation de la configuration tête-bêche adoptée par les molécules du complexe **(3)** dans le cristal. Les pointillés verts permettent de localiser la liaison hydrogène entre l'atome d'oxygène d'un des groupements  $\text{hfac}^-$  et le groupement imidazole de la molécule voisine. Les atomes d'hydrogène autres que ceux impliqués dans les liaisons hydrogène sont omis de la représentation par souci de clarté.

Tout comme pour le complexe **(1)**, la longueur de la liaison C=C dans le groupement TTF (2.34 Å dans le complexe **(2)** et 2.35 Å dans le complexe **(3)**) atteste de la neutralité de ces deux complexes. Enfin, les distances minimales Dy-Dy (7.85 Å dans le complexe **(2)** et 7.93 Å dans le complexe **(3)**) suggèrent que les unités moléculaires sont indépendantes les une des autres magnétiquement.

### 3.1.2 Comportement magnétique des complexes $\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}$ et $\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}'$

Malgré leurs structures proches, les complexes **(2)** et **(3)** sont caractérisés par des comportements magnétiques distincts [1]. A l'état solide (cristallin), le complexe **(2)** possède une relaxation lente de son moment magnétique, avec un signal hors-phase de la susceptibilité magnétique (voir Fig. 7 de la référence [1]), contrairement au complexe **(3)** (voir Fig. S4 de la référence [1]). En solution, par contre, les deux complexes présentent une relaxation lente de leur moment magnétique.

Egalement, concernant l'évolution du produit  $\chi T$  avec la température (à l'état solide). Pour le complexe **(2)**,  $\chi T$  vaut  $11.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 2 K (Fig. 3.3), indiquant que l'état fondamental est composé principalement de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 15/2\rangle$ , et que le complexe possède une anisotropie magnétique fortement axiale. Ceci est confirmé par la saturation de l'aimantation observée à  $5 N\beta$ .

Pour le complexe **(3)** par contre, le produit  $\chi T$  vaut  $9.67 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 2 K (Fig. 3.3), ce qui sous-entend que l'état fondamental n'est pas composé uniquement de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 15/2\rangle$ , mais plutôt d'une combinaison linéaire d'états propres  $|M_J\rangle$ . La simulation des données expérimentales en utilisant un hamiltonien modèle faisant intervenir des opérateurs de Stevens<sup>a</sup> suggère une contribution des états propres  $|M_J\rangle = |\pm 15/2\rangle$  et  $|M_J\rangle = |\pm 7/2\rangle$  (Tab. 3.1). A température ambiante, pour les deux complexes, la valeur du produit  $\chi T$  est proche de  $14.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ce qui prouve que l'état fondamental des complexes **(2)** et **(3)** provient bien du multiplet  ${}^6\text{H}_{15/2}$ .

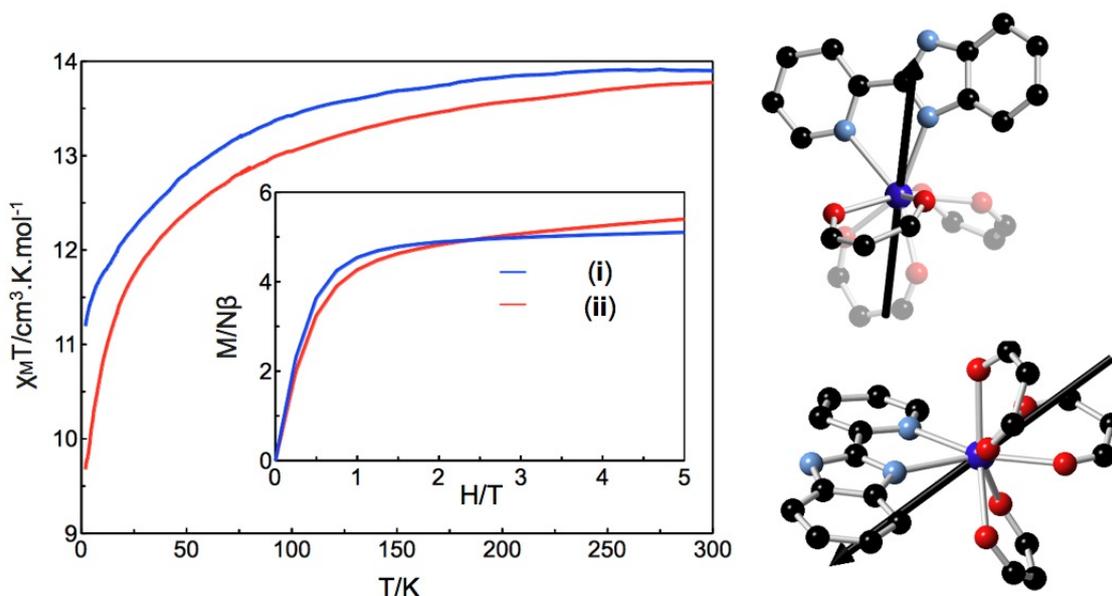


FIGURE 3.3 – Représentation des courbes de susceptibilité magnétique mesurées entre 2 K et 300 K et des courbes d'aimantation à 2 K pour les complexes **(2)** (i) et **(3)** (ii). L'orientation expérimentale de l'axe principale d'anisotropie magnétique pour le complexe **(3)** est représentée (à droite) suivant deux vues différentes. Comme le complexe **(2)** ne cristallise pas dans le groupe d'espace  $\text{P}\bar{1}$ , il n'est pas possible de déterminer expérimentalement l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique de son état fondamental. Les atomes d'hydrogène sont omis de la représentation par souci de clarté.

Concernant l'anisotropie magnétique, son orientation ne peut être déterminée que pour le complexe **(3)** qui cristallise dans le groupe d'espace  $\text{P}\bar{1}$ . A l'état fondamental, l'orientation de l'axe de facile aimantation est représentée sur la figure 3.3. Cette orientation est relativement différente de celle obtenue pour le complexe **(1)** [2], pour lequel l'axe de facile aimantation de l'état fondamental s'oriente perpendiculairement au ligand **L**. Cette différence notable est plutôt inattendue puisque les deux complexes possèdent des structures proches. Pour le complexe **(2)**, dont la structure est plus proche de celle du complexe **(1)** que ne l'est celle du complexe **(3)**,<sup>b</sup> on s'attend cette fois à ce que l'axe d'anisotropie magnétique vienne également se positionner perpendiculairement au plan du ligand **L**.

Sur la base des seules données expérimentales, il n'est pas possible de conclure définitivement sur les raisons qui font que le comportement magnétique des complexes **(2)** et **(3)** est si différent. Dans

a. Voir annexe p. 47 pour plus de détails.

b. Les complexes **(1)** et **(2)** font intervenir le même ligand **L**, différent du ligand **L'**, présent dans le complexe **(3)**.

ce contexte, l'approche *ab initio* est utilisée pour tenter de rationaliser le fait qu'un comportement de molécule aimant est observé pour le complexe (2) et pas pour le complexe (3) à l'état solide, alors même que ces deux complexes possèdent une structure très proche et une relaxation lente de leur moment magnétique en solution [4].

## 3.2 Origine du comportement magnétique des complexes Dy(hfac)<sub>3</sub>L et Dy(hfac)<sub>3</sub>L'

### 3.2.1 Rôle de l'alkylation du ligand L

Dans un premier temps, on cherche à savoir si la différence de comportement magnétique entre les complexes (2) et (3) peut provenir de la présence du bras 2-pyridinylmethyl sur le ligand L et/ou des différences géométriques dans le polyèdre de coordination des deux complexes. Pour ce faire, les propriétés magnétiques de (2) et (3) sont étudiées par l'approche *ab initio* CASSCF/SI-SO (voir annexes p. 110 et p. 111). On considère également un complexe modèle, noté (2)\*. Ce dernier est intermédiaire entre (2) et (3). Il possède le même polyèdre de coordination que le complexe (2) mais est associé au ligand L' du complexe (3).

Pour le complexe (2), la courbe de susceptibilité calculée est en très bon accord avec la courbe expérimentale (Fig. 3.4). En particulier, la valeur du produit  $\chi T$  calculée à basse température ( $11.14 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) est en accord avec la valeur expérimentale ( $11.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Egalement, la saturation de l'aimantation à  $5 N\beta$  pour les hauts champs est bien reproduite (Fig. 3.4). Ces résultats suggèrent que l'état fondamental de (2) est très certainement composé majoritairement de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 15/2\rangle$ . Il en va de même pour la valeur calculée à l'état fondamental pour  $g_Z$  (19.23) qui est très proche de 20. Finalement, cette hypothèse est confirmée à la fois par le calcul et par la simulation des données expérimentales (Tab. 3.1, Stevens).

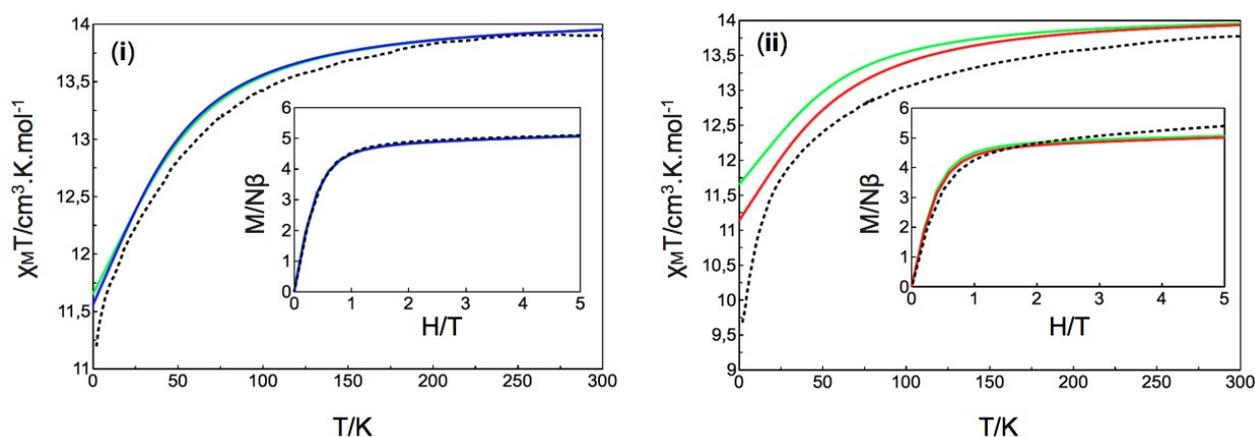


FIGURE 3.4 – Représentation des courbes de susceptibilité magnétique entre 2 K et 300 K et d'aimantation à 2 K calculées (traits pleins) et mesurées (en pointillés noirs) pour les complexes (2) (i) et (3) (ii), ainsi que pour le complexe modèle (2)\* (en vert).

La valeur calculée pour  $g_Z$  (i.e. 19.23) suggère également que l'anisotropie magnétique du complexe (2) est fortement axiale. L'axe de facile aimantation associée au tenseur d'anisotropie magnétique de

l'état fondamental est représenté sur la figure 3.5. Il possède une orientation très proche de celle déterminée expérimentalement pour le complexe (1), à savoir, quasiment perpendiculaire à la direction du ligand L.

L'éclatement énergétique *ab initio* du multiplet fondamental  ${}^6H_{15/2}$  rejoint l'éclatement obtenu via les opérateurs de Stevens (Tab. 3.1), en particulier pour les états de plus basse énergie.<sup>c</sup>

Tous ces résultats suggèrent que le comportement magnétique du complexe (2) est gouverné par la couche 4f de l'ion dysprosium(III). En effet, le fait de tenir compte de la corrélation dynamique avec un calcul de type CASPT2 ne modifie en rien les résultats obtenus au niveau CASSCF.

Pour le complexe (3), la situation est tout autre puisque les résultats *ab initio* ne reproduisent pas aussi bien les données expérimentales. Notamment, la valeur du produit  $\chi T$  à basse température ( $11.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) est relativement éloignée de la valeur expérimentale ( $9.67 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), suggérant que l'état fondamental du système est mal décrit (Fig. 3.4). Ceci est confirmé par le désaccord entre expérience et théorie en ce qui concerne l'allure de la courbe d'aimantation à 2 K : alors que la courbe expérimentale ne sature pas à hauts champs, la courbe *ab initio* sature elle autour de  $5N\beta$  (Fig. 3.4). Egalement, l'énergie du premier état excité (i.e.  $91 \text{ cm}^{-1}$ ) est près de 4 fois plus importante que celle déterminée via les opérateurs de Stevens (i.e.  $25 \text{ cm}^{-1}$ ) (Tab. 3.1).

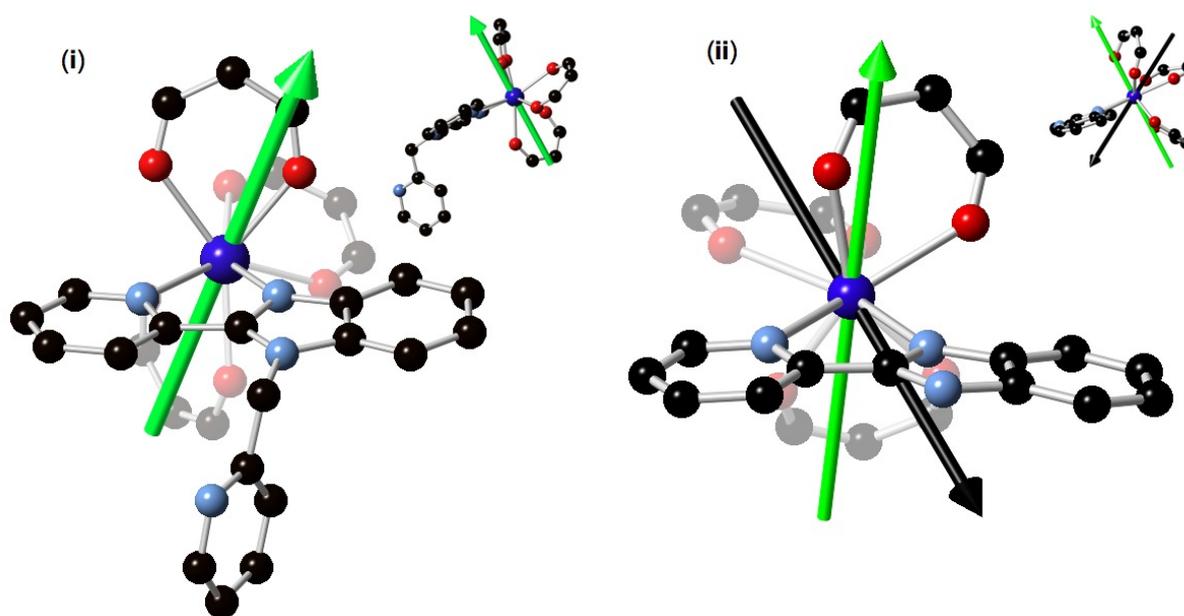


FIGURE 3.5 – Représentation de l'orientation de l'axe principal d'anisotropie magnétique calculé (en vert) et mesuré (en noir) pour les complexes (2) (i) et (3) (ii). Comme le complexe (2) ne cristallise pas dans le groupe d'espace  $P\bar{1}$ , il n'est pas possible de déterminer expérimentalement son axe d'anisotropie magnétique. Les atomes d'hydrogène sont omis de la représentation par souci de clarté.

Les valeurs principales du tenseur d'anisotropie magnétique (i.e.  $g_X$ ,  $g_Y$  et  $g_Z$ ) indiquent également un désaccord entre expérience et théorie, puisque les valeurs calculées suggèrent une anisotropie

c. L'utilisation des opérateurs de Stevens pour simuler et analyser les données expérimentales de magnétisme repose sur d'importantes approximations concernant la symétrie du complexe étudié. En générale, cette dernière est en fait déterminée uniquement par la symétrie de la première sphère de coordination, et de façon approximative. De ce fait, l'analyse avec les opérateurs de Stevens ne peut finalement reproduire correctement que la partie basse du spectre électronique.

magnétique fortement axiale avec un état fondamental majoritairement composé de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 15/2\rangle$ , alors que les données de susceptibilité à basse température (Tab. 3.1) et la simulation des données expérimentales (Stevens) suggère plutôt un état fondamental composé des états propres  $|M_J\rangle = |\pm 7/2\rangle$  et  $|M_J\rangle = |\pm 15/2\rangle$ . Enfin, pour le complexe (3), une différence importante est observée entre l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique principal déterminée théoriquement et celle déterminée expérimentalement (Fig. 3.5). Cette différence ne semble pourtant provenir ni de l'alkylation du ligand **L** par le bras 2-pyridinylmethyl, ni des différences géométriques dans les polyèdres de coordination des complexes (2) et (3).

Tableau 3.1 – Energies relatives (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des 8 doublets de Kramer du multiplet fondamental  ${}^6\text{H}_{15/2}$  de l'ion dysprosium(III), valeurs des trois composantes principales du tenseur d'anisotropie magnétique du doublet fondamental et fonction d'onde associée pour les complexes (2), (2)\* et (3). Dans l'écriture de la fonction d'onde, les états propres  $|J, M_J\rangle$  sont abrégés  $|M_J\rangle$  par souci de clarté. Les énergies sont déterminées par l'utilisation des opérateurs de Stevens et du calcul *ab initio*.

(2)		(2)*	(3)	
Energie / $\text{cm}^{-1}$				
Stevens	<i>ab initio</i>	<i>ab initio</i>	Stevens	<i>ab initio</i>
0	0	0	0	0
66	77	91	25	91
83	107	113	42	130
162	130	139	181	197
179	160	169	260	270
189	224	233	283	338
300	340	347	372	389
306	403	409	382	449
Composantes du tenseur d'anisotropie magnétique de l'état fondamental ( $g_X$ , $g_Y$ et $g_Z$ )				
-	0.00	0.00	9.43	0.08
-	0.03	0.01	3.96	0.16
-	19.23	19.30	14.22	18.87
Fonction d'onde de l'état fondamental				
$ \pm 15/2\rangle$	$ \pm 15/2\rangle$	$ \pm 15/2\rangle$	$ \pm 15/2\rangle$ , $ \pm 7/2\rangle$	$ \pm 15/2\rangle$

<sup>1</sup> Les opérateurs de Stevens utilisés sont les suivants :  $\hat{H} = B_2^0\hat{O}_2^0 + B_4^0\hat{O}_4^0 + B_6^0\hat{O}_6^0$ , pour l'environnement de symétrie  $D_{4d}$  des complexes (2) et (2)\*, et  $\hat{H} = B_2^0\hat{O}_2^0 + B_4^0\hat{O}_4^0 + B_4^4\hat{O}_4^4 + B_6^0\hat{O}_6^0$ , pour l'environnement de symétrie  $D_{2d}$  du complexe (3).

<sup>2</sup> Pour les détails calculatoires, voir les annexes p.110 et p. 111.

En effet, pour le complexe (2) et le complexe modèle (2)\*, les résultats *ab initio* conduisent à des comportements magnétiques identiques : les courbes de susceptibilité et d'aimantation sont confon-

dues pour **(2)** et **(2)\*** (Fig. 3.4), l'énergie des 8 doublets de Kramer du multiplet  ${}^6H_{15/2}$  pour **(2)** et **(2)\*** est identique à  $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$  près, et les fonctions d'onde sont elles aussi identiques (Tab. 3.1). De plus, pour **(2)** et **(2)\***, les valeurs de  $g_Z$ , proches de 20 et proches l'une de l'autre (respectivement 19.23 et 19.30) dénotent une anisotropie magnétique fortement axiale, dont les axes associés s'orientent dans la même direction, à  $1^\circ$  près. Ces résultats montrent que l'alkylation du ligand **L** par rapport au ligand **L'** n'est pas directement responsable des différences de comportement observées entre les complexes **(2)** et **(3)**.

La comparaison des résultats *ab initio* obtenus pour le complexe **(3)** avec ceux obtenus pour le complexe modèle **(2)\***, démontrent que la forme du polyèdre de coordination n'est pas non plus à l'origine des différences de comportement observées entre les complexes **(2)** et **(3)**. En effet, les courbes de magnétisme pour **(3)** et **(2)\*** (Fig. 3.4) sont presque confondues (plus proches entre elles que de la courbe expérimentale). Il en va de même pour le spectre énergétique des 8 doublets de Kramer du multiplet  ${}^6H_{15/2}$ , ainsi que de la composition des fonctions d'onde de ces micro-états en terme d'états propres  $|M_J\rangle$  (Tab. 3.1). Concernant l'anisotropie magnétique, la différence est un peu plus importante, avec la valeur de  $g_Z$  qui chute de 19.30 pour **(2)\*** à 18.87 pour **(3)** (Tab. 3.1). Ces différences ne sont cependant pas suffisantes pour attribuer à la forme du polyèdre de coordination l'entière responsabilité des différences de comportement magnétique entre les complexes **(2)** et **(3)**.

### 3.2.2 Rôle de l'architecture surpamoléculaire (ou de l'empilement cristallin)

Le comportement magnétique du complexe **(3)** n'étant *a priori* pas d'origine purement moléculaire, on envisage la possibilité que les liaisons hydrogène qui participent à la formation des dimères dans le cristal puissent également jouer un rôle du point de vue magnétique. Ces liaisons relient entre eux, d'une part, un atome d'oxygène provenant d'un des ligands  $\text{hfac}^-$  d'une première molécule, et d'autre part, un atome d'azote provenant du groupement imidazole de la molécule voisine (Fig. 3.2). Elles sont probablement à l'origine de la déformation plus important du polyèdre de coordination du complexe **(3)** que de celui du complexe **(2)** (Fig. 3.1).<sup>d</sup>

Du point de vue calculatoire, pour tenir compte de ces liaisons hydrogène, trois modèles structuraux sont considérés, intégrant explicitement le groupement imidazole de la molécule voisine (Fig. 3.6). Ces trois modèles sont notés **(3)<sub>O-H</sub>**, **(3)<sub>O-H-N</sub>** et **(3)<sub>H-N</sub>** et correspondent respectivement au cas où l'atome d'hydrogène est placé (i) proche de l'atome d'oxygène du ligand  $\text{hfac}^-$ , (ii) en position intermédiaire entre l'atome d'oxygène du ligand  $\text{hfac}^-$  et l'atome d'azote du groupement imidazole, et (iii) proche de ce même atome d'azote (Fig. 3.6). Egalement, afin de mieux décrire le caractère plus diffus de l'atome d'hydrogène impliqué dans cette liaison, une fonction de base de qualité supérieure est utilisée (i.e.  $3s2p1d$ ). Les propriétés magnétiques de ces trois modèles sont ensuite étudiées avec la même approche que précédemment (voir annexe p. 111).

Parmi les trois modèles considérés, seul le modèle **(3)<sub>O-H-N</sub>** conduit à un bon accord entre expérience et théorie (Fig. 3.6). C'est en effet le seul pour lequel la valeur du produit  $\chi T$  ( $9.40 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) à basse température correspond à la valeur expérimentale ( $9.67 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), mais aussi le seul pour lequel l'aimantation à 2 K ne sature pas à hauts champs (Fig. 3.6). Egalement, le spectre énergétique du multiplet  ${}^6H_{15/2}$  obtenu avec ce modèle (i.e. **(3)<sub>O-H-N</sub>**) est celui qui s'accorde le mieux avec

d. Un environnement de symétrie  $D_{4d}$  étant plus haut en symétrie qu'un environnement de symétrie  $D_{2d}$ .

les énergies tirées de la simulation des données expérimentales (Tab. 3.2, Stevens). En particulier, le premier niveau excité est trouvé à seulement  $34 \text{ cm}^{-1}$  au-dessus du niveau fondamental (*ab initio*), contre  $25 \text{ cm}^{-1}$  avec les opérateurs de Stevens (Tab. 3.2). Pour le modèle  $(\mathbf{3})_{H-N}$  également un accord satisfaisant avec le spectre énergétique expérimental est obtenu. La comparaison des courbes de magnétisme est cependant moins bonne. Pour le modèle  $(\mathbf{3})_{O-H}$ , l'éclatement énergétique total est cette fois plus de  $100 \text{ cm}^{-1}$  trop important et la correspondance avec l'expérience (Stevens) est encore plus mauvaise (Fig. 3.6).

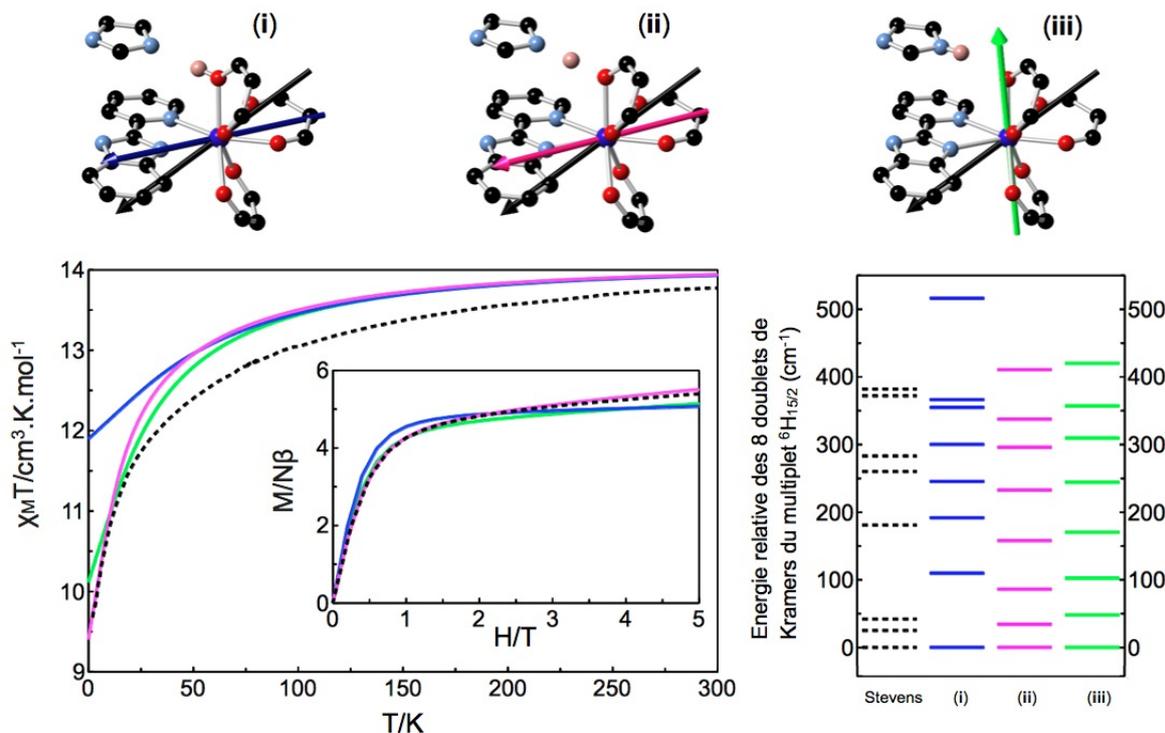


FIGURE 3.6 – Représentation des complexes modèles  $(\mathbf{3})_{O-H}$  (i, en vert),  $(\mathbf{3})_{O-H-N}$  (ii, en rose) et  $(\mathbf{3})_{H-N}$  (iii, en bleu), avec l'orientation associée de l'axe d'anisotropie magnétique, les courbes de susceptibilité magnétique et d'aimantation, ainsi que le spectre énergétique du multiplet fondamental  ${}^6\text{H}_{15/2}$ . Les atomes d'hydrogène sont omis de la représentation par souci de clarté.

En terme de fonction d'onde, le modèle  $(\mathbf{3})_{O-H-N}$  donne un état fondamentale qui n'est pas composée exclusivement de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 15/2\rangle$  mais également de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 9/2\rangle$ . Expérimentalement, l'état fondamental est également composé d'une combinaison linéaire d'états propres  $|M_J\rangle$ , mais de nature différente (i.e.  $|M_J\rangle = |\pm 15/2\rangle$  et  $|M_J\rangle = |\pm 7/2\rangle$ ). Cette différence provient probablement de l'approximation faite pour limiter le nombre de paramètres libres dans les opérateurs de Stevens (Tab. 3.2) et n'est donc pas forcément significative. Pour le modèle  $(\mathbf{3})_{O-H-N}$ , l'axe d'anisotropie magnétique associé possède une orientation proche de l'axe expérimental, avec une déviation est de moins de  $30^\circ$  (Fig. 3.6 et Tab. 3.2). Pour le modèle  $(\mathbf{3})_{H-N}$ , la fonction d'onde de l'état fondamentale est composée des états propres  $|M_J\rangle = |\pm 15/2\rangle$  et  $|M_J\rangle = |\pm 11/2\rangle$ , avec une orientation de l'axe d'anisotropie magnétique qui dévie cette fois de près de  $70^\circ$  de l'orientation déterminée expérimentalement (Fig. 3.6). Pour le modèle  $(\mathbf{3})_{O-H}$ , un accord similaire est obtenu en ce qui concerne l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique, mais n'est malheureusement pas transférée aux autres propriétés magnétiques. En particulier, le degré d'axialité

de l'anisotropie magnétique est trop importante par rapport à celle déterminée expérimentalement. La meilleure correspondance est donc obtenue avec le modèle  $(\mathbf{3})_{O-H-N}$ .

Tableau 3.2 – Valeurs des trois composantes principales du tenseur d'anisotropie magnétique de l'état fondamental, fonction d'onde associée et déviation entre l'axe d'anisotropie magnétique associé à la composante principale et l'orientation déterminée expérimentalement pour le complexe  $(\mathbf{3})$  et les modèles structuraux  $(\mathbf{3})_{O-H}$ ,  $(\mathbf{3})_{O-H-N}$  et  $(\mathbf{3})_{H-N}$ . Dans l'écriture de la fonction d'onde, les états propres  $|J, M_J\rangle$  sont abrégés  $|M_J\rangle$  par souci de clarté. Les énergies sont déterminées par l'utilisation des opérateurs de Stevens et du calcul *ab initio*.

Stevens	$(\mathbf{3})_{O-H}$	$(\mathbf{3})_{O-H-N}$	$(\mathbf{3})_{H-N}$
Composantes du tenseur d'anisotropie magnétique de l'état fondamental ( $g_X$ , $g_Y$ et $g_Z$ )			
9.43	0.02	0.83	0.39
3.96	0.03	3.05	1.25
14.22	19.51	17.05	17.94
Fonction d'onde de l'état fondamental			
$ \pm 15/2\rangle,$ $ \pm 7/2\rangle$	$ \pm 15/2\rangle$	$ \pm 15/2\rangle,$ $ \pm 9/2\rangle$	$ \pm 15/2\rangle,$ $ \pm 11/2\rangle$
Déviation angulaire avec l'axe d'anisotropie magnétique déterminé expérimentalement			
-	27.1	28.5	67.0

<sup>1</sup> Les opérateurs de Stevens utilisés sont les suivants :  $\hat{H} = B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_4^4 \hat{O}_4^4 + B_6^0 \hat{O}_6^0$ , pour l'environnement de symétrie  $D_{2d}$  du complexe  $(\mathbf{3})$ .

<sup>2</sup> Pour les détails calculatoires, voir l'annexe p. 111.

L'analyse des charges LoProp [5] portées par les atomes impliqués dans la liaison hydrogène (Fig. 3.7) révèle que c'est très certainement la redistribution des charges sur les atomes de la première sphère de coordination autour de l'ion dysprosium(III), qui gouverne les changements observés dans le comportement magnétique du complexe  $(\mathbf{3})$  pour les modèles  $(\mathbf{3})_{O-H}$ ,  $(\mathbf{3})_{O-H-N}$  et  $(\mathbf{3})_{H-N}$ . En effet, comme on le verra plus en détails dans le chapitre 5, l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique dans les complexes de lanthanide est gouvernée principalement par l'interaction de l'ion lanthanide avec le potentiel électrostatique généré dans son environnement proche par les ligands qui l'entourent. Pour les complexes de dysprosium(III), l'axe d'anisotropie magnétique a ainsi tendance à s'orienter préférentiellement dans la direction où ce potentiel électrostatique est le plus négatif, c'est-à-dire avec le plus grand caractère attractif. Dans le cas présent, lorsque l'atome d'hydrogène est proche de l'atome d'oxygène (Fig. 3.7), ce dernier porte une charge plus fortement négative (environ -0.8 e) que les autres atomes d'oxygène de la première sphère de coordination de l'ion dysprosium(III) (environ -0.7 e), mais surtout que les atomes d'azote de cette même sphère (environ -0.5 e). Ceci explique que pour le modèle  $(\mathbf{3})_{O-H}$ , l'axe d'anisotropie s'oriente perpendiculairement au plan du ligand  $L'$ . Par contre, lorsque l'atome d'hydrogène est proche de l'atome d'azote (Fig. 3.7), la charge portée

par l'atome d'oxygène devient moins négative (environ -0.5 e) au point de devenir très proche de celle des atomes d'azote de la première sphère de coordination de l'ion dysprosium(III) (environ -0.5 e), modifiant ainsi l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique dans les modèles  $(\mathbf{3})_{O-H-N}$  et donc  $(\mathbf{3})_{O-H-N}$ .

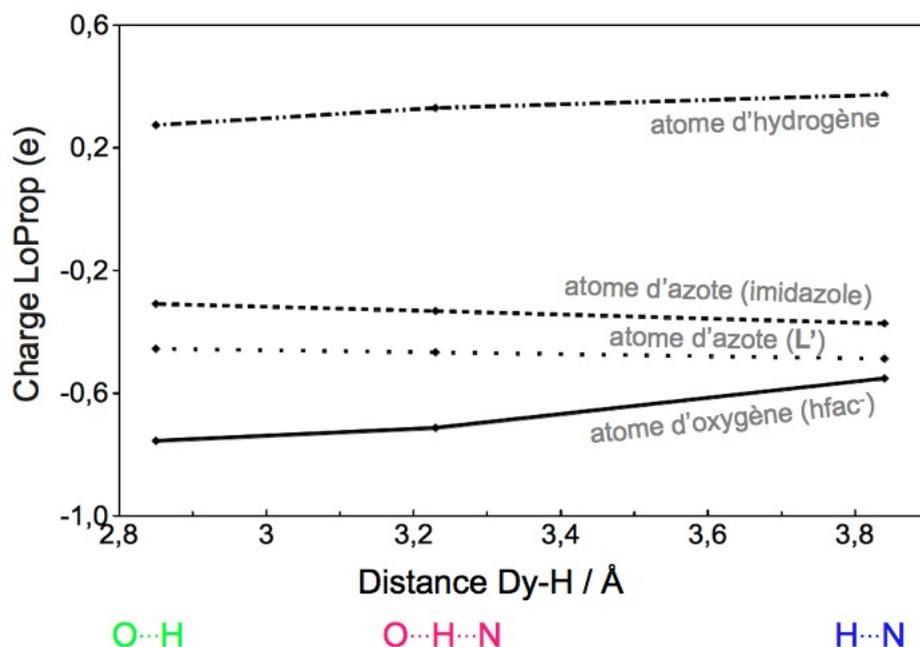


FIGURE 3.7 – Représentation de l'évolution de la charge LoProp [5] des atomes d'oxygène, d'azote et d'hydrogène directement impliqués dans la liaison hydrogène, en fonction de la position de l'atome d'hydrogène le long de l'axe oxygène-azote.

Au final, le modèle  $(\mathbf{3})_{O-H-N}$  est le modèle qui conduit au meilleur accord entre expérience et théorie. C'est le seul modèle qui permet en effet une description correcte de l'état fondamental du complexe  $(\mathbf{3})$  dans le calcul *ab initio*. Ceci suggère que le comportement magnétique du complexe  $(\mathbf{3})$  est influencé par les liaisons hydrogène avec la molécule voisine. De plus, le fait que la meilleure description du comportement magnétique du complexe  $(\mathbf{3})$  soit obtenue lorsque l'atome d'hydrogène est placé en position intermédiaire, i.e.  $(\mathbf{3})_{O-H-N}$ , et non pas en faisant la moyenne des comportements obtenus lorsque l'atome d'hydrogène est aux positions extrêmes, i.e.  $(\mathbf{3})_{O-H}$  et  $(\mathbf{3})_{H-N}$ , suggère que statistiquement la probabilité de présence de cet atome est la plus importante en position intermédiaire, que son comportement soit dynamique ou non. En effet, aussi bien en terme d'orientation de l'axe d'anisotropie que de courbe de magnétisme, le fait de moyenniser les résultats obtenus pour les modèles  $(\mathbf{3})_{O-H}$  et  $(\mathbf{3})_{H-N}$  ne permet pas d'obtenir un accord satisfaisant avec l'expérience (comme le suggèrent les résultats pour chaque modèle).

### 3.3 Conclusion

Au final, l'approche *ab initio* nous a ici permis de mettre en évidence le rôle de l'architecture supramoléculaire sur le comportement magnétique des complexes  $(\mathbf{2})$  et  $(\mathbf{3})$ . En effet, alors que la relaxation lente du moment magnétique est observée à la fois à l'état solide et en solution pour le

complexe (2), elle n'est observée qu'en solution pour le complexe (3). Ce comportement est directement lié à l'existence de liaisons hydrogène supramoléculaires dans le complexe (3), qui, présentes à l'état solide, entravent cette relaxation lente, mais absentes en solution, la restaurent.

Afin d'avoir de plus amples information sur le caractère dynamique de l'atome d'hydrogène impliqué dans cette liaison supramoléculaire, des expériences de diffraction de neutrons mais également la deutération du complexe (3) sont envisageables. Contrairement à la diffraction de rayons X, la diffraction de neutrons permet en effet de positionner plus précisément les atomes d'hydrogène dans la structure, puisque la diffraction des neutrons par les atomes d'hydrogène est plus efficace que celle des rayons X. La deutération des atomes d'hydrogène permet quant à elle de leur donner une masse plus importante, ce qui permet de ralentir d'éventuels comportements dynamiques leur étant associé. Cette approche permet également de les rendre plus "visibles" dans les expériences de diffraction de rayons X.

Pour finir, cette étude montre également l'importance de combiner calculs et expérience pour élucider le comportement magnétique des molécules aimants à base d'ions dysprosium(III), ou plus généralement, d'ions lanthanide.

## Annexes

### Détails calculatoires : Dy(hfac)<sub>3</sub>L

Pour le complexe Dy(hfac)<sub>3</sub>L [1], les calculs *ab initio* (CASSCF/SI-SO) ont été réalisés avec la version 7.6 de MOLCAS [6], en utilisant un espace actif contenant uniquement les 9 électrons 4f et les 7 orbitales associées, i.e. CAS(9,7)SCF. Les calculs SA-CASSCF sont réalisés pour l'ensemble des 21 états *spin-free* sextets et des 224 états *spin-free* quadruplets. Pour le calcul du couplage spin-orbite (CASSI-SO), les 21 états *spin-free* sextets sont mis en interaction avec seulement 148 des 224 états *spin-free* quadruplets. En effet, pour ce complexe, la convergence (de l'ordre du nombre d'onde) des 16 états spin-orbite du multiplet <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> est observée sans même ajouter les états doublets. Aucun calcul CASPT2, pour ajouter les effets de la corrélation dynamique, n'est réalisé pour ce système puisqu'une correspondance satisfaisante est observée avec l'expérience déjà au niveau CASSCF.

Les atomes sont décrits par des fonctions de base de type ANO-RCC [7, 8, 9]. Les contractions utilisées pour chaque atome sont données dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 – Contractions utilisées pour les fonctions de base ANO-RCC dans le complexe Dy(hfac)<sub>3</sub>L

Type d'atomes	Contraction
Dy	Dy.ano-rcc.Roos.25s22p15d11f4g2h.9s8p5d4f3g1h.
O*	O.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.4s3p2d.
O**	O.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
N*	N.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.4s3p2d.
N**	N.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
C	C.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
F	C.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
H	H.ano-rcc.Widmark.8s4p3d1f.2s.

\* Atomes contenus dans la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination (N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) autour de l'ion dysprosium(III).

\*\* Atomes autres que ceux de la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination autour de l'ion dysprosium(III).

Le calcul est réalisé à partir de la structure déterminée par diffraction des rayons X. La position des atomes de fluor et d'hydrogène est optimisée par un calcul DFT sur le dérivé yttrium (fonctionnelle PBE0 [10]) avec Gaussian09 [11]. Des fonctions de base SVP et pseudo-potentiels "Stuttgart/Dresden" sont utilisés pour décrire l'atome d'yttrium, et des bases SVP, pour les autres atomes. Egalement, le ligand **L** est simplifié, de la même façon que pour le complexe Dy(tta)<sub>3</sub>L étudié dans le chapitre précédent (Fig. 3.8).

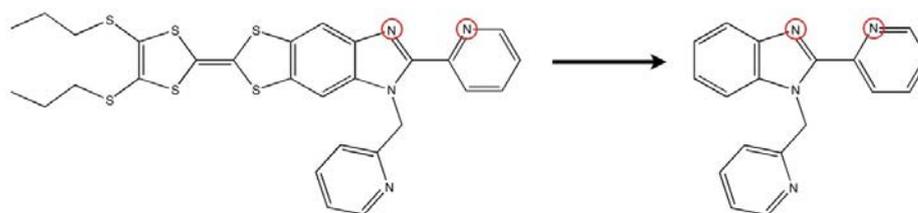


FIGURE 3.8 – Simplification structurale du ligand **L**. Les cercles rouges notifient les atomes se liant à l’ion dysprosium(III) dans le complexe  $\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}$ .

### Détails calculatoires : $\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}'$

Pour le complexe  $\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}'$  [1], les calculs *ab initio* (CASSCF/SI-SO) ont été réalisés avec la version 7.6 de MOLCAS [6], en utilisant un espace actif contenant uniquement les 9 électrons 4f et les 7 orbitales associées, i.e. CAS(9,7)SCF. Les calculs SA-CASSCF sont réalisés pour l’ensemble des 21 états *spin-free* sextets et des 224 états *spin-free* quadruplets. Pour le calcul du couplage spin-orbite (CASSI-SO), les 21 états *spin-free* sextets sont mis en interaction avec seulement 148 des 224 états *spin-free* quadruplets, tout comme pour le complexe  $\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}$ . Aucun calcul CASPT2, pour ajouter les effets de la corrélation dynamique, n’est réalisé pour ce système puisqu’une correspondance satisfaisante est observée avec l’expérience déjà au niveau CASSCF. Les charges ponctuelles portées par les atomes sont calculées avec le module LoProp de MOLCAS [5].

Les atomes sont décrits par des fonctions de base de type ANO-RCC [7, 8, 9]. Les contractions utilisées pour chaque atome sont données dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4 – Contractions utilisées pour les fonctions de base ANO-RCC dans le complexe  $\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}'$

Type d’atomes	Contraction
Dy	Dy.ano-rcc.Roos.25s22p15d11f4g2h.9s8p5d4f3g1h.
O*	O.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.4s3p2d.
O**	O.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
N*	N.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.4s3p2d.
N**	N.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
C	C.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
F	C.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
H	H.ano-rcc.Widmark.8s4p3d1f.2s.
H***	H.ano-rcc.Widmark.8s4p3d1f.3s2p1d.

\* Atomes contenus dans la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination ( $\text{N}_2\text{O}_6$ ) autour de l’ion dysprosium(III).

\*\* Atomes autres que ceux de la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination autour de l’ion dysprosium(III).

\*\*\* Atome d’hydrogène impliqué dans la liaison hydrogène entre l’atome d’oxygène d’un des ligands  $\text{hfac}^-$  et l’atome d’azote du groupement imidazole de la molécule voisine.

Le calcul est réalisé à partir de la structure déterminée par diffraction des rayons X. La position des atomes de fluor et d'hydrogène est optimisée par un calcul DFT sur le dérivé yttrium (fonctionnelle PBE0 [10]) avec Gaussian09 [11]. Des fonctions de base SVP et pseudo-potentiels "Stuttgart/Dresden" sont utilisés pour décrire l'atome d'yttrium, et des bases SVP, pour les autres atomes. Egalement, le ligand **L'** est simplifié de façon semblable au ligand **L** (Fig. 3.9).

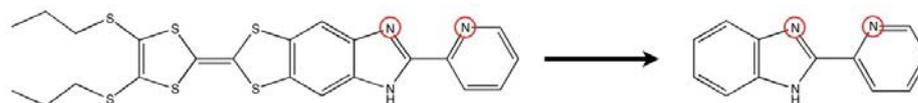


FIGURE 3.9 – Simplification structurale du ligand **L'**. Les cercles rouges notifient les atomes se liant à l'ion dysprosium(III) dans le complexe  $\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{L}'$ .

## Bibliographie

- [1] Cosquer, G., Pointillart, F., Gohlen, S., Cador, O., and Ouahab, L., *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 7895.
- [2] da Cunha, T. T. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 16332.
- [3] Cucinotta, G. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 1606.
- [4] Jung, J. et al., *Beilstein J. Nanotechnol.* **5** (2014) 2267.
- [5] Gagliardi, L., Lindh, R., and Karlström, G., *J. Chem. Phys.* **121** (2004) 4494.
- [6] Aquilante, F. et al., *J. Comput. Chem.* **31** (2010) 224.
- [7] Roos, B. O., Lindh, R., Malmqvist, P.-A., Veryazov, V., and Widmark, P.-O., *J. Phys. Chem. A* **108** (2004) 2851.
- [8] Roos, B. O., Lindh, R., Malmqvist, P.-A., Veryazov, V., and Widmark, P.-O., *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 6575.
- [9] Roos, B. O. et al., *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 11431.
- [10] Adamo, C. and Barone, V., *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 6158.
- [11] Frisch, M. J. et al., *Gaussian09 revision d01*, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.



# Chapitre 4

## Elucidation de l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique dans le complexe $\{[\text{Dy}(\text{hfac})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})]_2(4\text{-styryl-pyridine})_2\}$

### Sommaire

---

<b>4.1 Le complexe <math>\{[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})]_2(4\text{-styryl-pyridine})_2\}</math></b> . . . . .	<b>117</b>
4.1.1 Structure et comportement magnétique . . . . .	117
4.1.2 Etude <i>ab initio</i> préliminaire . . . . .	119
<b>4.2 Elucidation de l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique</b> . . . . .	<b>120</b>
4.2.1 Mise en évidence de l'influence de la liaison hydrogène entre le complexe et les molécules de 4-styryl-pyridine . . . . .	120
4.2.2 Corrélation de l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique avec les liaisons hydrogène . . . . .	124
<b>4.3 Conclusion et perspectives</b> . . . . .	<b>128</b>
<b>Annexes</b> . . . . .	<b>130</b>
Détails calculatoires : $\{[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})]_2(4\text{-styryl-pyridine})_2\}$ . . . . .	130
<b>Bibliographie</b> . . . . .	<b>132</b>

---



## 4.1 Le complexe $\{[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})]_2(4\text{-styryl-pyridine})_2\}$

### 4.1.1 Structure et comportement magnétique

Le complexe  $\{[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})]_2(4\text{-styryl-pyridine})_2\}$  [1], noté (4) dans la suite, est un complexe bimétallique de dysprosium(III). Il est constitué de deux unités neutres  $[\text{Dy}(\text{hfac})_3]$ , reliées chimiquement entre elles par deux molécules d'eau (Fig 4.1), et géométriquement, par un centre d'inversion. Le complexe (4) cristallise dans le groupe d'espace  $\bar{P}1$ , ce qui rend possible la détermination expérimentale de l'orientation de son axe d'anisotropie magnétique. Les ions dysprosium(III) se trouvent dans le même environnement  $\text{O}_8$  de symétrie  $\text{D}_{4d}$  (antiprisme à base carrée), où 6 des 8 atomes d'oxygène proviennent des trois ligands  $\text{hfac}^-$ , et les deux restants, des deux molécules d'eau. Ces deux dernières sont communes à la 1<sup>re</sup> sphère de coordination des deux ions dysprosium(III).

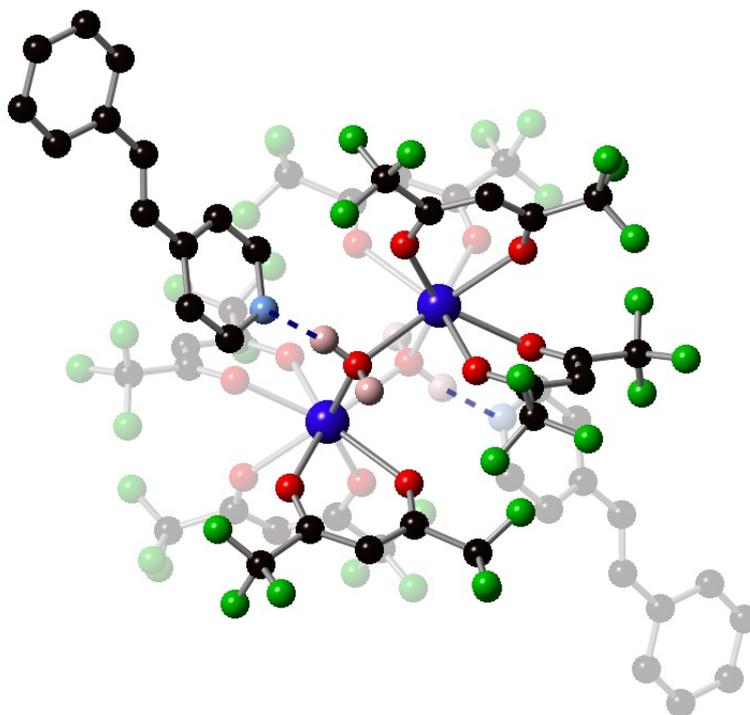


FIGURE 4.1 – Représentation de la structure chimique du complexe (4). Les liaisons hydrogène entre les ligands  $\text{H}_2\text{O}$  du complexe et les molécules de 4-styryl-pyridine sont représentées en pointillés bleus. Les sphères noires correspondent aux atomes de carbone, les sphères bleues claires, aux atomes d'azote, les sphères rouges, aux atomes d'oxygène, les sphères vertes, aux atomes de fluor et la sphère bleue foncée, à l'atome de dysprosium. Ce code couleur est conservé pour le reste du chapitre. Les atomes d'hydrogène (roses pâles) autres que ceux des ligands  $\text{H}_2\text{O}$  ne sont pas représentés par soucis de clarté.

La distance Dy-Dy dans le complexe est de 3.78 Å, indiquant la présence d'interactions de couplage entre ces deux ions. Sur la base de l'allure de la courbe de susceptibilité magnétique (augmentation du produit  $\chi T$  à basse température, voir Fig. 4.2), cette interaction est trouvée ferromagnétique.

Elle est estimée à environ  $2 \text{ cm}^{-1}$  <sup>a</sup> et résulte à la fois d'interactions d'échange magnétique et de couplage dipolaire. La distance intermoléculaire Dy-Dy la plus petite est par contre de  $9.84 \text{ \AA}$ , suggérant l'absence d'interactions de couplage ou d'échange entre molécules voisines. Cette distance importante est notamment garantie par la présence de molécules de 4-styryl-pyridine de part et d'autre du complexe. Ces molécules sont orientées de telle façon que leur atome d'azote pointe dans la direction d'un des atomes d'hydrogène de chacune des molécules d'eau, suggérant la présence de liaisons hydrogène entre le complexe et ces molécules de 4-styryl-pyridine (Fig 4.1).

Du point de vue magnétique, le complexe (**4**) possède une relaxation lente de son moment magnétique [1]. Cette dernière est attribuée à l'existence d'interactions de couplage ferromagnétique entre les deux ions dysprosium(III). Ces interactions permettent notamment de ralentir la relaxation hors champ et de l'accélérer en champ [1]. En ce qui concerne les propriétés magnétiques statiques du complexe (**4**), la valeur du produit  $\chi T$  à 300 K ( $27.72 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) est proche de la valeur attendue pour deux ions dysprosium(III) isolés ( $28.34 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), impliquant que les deux ions dysprosium(III) se trouvent dans un état issu du multiplet  ${}^6\text{H}_{15/2}$  (Fig. 4.2).

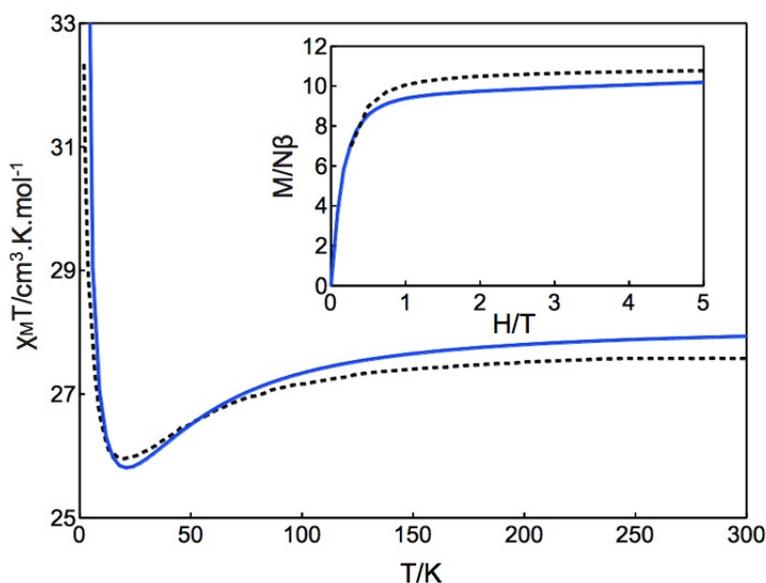


FIGURE 4.2 – Représentation des courbes de susceptibilité magnétique et d'aimantation à 4 K obtenues expérimentalement (pointillés noirs) et par le calcul (bleu).

La saturation de l'aimantation autour de  $10 \text{ N}\beta$  à hauts champs suggère que pour les deux ions dysprosium(III), l'état fondamental est principalement composé de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 15/2\rangle$  (Fig. 4.2). Ceci est confirmé par la simulation des courbes de magnétisme (Tab. 4.1, Stevens), qui donne un état fondamental presque exclusivement composé de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 15/2\rangle$  et une

a. Cette valeur est déterminée en simulant la courbe de susceptibilité magnétique avec l'hamiltonien modèle suivant :

$$\hat{H} = \sum_{i=1,2} B_{2,i}^0 \hat{O}_{2,i}^0 + B_{4,i}^0 \hat{O}_{4,i}^0 + B_{6,i}^0 \hat{O}_{6,i}^0 + \beta g_J (\hat{J}_1 + \hat{J}_2) \cdot \vec{H} - J \hat{J}_1 \hat{J}_2$$

avec  $\{B\}$  et  $\{\hat{O}\}$ , l'ensemble des paramètres et opérateurs de Stevens (voir annexe p. 47 pour plus de détails) pour le champ cristallin,  $J$ , la constante caractéristique de l'interaction entre les ions dysprosium(III), et  $\{\hat{J}\}$ , les opérateurs de moment angulaire total associés aux deux ions dysprosium(III). Dans l'approximation du pseudo-spin  $\tilde{S}=1/2$  (voir p. 34),  $J^{eff} = 2.26 \text{ cm}^{-1}$  exactement.

premier état excité, environ  $85 \text{ cm}^{-1}$  plus haut, quant à lui principalement composé de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 1/2\rangle$ . La nature de l'état fondamental est caractéristique d'une anisotropie magnétique fortement axiale. Expérimentalement, l'orientation de cet axe est trouvée perpendiculaire à la face carrée de l'antiprisme à base carrée que forme la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination autour de l'ion dysprosium(III) (Fig. 4.3).

#### 4.1.2 Etude *ab initio* préliminaire

Dans un premier temps, le complexe (4) est étudié théoriquement en utilisant l'approche CASSCF/SI-SO (voir l'annexe p. 130 pour les détails calculatoires). Plus précisément, les calculs sont réalisés sur le fragment  $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})]_2$ , c'est-à-dire, en négligeant les deux molécules de 4-styryl-pyridine.

Pour ce modèle structural, les propriétés magnétiques sont relativement bien reproduites. En particulier, pour une interaction de couplage de  $1.5 \text{ cm}^{-1}$ , l'allure de la courbe de susceptibilité est bien reproduite, même à basse température (Fig. 4.2). De même pour la courbe d'aimantation à 2K (Fig. 4.2). Egalement, l'état fondamental est donné comme étant principalement composé de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 15/2\rangle$ , avec un premier état excité environ  $116 \text{ cm}^{-1}$  plus haut en énergie. Ceci est en accord avec la simulation des données expérimentales (Tab. 4.1, Stevens), qui place cet état  $85 \text{ cm}^{-1}$  plus haut en énergie (Tab. 4.1). La nature de l'état fondamental (i.e. principalement  $|M_J\rangle = |\pm 15/2\rangle$ ) est également en accord avec les valeurs principales du tenseur d'anisotropie magnétique associé, et notamment avec une valeur de  $g_z$  (i.e. 19.41) très proche de 20 (Tab. 4.1).

Par contre, et de façon assez surprenante (du fait du bon accord expérience/théorie observé jusqu'à maintenant), l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique ne correspond pas à l'orientation déterminée expérimentalement, puisqu'un écart de près de  $45^\circ$  est trouvé entre ces deux axes (Fig. 4.3).

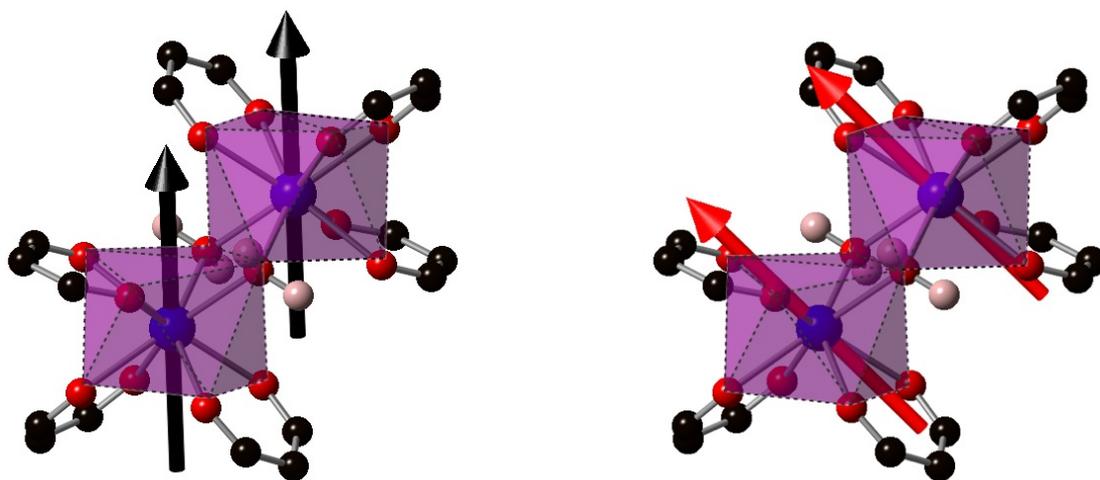


FIGURE 4.3 – Représentation de l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique déterminée expérimentalement (à gauche et en noir) et théoriquement (à droite et en rouge).

Dans ce contexte, l'approche *ab initio* est utilisée pour tenter de rationaliser l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique déterminée expérimentalement pour l'état fondamental du complexe (4). Plus précisément, on cherche à comprendre les raisons pour lesquelles, les propriétés magnétiques

du complexe (4) sont bien reproduites par le calcul, alors que l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique, ne l'est pas.

## 4.2 Elucidation de l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique dans le complexe $\{[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})]_2(4\text{-styryl-pyridine})_2\}$

### 4.2.1 Mise en évidence de l'influence de la liaison hydrogène entre le complexe et les molécules de 4-styryl-pyridine

Dans le chapitre précédent, l'étude *ab initio* du complexe (3) nous a permis de mettre en évidence le rôle crucial joué par les liaisons hydrogène supramoléculaires sur le comportement magnétique du complexe. Pour le complexe (4), on envisage donc que les liaisons hydrogène entre les molécules de 4-styryl-pyridine et les molécules d'eau du complexe puissent influencer l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique du complexe. Pour ce faire, 3 modèles structuraux sont envisagés. Chacun est associé à des positions différentes des atomes d'hydrogène impliqués dans ces liaisons hydrogène (Fig. 4.4). Ceux-ci sont positionnés (i) à proximité de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau, pour une distance N-H de 1.82 Å, (ii) à mi-chemin entre ce même atome d'oxygène et l'atome d'azote de la molécule de 4-styryl-pyridine, pour une distance N-H de 1.37 Å et enfin (iii) à proximité de ce même atome d'azote, pour une distance N-H de 0.91 Å. Pour ces trois modèles, les molécules de 4-styryl-pyridine de part et d'autre du complexe sont incluses explicitement dans le calcul (voir l'annexe p. 130 pour plus de détails).

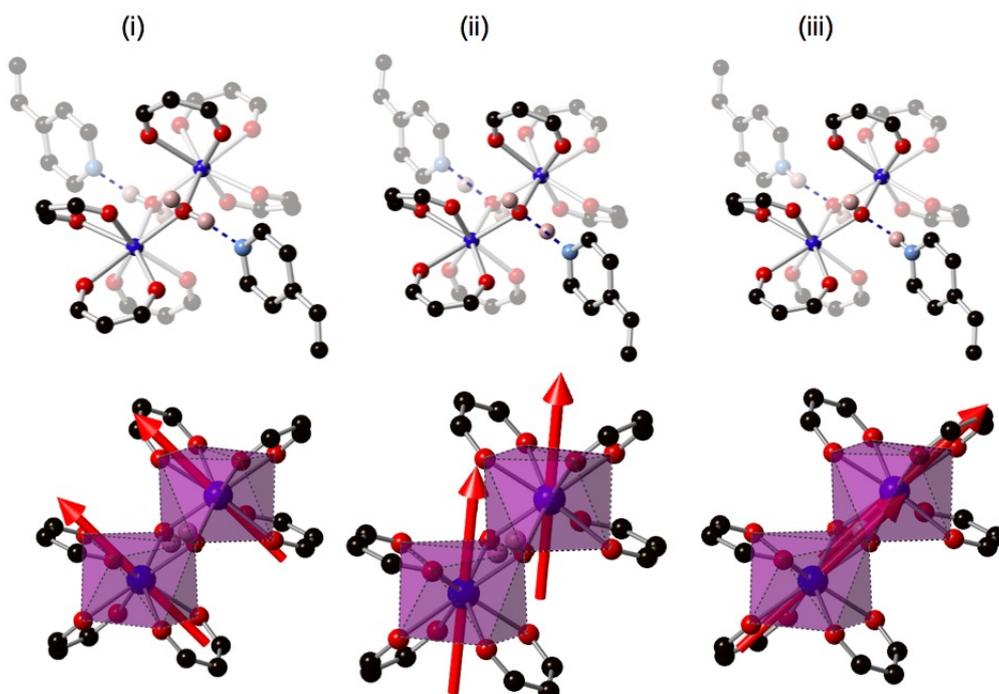


FIGURE 4.4 – Représentation de la structure chimique associée aux modèles (i), (ii) et (iii) ainsi que de l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique déterminée théoriquement pour chacun d'eux (en rouge).

L'étude *ab initio* de ces trois modèles montre que les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les molécules de 4-styryl-pyridine impactent fortement l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique du complexe (4) dans son état fondamental. En effet, pour chacun des trois modèles, une orientation différente de l'axe est obtenue (Fig. 4.4) : pour le modèle (i), il s'oriente à environ  $45^\circ$  de l'axe déterminé expérimentalement, c'est-à-dire dans la même direction que celle trouvée précédemment (Fig. 4.3) ; pour le modèle (ii), il s'oriente dans la même direction que l'axe déterminé expérimentalement, à  $5^\circ$  près ; et pour le modèle (iii), il s'oriente à nouveau à  $45^\circ$  de l'axe déterminé expérimentalement, mais dans une direction cette fois perpendiculaire à celle obtenue pour le modèle (i). Sur la seule base de ces orientations, tout comme pour le complexe (3), l'orientation expérimentale de l'axe d'anisotropie n'est retrouvée que lorsque l'atome d'hydrogène est placé en position intermédiaire, (i.e. modèle (ii)).

A y regarder de plus près, on constate cependant que les autres propriétés magnétiques du complexe (4) ne sont pas décrites correctement par le modèle (ii). En particulier, la valeur de  $g_Z$  relativement éloignée de 20 (15.41) n'est pas compatible avec l'anisotropie magnétique fortement axiale suggérée par la simulation des données expérimentales (Stevens). Il en va de même pour la fonction d'onde de l'état fondamental qui est trouvée plutôt *mélangée*, i.e. composée d'une combinaison d'états propres  $|M_J\rangle$  (Tab. 4.1) La simulation donne *a contrario* un état fondamental composé presque exclusivement de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 15/2\rangle$  (Tab. 4.1). Enfin, les courbes de magnétisme sont mal reproduites (Fig. 4.5). Contrairement à l'expérience, la courbe d'aimantation ne sature pas à hauts champs, tandis que la courbe de susceptibilité magnétique ne se rattache l'allure de la courbe expérimentale que pour une constante de couplage effective de  $5\text{ cm}^{-1}$ , soit plus de deux fois la constante établie expérimentalement (environ  $2\text{ cm}^{-1}$ ).

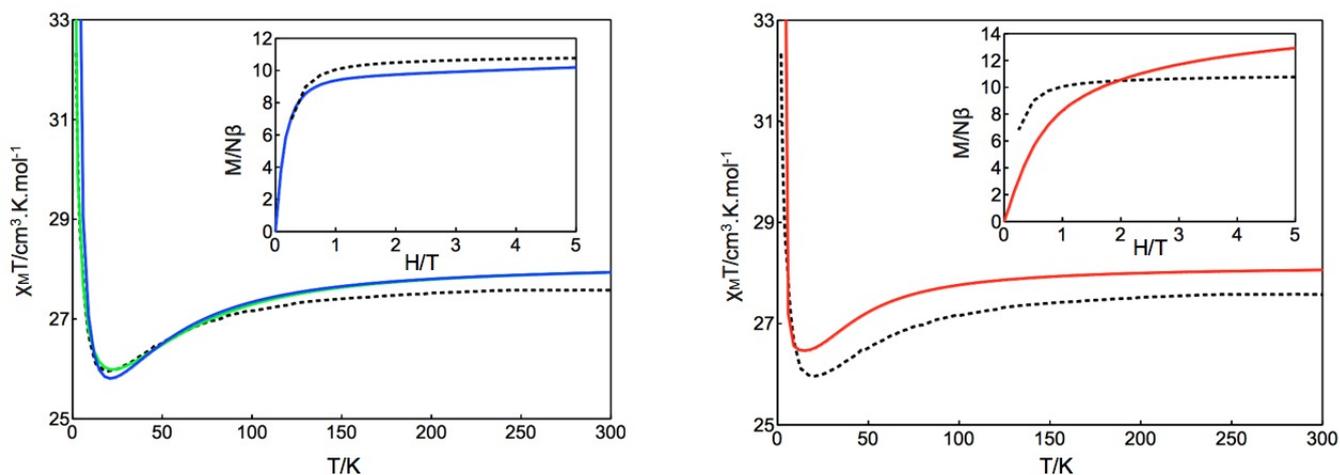


FIGURE 4.5 – Représentation des courbes de susceptibilité magnétique et d'aimantation à 2K pour les modèles structuraux (i) en bleu, (ii) en rouge et (iii) en vert. Les courbes obtenues pour le modèle (iii) se superposent plus ou moins avec celles du modèle (i). Pour les modèles (i) et (iii), les courbes de susceptibilité magnétique sont simulées avec une constante effective de couplage de  $1.5\text{ cm}^{-1}$ . Pour le modèle (ii), une constante de  $5\text{ cm}^{-1}$  est utilisée.

La correspondance théorie/expérience des propriétés autres que l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique est en fait bien meilleure pour les modèles (i) et (iii). En particulier, pour ces deux

modèles, l'anisotropie magnétique est trouvée fortement axiale avec des valeurs de  $g_Z$  très proches de 20, i.e. 19.48 et 19.03 respectivement (Tab. 4.1). De même, les courbes de magnétisme (Fig. 4.5) sont presque identiques à celles obtenues dans l'étude préliminaire (Fig. 4.2), et sont également en bien meilleur accord avec l'expérience, aussi bien pour la saturation de l'aimantation à hauts champs que pour la constante effective de couplage ( $1.5 \text{ cm}^{-1}$ ) qui est en meilleur accord avec la valeur tirée de l'expérience (environ  $2 \text{ cm}^{-1}$ ). Malheureusement, l'orientation de l'axe d'anisotropie obtenue avec ces deux modèles s'accorde mal avec l'orientation déterminée expérimentalement (Fig. 4.3 et 4.4).

Pour ces trois modèles, i.e. (i), (ii) et (iii), tout comme pour les trois modèles utilisés dans l'étude du complexe (3) dans le chapitre précédent, les différentes orientations observées pour l'axe d'anisotropie magnétique du complexe (4) sont liées à l'évolution de la distribution des charges électroniques dans le système avec la position des protons impliqués dans les liaisons hydrogène (Fig. 4.6). Plus précisément, dans le modèle (iii), lorsque les atomes d'hydrogène sont proches des atomes d'azote des molécules de 4-styryl-pyridine, les atomes d'oxygène des molécules d'eau portent une charge fortement négative (Fig. 4.6). Ceci vient du fait que, formellement, c'est l'espèce  $\text{OH}^-$  qui est en présence, et non  $\text{H}_2\text{O}$ . Dans ce cas, l'axe d'anisotropie magnétique s'oriente dans la direction des atomes d'oxygène des molécules d'eau (Fig. 4.4). Dans le modèle (i), la situation est inversée et l'axe d'anisotropie magnétique se place bien à  $90^\circ$  de celui obtenu pour le modèle (iii). Enfin, pour le modèle (ii), où la situation est intermédiaire entre les modèles (i) et (iii), l'axe d'anisotropie magnétique vient également se mettre en position intermédiaire (Fig. 4.6).

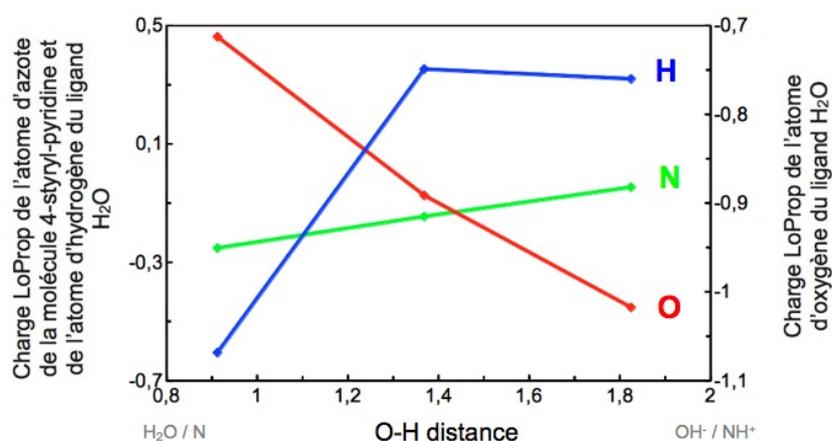


FIGURE 4.6 – Représentation de l'évolution des charges LoProp sur les atomes d'hydrogène, d'azote et d'oxygène impliqués dans les liaisons hydrogène, en fonction de la position de l'atome d'hydrogène (distance O-H).

Malgré ces résultats peu concluants, une hypothèse alternative, basée sur l'existence de deux positions d'équilibre pour les protons impliqués dans les liaisons hydrogène, peut permettre d'expliquer l'orientation observée expérimentalement pour l'axe d'anisotropie magnétique du complexe (4). En effet, plutôt que de considérer que ces protons restent statistiquement en position intermédiaire, on peut envisager qu'ils occupent plutôt les positions extrêmes. En d'autres termes, dans le cas d'un échantillon macroscopique et à un instant donné, il est possible que ces protons se retrouvent, pour la moitié, à peupler la configuration du modèle (i) et, pour l'autre moitié, à peupler la configuration du

modèle (iii). Comme il est fort probable que ces protons possèdent un comportement dynamique, il est *physiquement* plus correct de parler en terme de statistique. Si tel est le cas, l'orientation observée expérimentalement pour l'axe d'anisotropie magnétique correspondrait alors à la moyenne des orientations observées pour les modèles (i) et (iii). La déviation entre l'axe moyen ainsi obtenu et l'axe expérimental est d'ailleurs de moins de 5°. Egalement, pour ces deux modèles, une anisotropie fortement axiale est obtenue de même que le comportement magnétique est correctement décrit (Tab. 4.1).

Cependant, du point de vue énergétique, les états fondamentaux de ces deux modèles sont séparés par un gap énergétique d'environ 1400 cm<sup>-1</sup> en faveur du modèle (i) (Fig. 4.7). Il est donc difficile d'envisager que ces deux configurations puissent coexister à température ambiante, et encore moins à basse température (les mesures permettant de remonter à l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique étant faites à très basse température, i.e. entre 2 K et 10 K). Avec une telle différence d'énergie, il est également impossible d'envisager des transitions par effet tunnel entre les micro-états excités du multiplet fondamental <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> de chacun des deux modèles. En effet, comme l'éclatement total de ces multiplets n'excède pas 600 cm<sup>-1</sup>, en présence d'un gap d'environ 1400 cm<sup>-1</sup>, il n'y a pas de recouvrement entre les multiplets <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> des deux modèles.

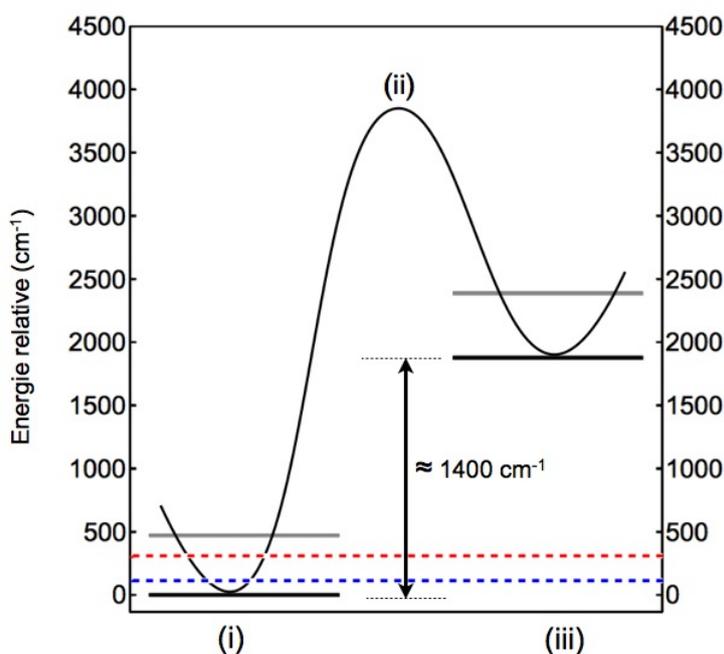


FIGURE 4.7 – Représentation schématique des niveaux énergétiques fondamentaux des modèles (i) et (iii) (lignes noires pleines). Les lignes pleines grises représentent l'éclatement énergétique total du multiplet fondamental <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> pour les modèles (i) et (iii). L'énergie associée à l'état fondamental du modèle (ii) donne un bon ordre d'idée de l'énergie de l'état de transition entre les modèles (i) et (iii). La ligne pointillée rouge correspond à une température de 300 K. La ligne pointillée bleue correspond à une température de 110 K (i.e. température de trempe effectuée pour réaliser les mesures de magnétométrie).

Finalement, sur la base des seuls modèles (i), (ii) et (iii), il n'est pas possible de rationaliser l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique observée expérimentalement pour l'état fondamental

du complexe (4). Cette étude nous a cependant permis de mettre en évidence une grande dépendance de l'orientation de l'axe d'anisotropie avec la position des protons impliqués dans les liaisons hydrogène du complexe (4).

Tableau 4.1 – Energie du premier niveau excité (en  $\text{cm}^{-1}$ ) du multiplet fondamental  ${}^6\text{H}_{15/2}$ , éclatement énergétique total (en  $\text{cm}^{-1}$ ) du multiplet fondamental  ${}^6\text{H}_{15/2}$ , valeurs des trois composantes principales du tenseur d'anisotropie magnétique de l'état fondamental et composition de la fonction d'onde associée en terme d'états propres  $|M_J\rangle$ , pour les modèles (i), (ii), (iii), (iv) et (v) ainsi que pour l'étude préliminaire. Ces données sont déterminées par la simulation des données expérimentales à l'aide d'opérateurs de Stevens et le calcul *ab initio*. La différence d'énergie absolue entre les différents modèles est également donnée.

Energie du premier niveau excité						
Stevens	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	étude préliminaire
85	126	15	83	125	61	116
Eclatement énergétique total du multiplet fondamental ${}^6\text{H}_{15/2}$						
Stevens	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	étude préliminaire
-	470	385	510	548	469	486
Composantes $g_X$ , $g_Y$ et $g_Z$ du tenseur d'anisotropie magnétique de l'état fondamental						
Stevens	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	étude préliminaire
0.40	0.00	0.38	0.02	0.03	0.25	0.01
6.58	0.00	1.49	0.05	0.05	0.62	0.02
18.81	19.48	15.41	19.03	19.66	18.87	19.41
Fonction d'onde de l'état fondamental						
Stevens	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	étude préliminaire
$ \pm 15/2\rangle$	$ \pm 15/2\rangle$	$ \pm 15/2\rangle,$ $ \pm 13/2\rangle$	$ \pm 15/2\rangle$	$ \pm 15/2\rangle$	$ \pm 15/2\rangle$	$ \pm 15/2\rangle$
Différence d'énergie absolue entre les états fondamentaux des différents modèles <sup>3</sup>						
Stevens	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	étude préliminaire
-	217	4203	2094	0	62	-

<sup>1</sup> Les opérateurs de Stevens utilisés sont les suivants :  $\hat{H} = B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_6^0 \hat{O}_6^0$ , pour l'environnement de symétrie  $D_{4d}$  du complexe (4).

<sup>2</sup> Voir l'annexe p. 130 pour les détails calculatoires.

<sup>3</sup> Le modèle (iv) sert de référence.

## 4.2.2 Corrélation de l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique avec les liaisons hydrogène

Afin de compléter l'étude présentée dans le paragraphe précédent, on envisage maintenant la possibilité que les protons impliqués dans les liaisons hydrogène puissent se trouver dans une configuration antisymétrique, i.e. que pour l'une des molécules d'eau, ce proton soit positionné à proximité

de l'atome d'oxygène de cette même molécule d'eau, et pour l'autre molécule d'eau, qu'il soit positionné à proximité de l'atome d'azote de la molécule de 4-styryl-pyridine. Deux nouveaux modèles structuraux sont considérés : (iv) et (v). Dans le modèle (iv) les deux atomes d'hydrogène se situent respectivement à 0.91 Å et 1.82 Å de l'atome d'azote de la molécule de 4-styryl-pyridine voisine. Inversement dans le modèle (v) (Fig. 4.8). Comme seul un des deux ions dysprosium(III) est traité comme tel dans le calcul (voir annexe p. 130), et comme, pour un même ion dysprosium(III), les deux distances Dy-O<sub>H<sub>2</sub>O</sub> ne sont pas strictement identiques (2.336 Å et 2.338 Å), ces deux modèles sont bien différents.

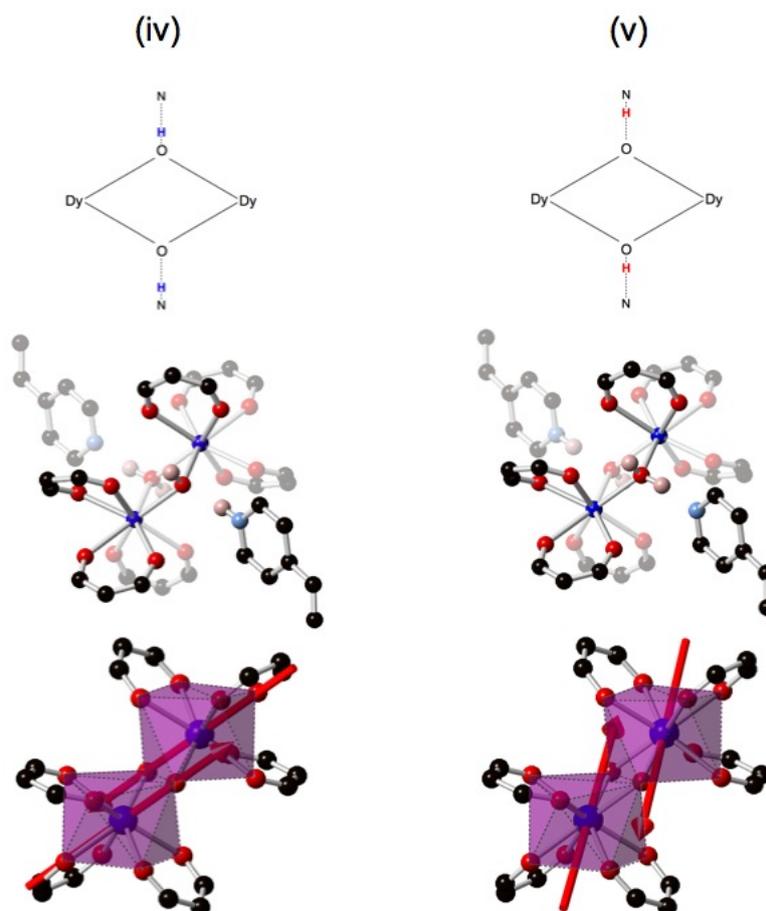


FIGURE 4.8 – Représentation de la structure chimique associée aux modèles (iv) et (v), avec un schéma pour la disposition des atomes d'hydrogène. Les atomes d'hydrogène impliqués dans les liaisons hydrogène de part et d'autre de la molécule sont représentés en bleu sur le schéma du modèle (iv) et en rouge sur le schéma du modèle (v).

De telles configurations vont cependant à l'encontre des considérations de symétrie sur le complexe (4), puisqu'elles font fi du centre d'inversion de la molécule. Plusieurs hypothèses permettent cependant d'envisager malgré tout ces configurations anti-symétriques. Par exemple, on pourrait considérer une maille cristalline avec non pas une mais deux unités moléculaires dont les protons seraient disposés anti-symétriquement. Dans ce cas, en déplaçant le centre d'inversion entre deux molécules voisines, il est finalement possible de conserver le groupe d'espace  $\bar{1}$  du complexe (4). Dans un autre registre, il est également possible que le proton ne soit pas statique mais en mouvement perpétuel entre deux positions extrêmes. Dans ce cas, si la fréquence d'oscillation du proton est

suffisamment importante, on peut espérer qu'intrinsèquement la symétrie ne soit pas affectée. Dans l'éventualité d'une telle dynamique, des effets tunnel quantique sont également à envisager pour permettre le passage d'une configuration à l'autre, en particulier pour les molécules aimants à base d'ions lanthanide trivalents, où de tels effets sont souvent observés.

Les résultats obtenus pour ces deux nouveaux modèles sont résumés dans le tableau 4.1. Dans les deux cas, l'anisotropie magnétique de l'état fondamental est fortement axiale avec des valeurs de  $g_z$  (i.e. 19.66 et 18.87 respectivement) proches de 20. Egalement, pour les deux modèles, l'état fondamental est presque exclusivement composé de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 15/2\rangle$ , tout comme le suggère la simulation des données de magnétométrie (Stevens). Enfin, le premier état excité est plus ou moins bien placé à chaque fois : environ  $40\text{ cm}^{-1}$  trop haut en énergie pour le modèle (iv) et environ  $20\text{ cm}^{-1}$  trop bas en énergie pour le modèle (v). Les courbes de susceptibilité et d'aimantation sont quant à elles semblables à celles obtenues pour les modèles (i) et (iii) (non reproduites).

Malheureusement, concernant l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique de l'état fondamental, les deux modèles conduisent à une orientation à nouveau déviée d'environ  $45^\circ$  de l'orientation déterminée expérimentalement (Fig. 4.8). Pour le modèle (iv), la direction obtenue est proche de celle obtenue pour le modèle (iii). Par contre, pour le modèle (v), l'orientation est différente, i.e. intermédiaire entre celles des modèles (i) et (iii).

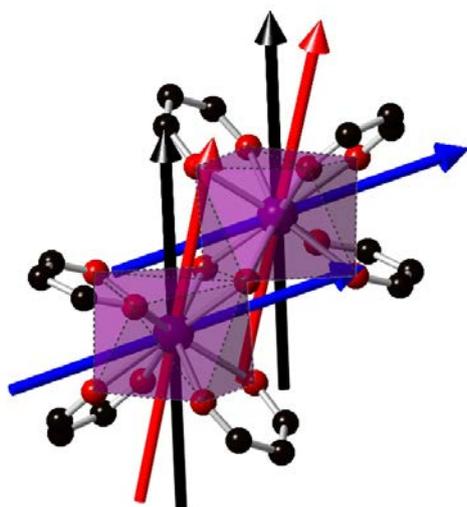


FIGURE 4.9 – Représentation de l'orientation des axes d'anisotropie magnétique associés aux ions dysprosium(III) du complexe (4). Les axes noirs correspondent aux axes déterminés expérimentalement, les axes bleus, à ceux issus de la moyenne des orientations obtenues pour les modèles (i), (iv) et (v), et les axes rouges, à ceux issus de la moyenne pondérée des orientations obtenues pour les modèles (i), (iv) et (v).

En considérant maintenant la différence d'énergie absolue (*ab initio*) entre les différents modèles considérés (i-v), il apparaît que le modèle (iv) est le plus stable, suivi des modèles (v) et (i), respectivement  $62\text{ cm}^{-1}$  et  $217\text{ cm}^{-1}$  plus hauts en énergie (Tab. 4.1 et Fig. 4.10). Les modèles (ii) et (iii) sont quand à eux beaucoup plus hauts en énergie ( $> 2000\text{ cm}^{-1}$ ). A température ambiante (via l'agitation thermique du système), il est donc possible de peupler les micro-états de plus basse énergie du multiplet  ${}^6\text{H}_{15/2}$  pour les modèles (i), (iv) et (v). Cependant, la moyenne des orientations obtenues pour l'état fondamental de chacun des trois modèles est loin d'être en accord avec l'orientation déterminée

expérimentalement, avec un écart de  $63^\circ$  (i.e. axes noirs et bleus de la figure 4.9). On décide donc de pondérer cette moyenne par la probabilité de population de l'état fondamental des modèles (i), (iv) et (v). Cette probabilité est calculée par l'intermédiaire d'une loi de Boltzmann. La figure (4.11) représente l'évolution de la différence entre les axes d'anisotropie magnétique déterminés expérimentalement et par pondération des orientations *ab initio* pour l'état fondamental des modèles (i), (iv) et (v).

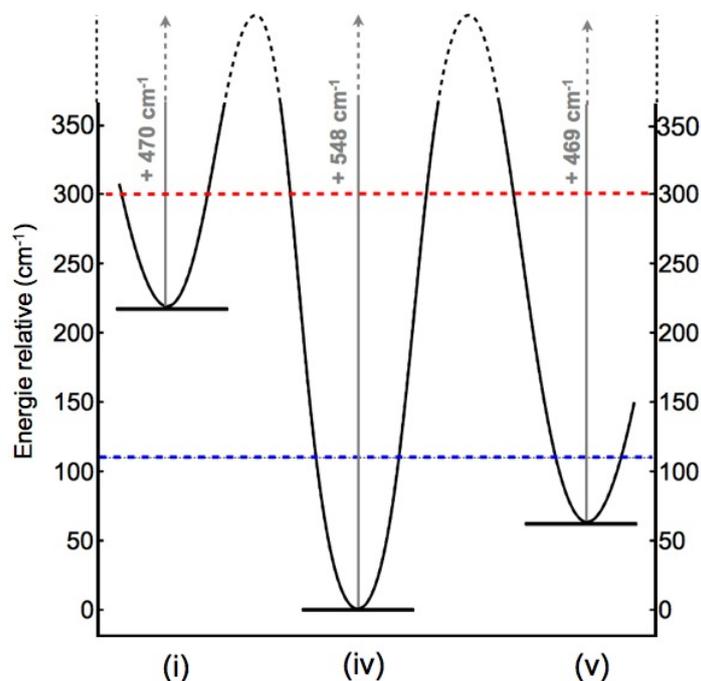


FIGURE 4.10 – Représentation schématique des niveaux énergétiques fondamentaux des modèles (i), (iv) et (v) (lignes noires pleines). Les flèches grises représentent l'éclatement énergétique total du multiplet fondamental  ${}^6H_{15/2}$  pour chacun des modèles. La ligne pointillée rouge correspond à une température de 300 K. La ligne pointillée bleue correspond à une température de 110 K (i.e. température de tremp effectuée pour réaliser les mesures de magnétométrie).

On constate qu'il n'y a qu'à haute température, entre 200 K et 300 K que la différence entre les deux axes d'anisotropie est de l'ordre de la vingtaine de degrés voire inférieur, c'est-à-dire de l'ordre de la barre d'erreur expérimentale (Fig. 4.11). A basse température (entre 2 K et 10 K), i.e. la gamme de température dans laquelle l'orientation est déterminée expérimentalement, la déviation est par contre importante (Fig. 4.11). Cependant, pour effectuer une telle mesure, l'échantillon subit une chute brutale de sa température entre 300 K et 110 K, qui correspond à son entrée dans le magnétomètre SQUID. Dans ce contexte, pour rationaliser l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique observée expérimentalement, on peut envisager deux hypothèses. Tout d'abord, on peut supposer qu'il existe une dynamique de relaxation très rapide entre les puits de potentiel associés aux modèles (i), (iv) et (v), et qu'en abaissant brusquement la température du système, la probabilité de population associée aux modèles (i), (iv) et (v) est figée, i.e. elle est la même à basse température qu'à température ambiante. Le modèle (i) possède en effet une énergie plus grande que l'énergie thermique (217 K contre 110 K), se retrouvant donc *isolé* des modèles (iv) et (v) à 110 K. Le modèle (v) semble, quant à lui, pouvoir encore être *lié* au modèle (i) à 110 K, puisque son énergie n'est que 62 K plus

importante que celle du modèle (i). Cependant, au vu des énergies associées aux modèles (ii) et (iii), il y a fort à parier que la barrière séparant les modèles (iv) et (v) dépasse l'énergie thermique (i.e. 110 K). Il est donc possible que l'orientation de l'axe d'anisotropie déterminée expérimentalement corresponde à la moyenne pondérée des orientations associées aux modèles (i), (iv) et (v) (Fig. 4.11). Dans un second temps, on peut également envisager l'existence de phénomènes de relaxation passant sous les barrières énergétiques qui séparent les modèles (i), (iv) et (v), i.e. par effet tunnel. De tels phénomènes, qui impliquent les micro-états du multiplet fondamental  ${}^6\text{H}_{15/2}$  autres que le multiplet fondamental, ne sont en effet pas inclus dans le modèle de Boltzmann, mais pourraient venir perturber la probabilité de population associée aux différents modèles. En effet, chacun de ces états possède une anisotropie magnétique qui lui est propre et une probabilité de population qui n'est pas nul à 110 K.

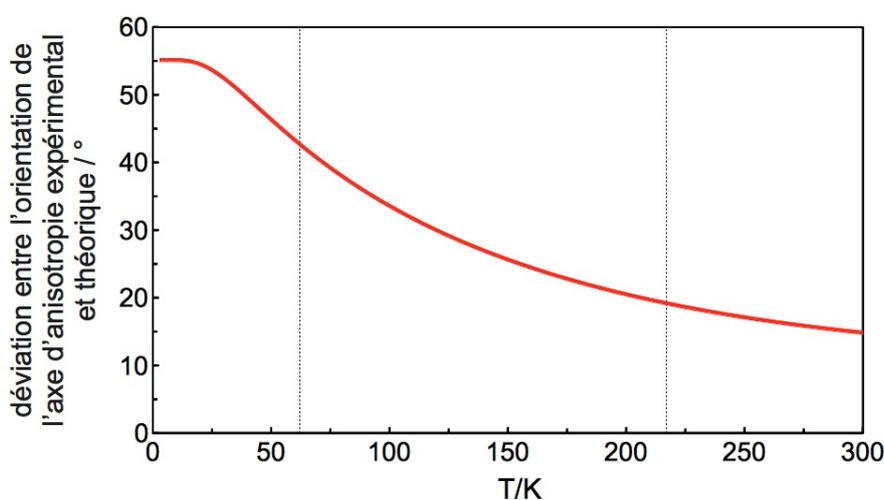


FIGURE 4.11 – Représentation de l'évolution de l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique obtenue par pondération des orientations calculées pour les modèles (i), (iv) et (v) avec la température. Cette évolution est suivie par l'intermédiaire de l'angle qui sépare l'orientation des axes expérimental et théorique.

### 4.3 Conclusion et perspectives

L'étude *ab initio* du complexe (4) présentée dans ce chapitre ne permet malheureusement pas de rationaliser définitivement l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique de l'état fondamental. En effet, l'explication avancée pour rationaliser l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique observée expérimentalement reste hautement hypothétique. Pour le complexe (4), il n'est donc pas possible d'élucider complètement le comportement magnétique du complexe.

L'orientation de l'axe d'anisotropie est très certainement liée au caractère non statique des atomes d'hydrogène des molécules d'eau impliquées dans une liaison hydrogène avec la molécule de 4-styryl-pyridine voisine. Cependant, en l'absence d'information sur les caractéristiques de la dynamique de ces atomes tels que la vitesse de relaxation entre les puits de potentiels, le nombre et la nature des puits accessibles, ainsi que l'existence éventuelle d'effets tunnel entre les puits, il n'est pas possible de conclure définitivement.

Typiquement, une investigation plus poussée de la surface de potentielle est nécessaire pour étoffer

l'hypothèse d'une dynamique des protons des molécules d'eau. Par exemple, en plus de faire varier la distance N-H, on pourrait envisager de faire varier l'angle H-O-Dy. Du point de vue expérimental, la deutération des molécules d'eau, de même que des expériences de diffraction de neutrons pourraient permettre de lever le doute, ou au moins d'obtenir davantage d'information, sur le caractère dynamique des protons des molécules d'eau, pour les mêmes raisons que celles énoncées dans le chapitre précédent.

## Annexes

### Détails calculatoires : $\{[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})]_2(4\text{-styryl-pyridine})_2\}$

Pour le complexe  $\{[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})]_2(4\text{-styryl-pyridine})_2\}$ , les calculs *ab initio* (CASSCF/SI-SO) ont été réalisés avec la version 8.0 de MOLCAS [2], en utilisant un espace actif contenant uniquement les 9 électrons 4f et les 7 orbitales associées, i.e. CAS(9,7)SCF. Le calcul SA-CASSCF est réalisé pour l'ensemble des 21 états *spin-free* sextets, des 224 états *spin-free* quadruplets et 300 des 490 états *spin-free* doublets. Pour le calcul du couplage spin-orbite (CASSI-SO), les 21 états *spin-free* sextets sont mis en interaction avec seulement 128 des 224 états *spin-free* quadruplets et 107 des états *spin-free* doublets. Aucun calcul CASPT2, pour ajouter les effets de la corrélation dynamique, n'est réalisé pour ce système puisqu'une correspondance satisfaisante est observée avec l'expérience déjà au niveau CASSCF.

Les atomes sont décrits par des fonctions de base de type ANO-RCC [3, 4, 5]. Les contractions utilisées pour chaque atome sont données dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2 – Contractions utilisées pour les fonctions de base ANO-RCC dans le complexe  $\{[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})]_2(4\text{-styryl-pyridine})_2\}$

Type d'atomes	Contraction
Dy	Dy.ano-rcc.Roos.25s22p15d11f4g2h.8s7p4d3f2g1h.
Y	Y.ano-rcc.Roos.21s18p13d6f4g2h.7s6p4d2f.
O*	O.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.4s3p2d.
O***	O.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p1d.
N**	N.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p1d.
C**	C.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p1d.
C	C.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
H	H.ano-rcc.Widmark.8s4p3d1f.2s.
H****	H.ano-rcc.Widmark.8s4p3d1f.3s2p1d.

\* Atomes contenus dans la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination ( $\text{O}_8$ ) autour de l'ion dysprosium(III) traité comme tel.

\*\* Atomes contenus dans la 2<sup>nde</sup> sphère de coordination ( $\text{N}_2\text{C}_9$ ) autour de l'ion dysprosium(III) traité comme tel.

\*\*\* Atomes contenus dans la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination ( $\text{O}_8$ ) autour de l'ion dysprosium(III) remplacé par un ion yttrium.

\*\*\*\* Atomes d'hydrogène des deux molécules d'eau.

Le calcul est réalisé à partir de la structure déterminée par diffraction des rayons X. La position des atomes de fluor et d'hydrogène est optimisée par un calcul DFT sur le dérivé yttrium (fonctionnelle PBE0 [6]) avec Gaussian09 [7]. Des fonctions de base SVP et pseudo-potentiels "Stuttgart/Dresden" sont utilisés pour décrire l'atome d'yttrium, et des bases SVP, pour les autres atomes. Du fait que le complexe  $\{[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})]_2(4\text{-styryl-pyridine})_2\}$  est bimétallique avec un centre de symétrie, un

seul calcul est réalisé en remplaçant l'un des deux ions dysprosium(III) par un ion yttrium(III). Les ligands hfac<sup>-</sup> sont simplifiés par remplacement des groupements -CF<sub>3</sub> par un atome d'hydrogène. Cette simplification n'entraîne aucun changement dans la description du comportement magnétique du complexe {[Dy(hfac)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>(4-styryl-pyridine)<sub>2</sub>}. Egalement, les deux molécules de 4-styryl-pyridine situées de part et d'autre du complexe sont simplifiées. Elles sont remplacées par des molécules de 4-éthyl-pyridine.

## Bibliographie

- [1] Yi, X. et al., Dalton Trans. **42** (2013) 6728.
- [2] Aquilante, F. et al., J. Comput. Chem. **31** (2010) 224.
- [3] Roos, B. O., Lindh, R., Malmqvist, P.-A., Veryazov, V., and Widmark, P.-O., J. Phys. Chem. A **108** (2004) 2851.
- [4] Roos, B. O., Lindh, R., Malmqvist, P.-A., Veryazov, V., and Widmark, P.-O., J. Phys. Chem. A **109** (2005) 6575.
- [5] Roos, B. O. et al., J. Phys. Chem. A **112** (2008) 11431.
- [6] Adamo, C. and Barone, V., J. Chem. Phys. **110** (1999) 6158.
- [7] Frisch, M. J. et al., Gaussian09 revision d01, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.





# Chapitre 5

## Analyse électrostatique de l'anisotropie magnétique des complexes de dysprosium

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Le rôle des interactions électrostatiques . . . . .</b>	<b>137</b>
<b>5.2</b>	<b>Le principe de la cartographie du potentiel électrostatique . . . . .</b>	<b>138</b>
<b>5.3</b>	<b>Exemples de rationalisation par l'intermédiaire des cartes de potentiel . . . . .</b>	<b>140</b>
5.3.1	L'anisotropie magnétique dans les complexes Dy[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> et Dy[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> CILi(THF) <sub>3</sub> . . . . .	140
5.3.2	L'anisotropie magnétique, une question de symétrie moléculaire plus que de polyèdre de coordination ? . . . . .	146
<b>5.4</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>148</b>
<b>Annexes</b>	<b>. . . . .</b>	<b>150</b>
	Détails calculatoires : Dy[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> et Dy[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> CILi(THF) <sub>3</sub> . . . . .	150
	Détails calculatoires : Dy(Murex) <sub>3</sub> . . . . .	150
	Détails calculatoires : [DyLz <sub>2</sub> ( <i>o</i> -vaniline) <sub>2</sub> ]· CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> . . . . .	151
<b>Bibliographie</b>	<b>. . . . .</b>	<b>153</b>

---



## 5.1 Le rôle des interactions électrostatiques

Comme évoqué dans la chapitre 1, les orbitales 4f des ions lanthanide trivalents sont relativement contractées sur le noyau. L'interaction de ces ions avec leur environnement est donc de nature plutôt électrostatique<sup>a</sup> [3, 4]. Comme les propriétés magnétiques de complexes à base d'ions lanthanide trivalents sont justement gouvernées par les électrons de la couche 4f du lanthanide, Rinehart et Long [5] ont émis l'hypothèse que par simple modulation de la forme du polyèdre de coordination de cet ion il est possible de modifier suffisamment la densité 4f pour modifier le comportement magnétique du complexe. En effet, le comportement de molécule aimant d'un tel complexe dépend directement de la forme de son anisotropie magnétique (i.e. axiale, planaire ou autre), qui elle-même dépend à la forme de la densité électronique 4f de l'ion lanthanide, elle même fonction de la forme du polyèdre de coordination de cet ion. En d'autres termes, d'après Rinehart et Long, en favorisant davantage une forme donnée de la densité 4f de l'ion libre par l'intermédiaire du polyèdre de coordination, il est *a priori* possible de contrôler la nature, mais aussi l'orientation, de l'anisotropie magnétique, et donc le comportement magnétique du complexe.

Par exemple, pour stabiliser l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 15/2\rangle$  de l'ion dysprosium(III), qui possède une anisotropie intrinsèque fortement axial et une densité 4f de forme oblate (Fig. 5.1), un environnement de type *sandwich* est souhaité pour obtenir un complexe avec une anisotropie, cette fois magnétique, fortement axiale. Les environnements de type *sandwich* correspondent notamment au environnement de symétrie  $D_{4d}$  (antiprisme à base carrée),  $C_{2v}$  ou encore  $D_{2d}$ . Dans ce cas, l'axe d'anisotropie magnétique est attendu parallèle à l'axe 4 ou à l'axe 2 principal (Fig. 5.1).

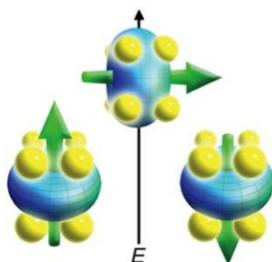


FIGURE 5.1 – Représentation schématique des configurations de champ cristallin stabilisante et déstabilisante pour une densité 4f de forme oblate. La forme de la densité électronique 4f est représentée en bleu. Le champ cristallin est quant à lui symbolisé par les sphères jaunes. Enfin, l'orientation attendue pour l'axe d'anisotropie magnétique est représentée en vert. Représentation tirée de [5].

Suite au travail de Rinehart et Long, plusieurs modèles électrostatiques, basés sur l'utilisation exclusive de charges ponctuelles pour simuler l'environnement des ions lanthanide trivalents sous forme de complexes, ont vu le jour pour modéliser leurs propriétés magnétiques. En particulier, on peut citer le programme SIMPRE [6, 7, 8, 9], avec lequel il est *a priori* possible de déterminer des propriétés telles que la dépendance en température du produit  $\chi T$  ou encore l'éclatement énergétique du multiplet fondamental. Dans ce programme, les charges sont déterminées de façon itérative à partir d'un *guess* initial, tandis que les propriétés sont déterminées par l'intermédiaire d'un hamiltonien

a. Il existe cependant des preuves expérimentales mais aussi théoriques d'une part de covalence dans l'interaction des ions lanthanide trivalents avec leur environnement [1, 2].

modèle. La faiblesse de ce programme réside dans le choix du *guess* initial des charges, qui, s'il est trop mauvais, peut soit ne pas converger, soit converger vers une solution qui n'a pas de sens.

On peut également citer le programme MAGELLAN [10], qui se targue de pouvoir déterminer l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique des complexes de dysprosium(III) en se basant sur un simple modèle de Lewis pour déterminer la charge à attribuer à chacun des atomes du complexe étudié. La simplicité de ce modèle le rend très séduisant, mais en creusant un peu, on s'aperçoit rapidement qu'il est en fait trop réducteur. Par exemple, en présence de liaisons hydrogène, comme dans les complexes étudiés dans les deux chapitres précédents, le programme conduit à des résultats erronés par rapport à l'expérience. En particulier, ce programme repose sur l'approximation selon laquelle l'état fondamental du système provient majoritairement de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 15/2\rangle$ . La majorité des complexes discutés dans la suite de ce chapitre ne rentrant pas dans cette catégorie, il n'est *a priori* pas possible d'obtenir la bonne orientation pour leur axe d'anisotropie magnétique. Au final, ce programme n'est donc pas aussi prédictif qu'il se dit l'être, et son utilisation ne peut s'affranchir d'une étude *ab initio* poussée.

Pour notre part, on se propose dans ce chapitre d'étudier l'influence des interactions électrostatiques et de la symétrie moléculaire sur l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique de plusieurs complexes de dysprosium(III), en cartographiant le potentiel électrostatique généré par les ligands de ces complexes dans l'environnement proche de l'ion dysprosium(III). Cette cartographie du potentiel doit être vue comme un outil d'analyse dans le sens où elle peut notamment être utilisée pour rationaliser la forme et l'orientation de l'anisotropie magnétique en fonction de la structure des complexes étudiés. En aucun cas, cette cartographie n'a pour prétention de prédire quelque propriété magnétique que ce soit.

## 5.2 Le principe de la cartographie du potentiel électrostatique

Pour pouvoir cartographier le potentiel électrostatique  $V$  généré par les ligands dans l'environnement proche de l'ion dysprosium(III), il faut d'abord être capable d'en évaluer la valeur. Pour ce faire, la formule suivante est utilisée :

$$V(M) = \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{\|\vec{r}_i\|} + \frac{\vec{p}_i \cdot \vec{r}_i}{\|\vec{r}_i\|^3} - \frac{\vec{r}_i \cdot (\mathbf{Q}_i \times \vec{r}_i)}{\|\vec{r}_i\|^5} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\|\vec{r}_i\|^9}\right) \quad (5.1)$$

où  $q_i$ ,  $\vec{p}_i$  et  $\mathbf{Q}_i$ , correspondent respectivement, à la charge ponctuelle (grandeur scalaire), au moment dipolaire électrique (grandeur vectorielle) et au moment quadropolaire électrique (grandeur tensorielle d'ordre 2) d'un atome  $i$  du complexe dont on cherche à cartographier le potentiel. Les moments dipolaire et quadropolaire traduisent en particulier la distribution spatiale de la charge globale portée par l'atome  $i$ . Dans ce contexte,  $N$  correspond au nombre total d'atomes constituant le complexe, exception faite de l'ion dysprosium(III),  $M$ , à un point de l'espace pour lequel on cherche à évaluer le potentiel, et  $\vec{r}_i$ , au vecteur position corrélant l'atome  $i$  au point  $M$ .

Pour chaque atome, les moments multipolaires  $q_i$ ,  $\vec{p}_i$  et  $\mathbf{Q}_i$  sont déterminés en particulier pour l'état dont on cherche à rationaliser l'anisotropie magnétique, par l'intermédiaire d'un calcul LoProp [11]. Cette approche est basée sur une procédure de localisation des orbitales, permettant d'extraire

efficacement la charge ainsi que les moments dipolaire et quadrupolaire d'un atome dans une molécule.

Dans la formule (5.1), le potentiel électrostatique est évalué pour un ensemble fini de points équidistants, pris dans un cube d'échantillonnage centré sur l'ion dysprosium(III). La cartographie du potentiel a proprement parlé est réalisée en attribuant un code couleur aux valeurs déterminées pour ce même potentiel avec la formule (5.1). Cependant, comme il n'est pas possible de visualiser correctement le potentiel électrostatique pour un ensemble de points à 3 dimensions (3D), des coupes sont réalisées dans le cube d'échantillonnage, pour générer des cartes 2D. Les plans de ces coupes sont généralement choisis soit de façon à contenir l'axe ou le plan d'anisotropie magnétique du complexe étudié, soit dans la direction perpendiculaire.

Par définition, la formule (5.1) donne le potentiel électrostatique généré par une distribution de charges, *au sein même* de cette distribution. Bien que très simple, la formule (5.1) permet donc d'évaluer efficacement le potentiel électrostatique généré par les ligands *dans l'environnement proche* de l'ion dysprosium(III). Fondamentalement, cette formule est plus adaptée que celle utilisée par Chilton *et al.* dans le programme MAGELLAN.<sup>b</sup> En effet, la formule (5.2) a été dérivée pour calculer le potentiel électrostatique généré par une distribution de charge *loin* de cette dernière, i.e. à une distance plus grande du barycentre des charges, que la distance moyenne entre les charges. Clairement, cette hypothèse de distances n'est ici pas respectée. De plus, par sa construction, cette formule (5.2) tient compte de l'effet de moments multipolaires induits. Ces derniers n'ont pas vraiment leur place ici puisque le potentiel est regardé au sein même de la distribution de charges et non à une distance notable de cette dernière. De plus, la formule (5.2) a été dérivée pour l'état solide et plus spécifiquement, pour déterminer le potentiel électrostatique autour d'un ion magnétique, dans une matrice périodique. Or, par définition, le comportement magnétique d'une molécule aimant est d'origine purement moléculaire et indépendant des molécules qui l'entourent. Finalement, même si le programme MAGELLAN semble donner des résultats cohérents (dans la limite des approximations sur lesquelles il repose), il repose sur une formulation du potentiel électrostatique qui n'est pas adaptée au type de systèmes pour lesquels il se propose de prédire l'anisotropie magnétique.

A l'heure actuelle, notre approche de cartographie du potentiel électrostatique n'a été mise en œuvre que pour des complexes de dysprosium(III). Cependant, rien n'exclut de l'appliquer également à des complexes contenant d'autres ions lanthanide trivalents. Cependant, il est fort probable que la mise en évidence de corrélation magnéto-structurales concernant l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique sera grandement facilitée pour des ions dont la densité 4f est soit fortement oblate soit fortement prolata.

Enfin, des moments d'ordre supérieur (octupolaires, etc) auraient également pu être ajoutés à notre modèle de cartographie, afin d'affiner d'avantage encore la représentation de la distribution de charge dans le système. Cependant, en s'en tenant au moments quadrupolaires, il est déjà possible d'obtenir

b. Dans le programme MAGELLAN [10], le potentiel électrostatique est décrit par la formule de Hutchings [12] :

$$V(\theta, \varphi) = \sum_{k=2,4,6} \sum_{m=-k}^{m=k} \frac{4\pi(-1)^m}{2k+1} \langle r^k \rangle \mathcal{Y}_{k,m}(\theta, \varphi) \times \sum_n \frac{q_n \mathcal{Y}_{k,m}(\theta_n, \varphi_n)}{R_n^{k+1}} \quad (5.2)$$

avec ( $R_n$ ,  $\theta_n$  et  $\varphi_n$ ) les coordonnées polaires de chaque atome du complexe portant une charge dans le modèle de Lewis,  $\langle r^k \rangle$ , la valeur moyenne de la partie radiale de chaque atome et  $\mathcal{Y}_{k,m}$ , des harmoniques sphériques.

une analyse satisfaisante.

## 5.3 Exemples de rationalisation par l'intermédiaire des cartes de potentiel

### 5.3.1 L'anisotropie magnétique dans les complexes $\text{Dy}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ et $\text{Dy}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3 \text{ClLi}(\text{THF})_3$

Les complexes  $\text{Dy}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  [13] et  $\text{Dy}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3 \text{ClLi}(\text{THF})_3$ , notés respectivement (**5**) et (**6**) dans la suite, font partie des rares exemples de molécules aimants à base d'ions dysprosium(III) n'ayant pas une coordination élevée (typiquement 8 ou 9).<sup>c</sup>

Dans le complexe (**5**), l'ion dysprosium(III) possède un environnement équatorial  $\text{N}_3$  triangulaire, où chaque atome d'azote est apporté par un ligand  $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^-$  (Fig. 5.2). L'ion dysprosium(III) se situe à 0.53 Å en dehors du plan des atomes d'azote, conduisant à une symétrie moléculaire de type  $\text{C}_3$ . Ce complexe fait partie des rares exemples où la symétrie est moléculaire au sens propre du terme, ne se limitant pas au polyèdre de coordination. Cette caractéristique fait du complexe (**5**) un candidat idéal pour une étude visant à rationaliser le lien entre anisotropie magnétique et symétrie moléculaire. Le complexe (**5**) cristallise dans le groupe d'espace trigonal  $\overline{\text{P}}31\text{c}$ . Dans le cristal, la plus petite distance Dy-Dy vaut environ 9 Å, impliquant que les unités moléculaires sont magnétiquement indépendantes les unes des autres.

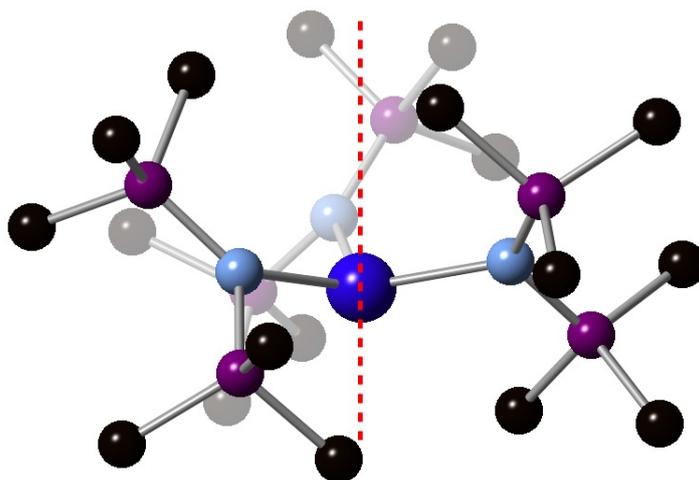


FIGURE 5.2 – Représentation de la structure chimique du complexe (**5**). L'axe pointillé rouge représente l'axe de symétrie 3 du complexe. Les atomes d'hydrogène sont omis de cette représentation pour des raisons de clarté. Les sphères noires correspondent aux atomes de carbone, les sphères bleues claires, aux atomes d'azote, les sphères violettes, aux atomes de silicium, et la sphère bleue foncée, à l'atome de dysprosium. Ce code couleur est conservé pour tout le chapitre.

c. La structure, la synthèse et la caractérisation magnétique des complexes (**5**) et (**6**) ne sont pas encore publiées. L'étude du comportement magnétique de ces complexes fait l'objet d'une collaboration avec le prof. Jinkui Tang du Changchun Institute of Applied Chemistry.

Le complexe (6) possède une structure très proche de celle du complexe (5). Il est en effet constitué du même squelette  $\text{Dy}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  sur lequel vient se greffer une unité  $\text{ClLi}(\text{THF})_3$  en position apicale (Fig. 5.3). Dans le complexe (6), l'ion dysprosium(III) se trouve donc dans un environnement  $\text{N}_3\text{Cl}$  de symétrie pyramidale trigonale, où les trois atomes d'azote proviennent toujours de trois ligands  $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ , et l'atome de chlore, de l'unité  $\text{ClLi}(\text{THF})_3$ . Dans le complexe (6), l'ion dysprosium(III) se trouve à environ 0.4 Å du plan formé par les trois atomes d'azote des ligands  $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^-$  ; l'angle Dy-Cl-Li est de  $179.2^\circ$  ; et le plan formé par les trois atomes d'oxygène des groupements THF de l'unité  $\text{ClLi}(\text{THF})_3$  est parallèle au plan formé par les trois atomes d'azote des ligands  $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ . Ces caractéristiques conduisent à une pseudo-symétrie moléculaire de type  $\text{C}_3$  pour le complexe (6). En effet, la perturbation structurale apportée par l'addition de l'unité  $\text{ClLi}(\text{THF})_3$  ne permet pas de conserver une symétrie moléculaire parfaite. Le complexe (6) cristallise dans le groupe d'espace  $\text{C}2/c$ , avec des distances Dy-Dy intermoléculaires d'au moins une dizaine d'angströms, suggérant l'absence d'interaction intermoléculaire.

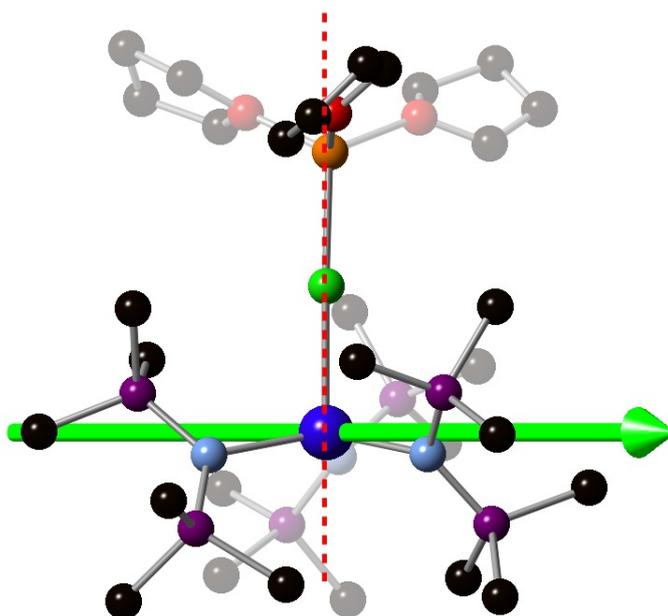


FIGURE 5.3 – Représentation de la structure chimique du complexe (6). L'axe vert superposé à la structure correspond à l'axe d'anisotropie magnétique calculé (voir l'annexe p. 150 pour les détails calculatoires). L'axe pointillé rouge représente l'axe de symétrie 3 du complexe. Les atomes d'hydrogène sont omis de cette représentation pour des raisons de clarté. Les sphères noires correspondent aux atomes de carbone, les sphères bleues claires, aux atomes d'azote, les sphères rouges, aux atomes d'oxygène, les sphères violettes, aux atomes de silicium, la sphère verte, à l'atome de chlore, la sphère orange, à l'atome de lithium et la sphère bleue foncée, à l'atome de dysprosium.

En terme de propriétés magnétiques, les complexes (5) et (6) possèdent tous deux une relaxation lente de leur moment magnétique en champ. Cependant leur intérêt vient surtout de leur anisotropie magnétique (voir l'annexe p. 150 pour les détails calculatoires). En effet, malgré leur proximité structurale, l'anisotropie magnétique du complexe (5) est théoriquement trouvée parfaitement planaire ( $g_x \simeq g_y \simeq 10$  et  $g_z = 1.4$ ), dans le plan des atomes d'azote des ligands  $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ , tandis que pour le complexe (6) elle est trouvée plutôt axiale, avec une valeur de  $g_z$  calculée (17.6) proche de 20. L'axe d'anisotropie magnétique associé se situe également dans le plan formé par les 3 atomes d'azote des

trois ligands  $[N(\text{SiMe}_3)_2]^-$  (Fig. 5.3). L'observation d'une anisotropie magnétique fortement axiale pour le complexe (6) est d'autant plus étonnante que, par rapport au complexe (5), la symétrie d'ordre 3 est bien conservée. Egalement, sachant que la charge négative du chlore est globalement compensée par la charge positive du lithium dans l'unité  $\text{CLi}(\text{THF})_3$ , il serait surprenant que cette unité soit seule responsable du changement de nature de l'anisotropie magnétique entre les complexes (5) et (6). Ces anisotropies magnétiques sont cependant cohérentes avec le fait que l'état fondamental du complexe (5) est principalement issu de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 1/2\rangle$ , alors que l'état fondamental du complexe (6) est issu d'un mélange des états propres  $|M_J\rangle = |\pm 15/2\rangle$  et  $|M_J\rangle = |\pm 13/2\rangle$  (voir l'annexe p. 150 pour les détails calculatoires).

Dans la suite, on utilise donc la cartographie du potentiel électrostatique généré par les ligands dans l'environnement proche de l'ion dysprosium(III) de ces deux complexes pour comprendre comment les différences structurales entre les complexes (5) (Fig. 5.4) et (6) (Fig. 5.5) peuvent conduire à des anisotropies magnétiques si différentes.

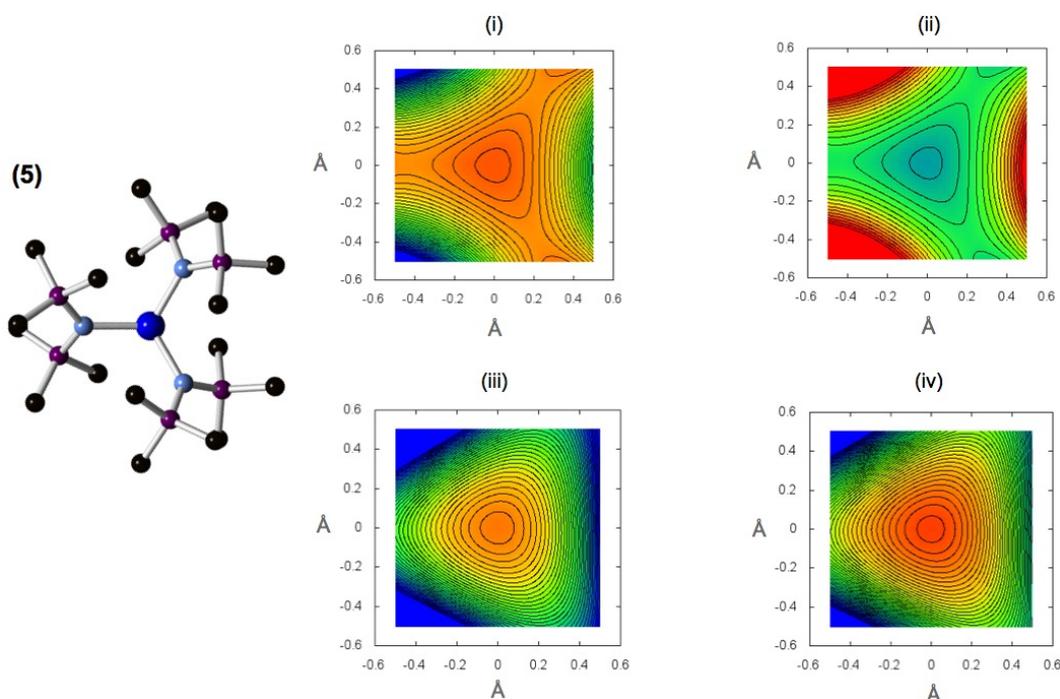


FIGURE 5.4 – Représentation des cartes de potentiel obtenues pour le complexe (5), en ne tenant compte (i) que des charges atomiques, (ii) que des moments dipolaires atomiques, (iii) que des moments quadrupolaires atomiques et (iv) en tenant compte de toutes ces contributions. Sur les cartes (i), (iii) et (iv) les zones bleues correspondent à des potentiels plus négatifs que les zones rouges et inversement pour la carte (ii). L'échelle de couleur est volontairement omise car on ne s'intéresse qu'à la forme du potentiel et non à l'intensité du potentiel. Ces cartes représentent le potentiel dans le plan parallèle au plan des 3 atomes d'azote contenant l'ion dysprosium(III), sur une surface de  $1 \text{ \AA} \times 1 \text{ \AA}$ , et sont centrées sur la position de l'ion dysprosium(III). La structure du complexe (5), déjà représentée sur la figure (5.2), est représentée à gauche dans la position pour laquelle le potentiel a été cartographié.

Pour le complexe (5), peu importe la contribution considérée (Fig. 5.4), charges ponctuelles, moments dipolaires et/ou moments quadrupolaires, on constate que la symétrie 3, détectée dans la struc-

ture, est également présente dans le potentiel électrostatique. Pour toutes les cartes (Fig. 5.4), l'origine (0,0) coïncide en effet avec un axe de symétrie  $C_3$  (perpendiculaire au plan de la carte). Cette symétrie empêchant l'émergence d'une direction privilégiée pour l'anisotropie magnétique, explique en quelque sorte l'apparition d'une anisotropie planaire plutôt qu'axiale pour le complexe (5). Une anisotropie axiale le long de l'axe  $C_3$  n'est pas non plus envisageable puisque l'intensité du potentiel diminue très rapidement lorsque l'on s'éloigne du plan formé par les trois atomes d'azote.

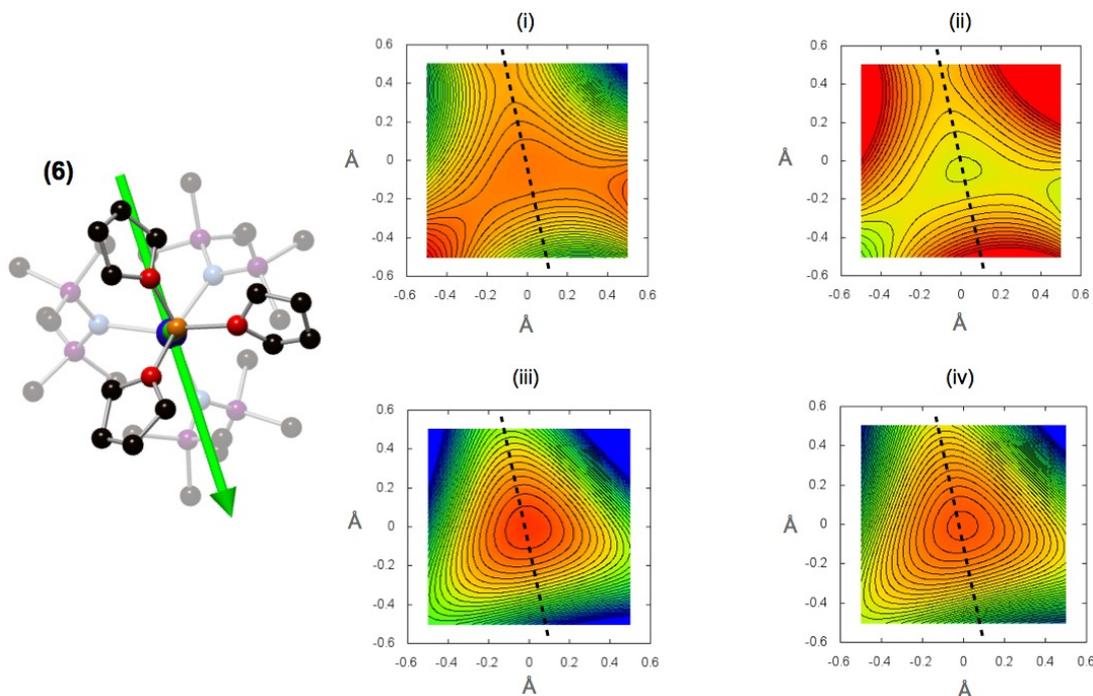


FIGURE 5.5 – Représentation des cartes de potentiel obtenues pour le complexe (6), en ne tenant compte (i) que des charges atomiques, (ii) que des moments dipolaires atomiques, (iii) que des moments quadrupolaires atomiques et (iv) en tenant compte de toutes ces contributions. Sur les cartes (i), (iii) et (iv) les zones bleues correspondent à des potentiels plus négatifs que les zones rouges et inversement pour la carte (ii). L'échelle de couleur est volontairement omise car on ne s'intéresse qu'à la forme du potentiel et non à l'intensité du potentiel. Ces cartes représentent le potentiel dans le plan parallèle au plan des 3 atomes d'azote contenant l'ion dysprosium(III), sur une surface de  $1 \text{ \AA} \times 1 \text{ \AA}$ , et sont centrées sur la position de l'ion dysprosium(III). La structure du complexe (6) est représentée à gauche dans la position pour laquelle le potentiel a été cartographié. L'axe d'anisotropie magnétique associé à l'état fondamental du complexe (6), déjà représenté sur la figure (5.3), est représenté en vert. Les axes pointillés noirs représentent quant à eux l'axe de symétrie discuté dans le texte.

Pour le complexe (6), les cartes de potentiel (Fig. 5.5), et en particulier celles provenant de la contribution des charges ponctuelles et des moments dipolaires atomiques, laissent apparaître un axe de symétrie. Cet axe se superpose presque exactement (avec un écart de moins de  $6^\circ$ ) avec la direction de l'axe d'anisotropie magnétique de l'état fondamental du complexe (6). Cette coïncidence suggère que l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique n'est pas forcément gouvernée par l'intensité ou les variations d'intensité du potentiel mais plutôt par sa forme et sa symétrie. Pour le complexe (6) également, une orientation dans la direction de l'axe de pseudo-symétrie  $C_3$  n'est pas envisageable car le potentiel décroît rapidement en s'éloignant du plan des atomes d'azote. Du fait de la pré-

sence de l'atome de chlore, cette décroissance peut paraître surprenante. Les atomes de chlore sont fortement électro-attracteurs, portant généralement une charge très négative. Cependant, dans le cas présent, cette charge est très probablement compensée (neutralisée) par la charge positive de l'atome de lithium.

Afin de déterminer si l'apparition de cet axe de symétrie est liée plutôt à la présence de l'unité  $\text{ClLi}(\text{THF})_3$  ou à la disparition de la symétrie moléculaire d'ordre 3, on considère un modèle intermédiaire entre (5) et (6). Ce dernier, noté (6)', correspond au complexe (6), duquel l'unité  $\text{ClLi}(\text{THF})_3$  est supprimée (Fig. 5.6). Le modèle (6)' possède donc la structure chimique du complexe (5) avec la structure géométrique du complexe (6). Dans la figure (5.7), la structure du complexe (5) est superposée au modèle (6)', montrant que les différences structurales entre ces derniers sont vraiment de faible amplitude.

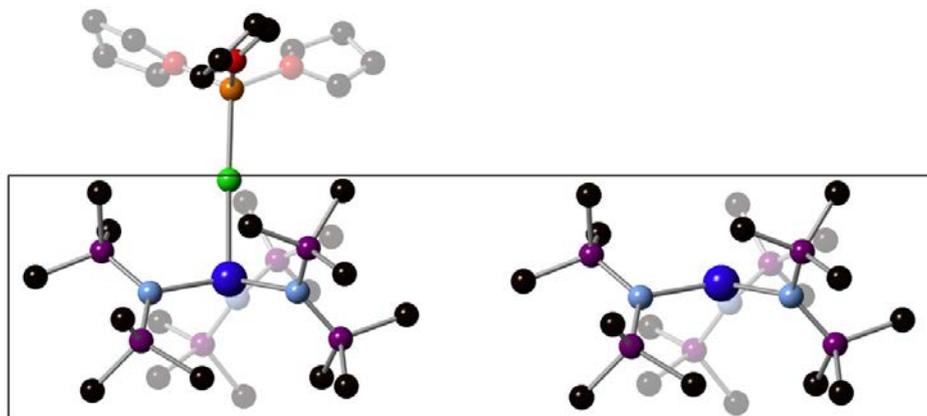


FIGURE 5.6 – Représentation de la simplification structurale du modèle (5) permettant de conduire au modèle (6)'. Le code couleur est le même que sur la figure (5.3).

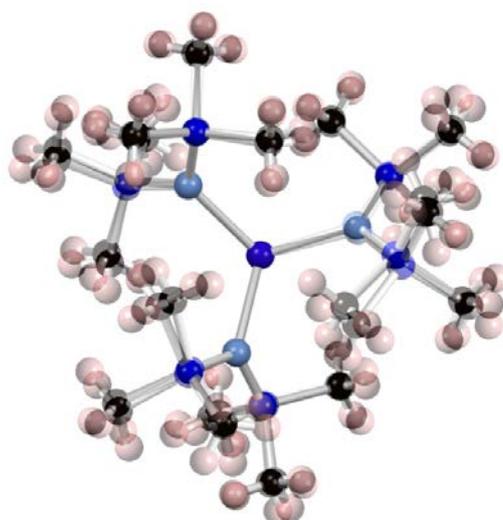


FIGURE 5.7 – Superposition de la structure du cœur  $\text{Dy}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  pour les complexes (6) et (6)'.

De façon assez surprenante, comme pour le complexe (6), l'anisotropie magnétique du modèle (6)' est trouvée relativement axiale, avec une valeur de  $g_Z$  (16.5) plutôt proche de 20 et des valeurs de  $g_X$  et  $g_Y$  proches de 0. Egalement, l'axe associé s'oriente dans la même direction que pour le

complexe **(6)** (Fig. 5.8). Enfin, les cartes de potentiel obtenues pour le modèle **(6)'** sont presque identiques à celles obtenues pour le complexe **(6)**, avec la présence là aussi d'un axe de symétrie dans le plan des cartes qui coïncide (avec un écart de moins de 4°) avec l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique (Fig. 5.8).

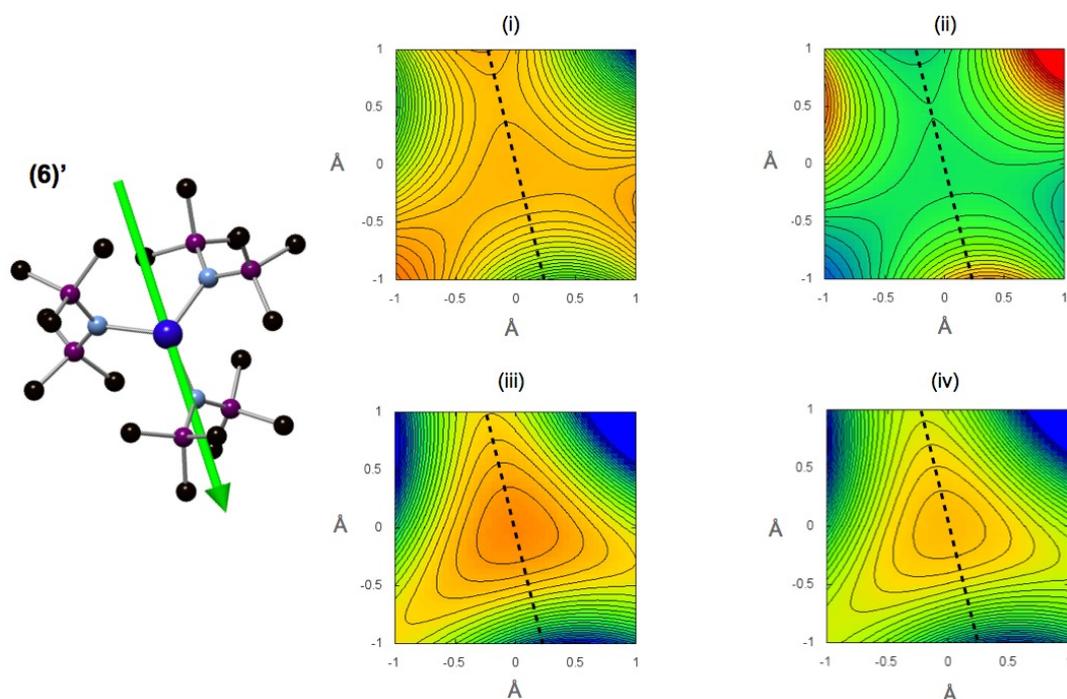


FIGURE 5.8 – Représentation des cartes de potentiel obtenues pour le modèle **(6)'**, en ne tenant compte (i) que des charges atomiques, (ii) que des moments dipolaires atomiques, (iii) que des moments quadrupolaires atomiques et (iv) en tenant compte de toutes ces contributions. Sur les cartes (i), (iii) et (iv) les zones bleues correspondent à des potentiels plus négatifs que les zones rouges et inversement pour la carte (ii). L'échelle de couleur est volontairement omise car on ne s'intéresse qu'à la forme du potentiel et non à l'intensité du potentiel. Ces cartes représentent le potentiel dans le plan parallèle au plan des 3 atomes d'azote contenant l'ion dysprosium(III), sur une surface de  $2 \text{ \AA} \times 2 \text{ \AA}$ , et sont centrées sur la position de l'ion dysprosium(III). La structure du modèle **(6)'** est représentée à gauche dans la position pour laquelle le potentiel a été cartographié. L'axe d'anisotropie magnétique associé à l'état fondamental du modèle **(6)'**, déjà représentée sur la figure (5.6), est représenté en vert. Les axes pointillés noirs représentent quant à eux l'axe de symétrie discuté dans le texte.

Ces résultats établissent clairement que ce n'est pas l'ajout de l'unité  $\text{C}(\text{Li}(\text{THF})_3)$  en position apicale de l'ion dysprosium(III) qui est responsable du passage d'une anisotropie magnétique planaire à axiale entre les complexes **(5)** et **(6)**. Plus probablement, ce sont les modifications structurales dans le cœur  $\text{Dy}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  induite par l'addition de l'unité  $\text{C}(\text{Li}(\text{THF})_3)$  (Fig. 5.7) qui sont responsables de ce changement d'anisotropie.

### 5.3.2 L'anisotropie magnétique, une question de symétrie moléculaire plus que de polyèdre de coordination ?

Dans cette seconde étude, on cherche à savoir si l'anisotropie magnétique est gouvernée plutôt par la symétrie du polyèdre de coordination ou par la symétrie moléculaire. Pour ce faire, on s'intéresse à deux complexes de dysprosium(III) de structure chimique et d'environnement différents, mais possédant tous deux une symétrie moléculaire  $C_2$  : le complexe  $Dy(\text{Murex})_3$ , noté (7) [14] (Fig. 5.9), et le complexe  $[\text{DyLz}_2(o\text{-vaniline})_2] \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , noté (8) (Fig. 5.9).<sup>d</sup>

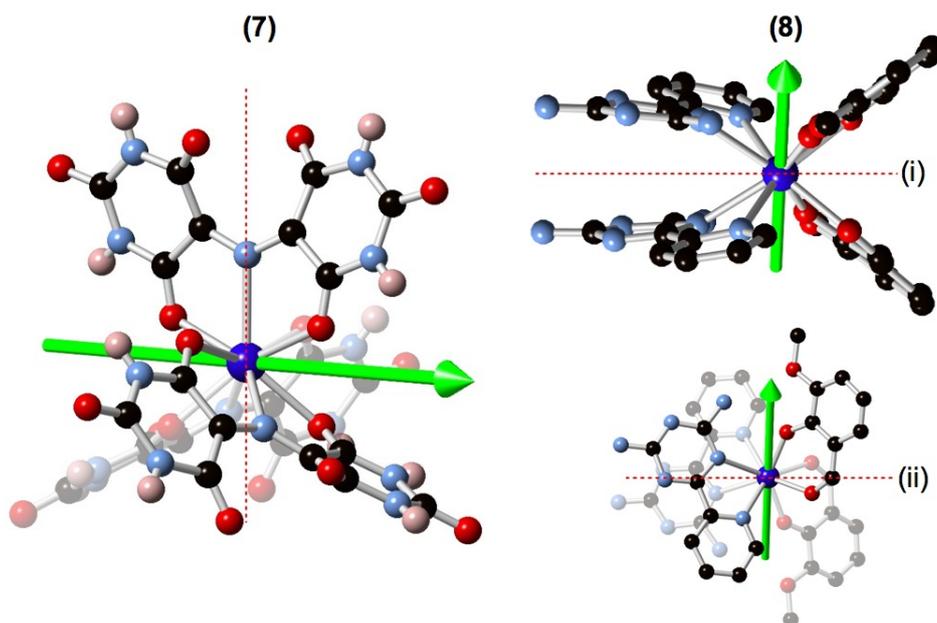


FIGURE 5.9 – Représentation de la structure chimique des complexes (7) et (8). Pour le complexe (8), deux représentations sont données, suivant deux orientations différentes du complexe, (i) et (ii). Pour les deux complexes, l'axe vert correspond à l'axe d'anisotropie magnétique de l'état fondamental, et l'axe pointillé rouge à l'axe de symétrie moléculaire  $C_2$ . Les sphères noires correspondent aux atomes de carbone, les sphères bleues claires, aux atomes d'azote, les sphères rouges, aux atomes d'oxygène, les sphères roses pâles, aux atomes d'hydrogène et la sphère bleue foncée, à l'atome de dysprosium. Pour le complexe (8), les atomes d'hydrogène sont omis pour des raisons de clarté.

Dans le complexe (7), l'ion dysprosium(III) se trouve dans un environnement  $\text{N}_3\text{O}_6$  de symétrie  $D_{3h}$ , où chaque ligand murexide (2,6-dioxo-5-[(2,4,6-trioxo-5-hexahydropyrimidinylidene)amino]-3H-pyrimidin-4-olate) apporte un atome d'azote et deux atomes d'oxygène à la première sphère de coordination (Fig. 5.9). Dans ce complexe, les ligands murexide *s'enroulent* autour de l'ion dysprosium(III), de façon à faire apparaître une chiralité hélicoïdale. Egalement, chacun de ces ligands possède un angle dièdre entre les deux groupements barbituriques qui le compose, conférant une double chiralité au complexe. Comme les distances et angles caractéristiques de deux des trois ligands sont identiques, le complexe (7) possède finalement une symétrie moléculaire  $C_2$ . Ce complexe cristallise dans le groupe d'espace  $Pccn$ , où les plus petites distances Dy-Dy intermoléculaires valent 9.85 Å,

d. La structure, la synthèse et la caractérisation magnétique du complexe (8) ne sont pas encore publiées. L'étude du comportement magnétique de ce complexe fait l'objet d'une collaboration avec le prof. Jinkui Tang du Changchun Institute of Applied Chemistry.

garantissant l'absence d'interaction magnétique entre unités moléculaires. En terme de propriétés magnétiques, le complexe (7) possède une relaxation lente de son moment magnétique, mais en champ uniquement. De façon assez surprenante, pour le complexe (7), malgré la pseudo-symétrie  $D_{3h}$  du polyèdre de coordination, l'anisotropie magnétique de l'état fondamental est axiale et non planaire, avec une valeur de  $g_Z$  (16.6) relativement proche de 20 et des valeurs de  $g_X$  (0.2) et  $g_Y$  (0.3) proches de 0 (voir l'annexe p. 150 pour les détails calculatoires). Cette axialité est cependant cohérente avec la nature de l'état fondamental qui provient principalement des états propres  $|M_J\rangle = |\pm 15/2\rangle$  et  $|M_J\rangle = |\pm 7/2\rangle$ . L'axe d'anisotropie associé s'oriente perpendiculairement à l'axe de symétrie  $C_2$  de la molécule (Fig. 5.9).

Dans le complexe (8), l'ion dysprosium(III) se trouve cette fois dans un environnement  $N_4O_4$  de symétrie  $D_{4d}$  (antiprisme à base carrée), avec chaque ligand Lz (6-pyridin-2-yl-[1,3,5]triazine-2,4-diamine) apportant un atome d'azote à la première sphère de coordination et chaque ligand *o*-vaniline, un atome d'oxygène (Fig. 5.9). Dans ce complexe, l'ion dysprosium(III) est en quelque sorte pris en sandwich entre deux plans, constitués chacun d'un ligand Lz et d'un ligand *o*-vaniline (Fig. 5.9). De façon inattendue, le complexe (8) possède, tout comme le complexe (7), une symétrie moléculaire  $C_2$ . Ce complexe cristallise dans le groupe d'espace  $P\bar{1}$ , avec des distances Dy-Dy intermoléculaires suffisamment grandes (i.e. 7.9 Å) pour éviter toute interaction entre molécules voisines. Pour ce complexe, la relaxation lente du moment magnétique est observée jusqu'à une température de 26K. Elle est associée à une barrière de 240 K. Pour le complexe (8), une anisotropie magnétique fortement axiale est obtenue (voir l'annexe p. 151 pour les détails calculatoires), avec une valeur de  $g_Z$  (19.7) très proches de 20. L'orientation de l'axe associé est représentée sur la figure (5.9). Comme pour le complexe (7), ce dernier est perpendiculaire à l'axe de symétrie moléculaire  $C_2$ . Etrangement, malgré un environnement de type sandwich et de symétrie  $D_{4d}$ , l'axe d'anisotropie du complexe (8) ne s'oriente pas suivant les faces carrées de l'antiprisme à base carrée comme attendu par les hypothèses de travail de Rinehart et Long [5]. Ceci peut en partie s'expliquer par le fait que les huit atomes de la 1<sup>ère</sup> de coordination du complexe (8) ne sont pas de même nature, et portent donc des charges différentes.

De prime abord, les complexes (7) et (8) sont relativement différents, aussi bien du point de vue de leur structure chimique, que de la symétrie de leur polyèdre de coordination, ou encore de leur comportement magnétique. Tous deux possèdent cependant une anisotropie magnétique axiale et qui s'oriente perpendiculairement à l'axe de symétrie moléculaire  $C_2$ . Pour ces deux complexes, on constate d'ailleurs que les cartes de potentiel électrostatique obtenues pour le plan contenant l'axe d'anisotropie magnétique (Fig. 5.10)<sup>e</sup> sont très semblables, conservant toutes deux l'axe de symétrie  $C_2$  de la molécule (perpendiculaire au plan de la carte et centré sur l'origine), comme c'était déjà le cas pour le complexe (5). On constate également que l'axe d'anisotropie magnétique a tendance, pour les deux complexes, à s'aligner dans la direction où le potentiel provenant des charges ponctuelles est le plus négatif (zones bleues), et inversement pour le potentiel provenant des moments dipolaires atomiques (zones rouges). En d'autres termes, il semble que l'orientation des axes d'anisotropie magnétique des complexes (7) et (8) est gouvernée davantage par la symétrie moléculaire des complexes

e. Pour les complexes (7) et (8), on ne représente que les contributions provenant des charges ponctuelles et des moments dipolaires atomiques. En effet, pour les contributions des moments quadripolaires atomiques et totales, un potentiel sphérique est obtenu.

que par la seule symétrie du polyèdre de coordination.

De façon assez surprenante, pour deux complexes avec des polyèdres de coordination de symétrie différente,  $D_{3h}$  pour le complexe (7) et  $D_{4d}$  pour le complexe (8), mais avec le même symétrie moléculaire  $C_2$ , on observe que le potentiel électrostatique généré par les ligands dans l'environnement de l'ion dysprosium(III) est à peu de choses près identique dans le cas particulier du plan perpendiculaire à l'axe  $C_2$  et contenant l'axe d'anisotropie magnétique de l'état fondamental. Cette observation relativise quelque peu les conclusions de Rinehart et Long concernant le rôle de la symétrie du polyèdre de coordination dans la détermination de l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique des complexes de dysprosium.

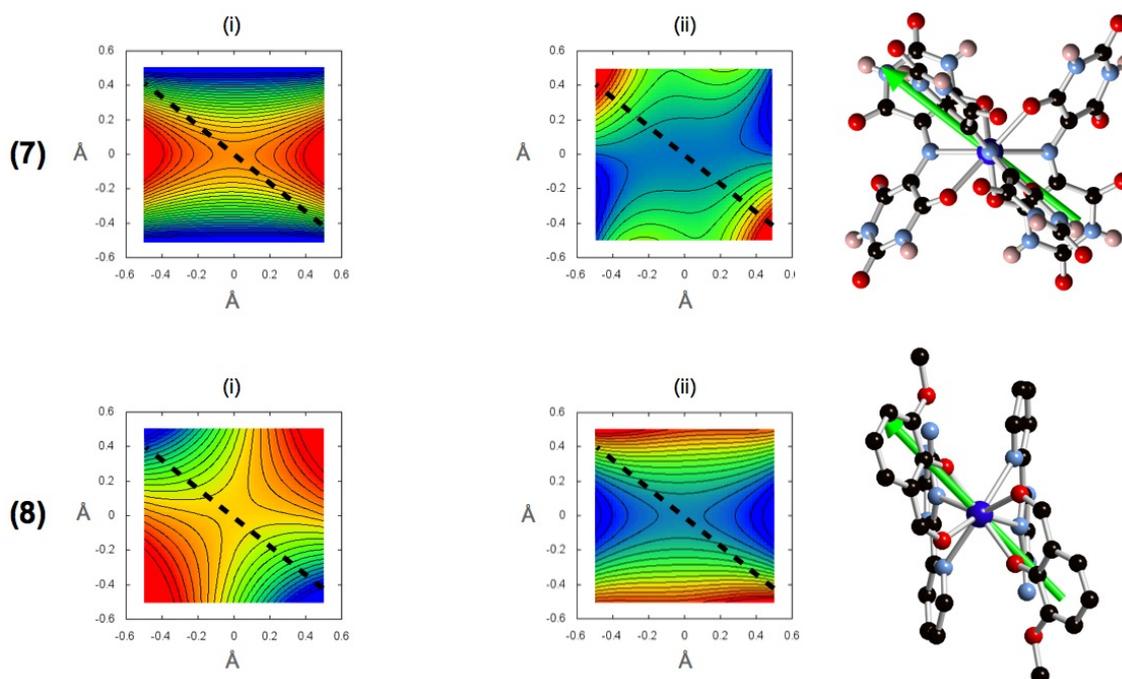


FIGURE 5.10 – Représentation des cartes de potentiel obtenues pour les complexes (7) et (8), en ne tenant compte (i) que des charges atomiques, et (ii) que des moments dipolaires atomiques. Sur les cartes (i) les zones bleues correspondent à des potentiels plus négatifs que les zones rouges et inversement pour la carte (ii). L'échelle de couleur est volontairement omise car on ne s'intéresse qu'à la forme du potentiel et non à l'intensité du potentiel. Ces cartes représentent le potentiel dans le plan perpendiculaire à l'axe  $C_2$  et contenant l'axe d'anisotropie magnétique de l'état fondamental. Ces cartes sont centrées sur l'ion dysprosium(III) et concernent une surface de  $1 \text{ \AA} \times 1 \text{ \AA}$ . Les structures des complexes (7) et (8) sont représentées à droite, dans les positions pour lesquelles le potentiel a été cartographié. L'orientation des axes d'anisotropie magnétique des deux complexes est représentée en vert. Les axes en pointillés noirs représentent cette même orientation superposée aux cartes.

## 5.4 Conclusion

Le travail présenté dans ce chapitre tend à montrer que la symétrie moléculaire joue un rôle non négligeable dans la détermination de l'anisotropie magnétique des complexes de dysprosium(III). Notamment, en cartographiant le potentiel électrostatique généré par les ligands dans l'environnement

proche de l'ion dysprosium(III), on montre que le fait de considérer le complexe dans son ensemble par l'intermédiaire de sa symétrie moléculaire s'avère plus pertinent pour rationaliser la nature et l'orientation de son anisotropie magnétique que de simples considérations sur la symétrie de son polyèdre de coordination.

Cette étude montre également à quel point de petits effets structuraux peuvent aussi avoir des conséquences importantes pour la nature que l'orientation de l'anisotropie magnétique, ne rendant que plus complexe la rationalisation des caractéristiques de cette anisotropie magnétique.

## Annexes

### Détails calculatoires : Dy[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> et Dy[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>ClLi(THF)<sub>3</sub>

Pour les complexes Dy[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> et Dy[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>ClLi(THF)<sub>3</sub>, les calculs *ab initio* (CASSCF/SI-SO) ont été réalisés avec les versions 7.8 et 8.0 de MOLCAS [15], en utilisant un espace actif contenant uniquement les 9 électrons 4f et les 7 orbitales associées, i.e. CAS(9,7)SCF. Le calcul SA-CASSCF est réalisé pour l'ensemble des 21 états *spin-free* sextets, des 224 états *spin-free* quadruplets et 300 des 490 états *spin-free* doublets. Pour le calcul du couplage spin-orbite (CASSI-SO), les 21 états *spin-free* sextets sont mis en interaction avec seulement 128 des 224 états *spin-free* quadruplets et 107 des états *spin-free* doublets. Aucun calcul CASPT2, pour ajouter les effets de la corrélation dynamique, n'est réalisé pour ce système puisqu'une correspondance satisfaisante est observée avec l'expérience déjà au niveau CASSCF. Les calculs sont réalisés à partir des structures déterminées par diffraction des rayons X. Les charges, moments dipolaires atomiques et moments quadrupolaires atomiques sont déterminées pour l'état fondamental du système par un calcul LoProp [11]. Les atomes sont décrits par des fonctions de base de type ANO-RCC [16, 17, 18]. Les contractions utilisées pour chaque atome sont données dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 – Contractions utilisées pour les fonctions de base ANO-RCC dans les complexes Dy[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> et Dy[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>ClLi(THF)<sub>3</sub>

Type d'atomes	Contraction
Dy	Dy.ano-rcc.Roos.25s22p15d11f4g2h.8s7p4d3f2g1h.
N*	N.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.4s3p2d.
Si	Si.ano-rcc.Roos.17s12p5d4f2g.4s3p1d.
O	O.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p1d.
C	C.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p1d.
Cl*	Cl.ano-rcc.Roos.17s12p5d4f2g.4s3p1d.
Li	Li.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f1g.4s3p1d.
H	H.ano-rcc.Widmark.8s4p3d1f.2s.

\* Atomes contenus dans la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination de l'ion dysprosium(III) (N<sub>3</sub>) pour le complexe Dy[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> et (N<sub>3</sub>)Cl pour le complexe Dy[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>ClLi(THF)<sub>3</sub>.

### Détails calculatoires : Dy(Murex)<sub>3</sub>

Pour le complexe Dy(Murex)<sub>3</sub>, les calculs *ab initio* (CASSCF/SI-SO) ont été réalisés avec les versions 7.8 et 8.0 de MOLCAS [15], en utilisant un espace actif contenant uniquement les 9 électrons 4f et les 7 orbitales associées, i.e. CAS(9,7)SCF. Le calcul SA-CASSCF est réalisé pour l'ensemble des 21 états *spin-free* sextets, des 224 états *spin-free* quadruplets et 300 des 490 états *spin-free* doublets. Pour le calcul du couplage spin-orbite (CASSI-SO), les 21 états *spin-free* sextets sont mis en interaction avec seulement 128 des 224 états *spin-free* quadruplets et 107 des états *spin-free* doublets. Aucun

calcul CASPT2, pour ajouter les effets de la corrélation dynamique, n'est réalisé pour ce système puisqu'une correspondance satisfaisante est observée avec l'expérience déjà au niveau CASSCF. Les calculs sont réalisés à partir de la structure déterminée par diffraction des rayons X. Les charges, moments dipolaires atomiques et moments quadrupolaires atomiques sont déterminées pour l'état fondamental du système par un calcul LoProp [11]. Les atomes sont décrits par des fonctions de base de type ANO-RCC [16, 17, 18]. Les contractions utilisées pour chaque atome sont données dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 – Contractions utilisées pour les fonctions de base ANO-RCC dans le complexe Dy(Murex)<sub>3</sub>

Type d'atomes	Contraction
Dy	Dy.ano-rcc.Roos.25s22p15d11f4g2h.8s7p4d3f2g1h.
O*	O.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.4s3p2d.
N*	N.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.4s3p2d.
O	O.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p1d.
N	N.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p1d.
C	C.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p1d.
H	H.ano-rcc.Widmark.8s4p3d1f.2s.

\* Atomes contenus dans la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination (N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>) autour de l'ion dysprosium(III).

### Détails calculatoires : [DyLz<sub>2</sub>(*o*-vaniline)<sub>2</sub>]· CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Pour les complexes [DyLz<sub>2</sub>(*o*-vaniline)<sub>2</sub>]· CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, les calculs *ab initio* (CASSCF/SI-SO) ont été réalisés avec la version 8.0 de MOLCAS [15], en utilisant un espace actif contenant uniquement les 9 électrons 4f et les 7 orbitales associées, i.e. CAS(9,7)SCF. Le calcul SA-CASSCF est réalisé pour l'ensemble des 21 états *spin-free* sextets, des 224 états *spin-free* quadruplets et 300 des 490 états *spin-free* doublets. Pour le calcul du couplage spin-orbite (CASSI-SO), les 21 états *spin-free* sextets sont mis en interaction avec seulement 128 des 224 états *spin-free* quadruplets et 107 des états *spin-free* doublets. Aucun calcul CASPT2, pour ajouter les effets de la corrélation dynamique, n'est réalisé pour ce système puisqu'une correspondance satisfaisante est observée avec l'expérience déjà au niveau CASSCF. Les calculs sont réalisés à partir des structures déterminées par diffraction des rayons X. L'ion CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> n'est pas inclus explicitement dans le calcul. Les charges, moments dipolaires atomiques et moments quadrupolaires atomiques sont déterminées pour l'état fondamental du système par un calcul LoProp [11]. Les atomes sont décrits par des fonctions de base de type ANO-RCC [16, 17, 18]. Les contractions utilisées pour chaque atome sont données dans le tableau 5.3.

Tableau 5.3 – Contractions utilisées pour les fonctions de base ANO-RCC dans le complexe  $[\text{DyLz}_2(o\text{-vaniline})_2] \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3^-$

Type d'atomes	Contraction
Dy	Dy.ano-rcc.Roos.25s22p15d11f4g2h.8s7p4d3f2g1h.
O*	O.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.4s3p2d.
N*	N.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.4s3p2d.
O	O.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p1d.
N	N.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p1d.
C	C.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p1d.
H	H.ano-rcc.Widmark.8s4p3d1f.2s.

\* Atomes contenus dans la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination ( $\text{N}_4\text{O}_4$ ) autour de l'ion dysprosium(III).

## Bibliographie

- [1] Furet, E., Costuas, K., Rabiller, P., and Maury, O., *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 2180.
- [2] Löble, M. W. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 2506.
- [3] Porcher, P., Dos Santos, M. C., and Malta, O., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999) 397.
- [4] Murugesu, M., *Nature Chem.* **4** (2012) 347.
- [5] Rinehart, J. D. and Long, J. R., *Chem. Sci.* **2** (2011) 2078.
- [6] Baldovi, J. J., Clemente-Juan, J. M., Coronado, E., and Gaita-Ariño, A., *Polyhedron* **66** (2013) 39.
- [7] Baldovi, J. J. et al., *J. Comput. Chem.* **34** (2013) 1961.
- [8] Baldovi, J. J. et al., *Inorg. Chem* **51** (2012) 12565.
- [9] Baldovi, J. J., Borrás-Almenar, J. J., Clemente-Juan, J. M., Coronado, E., and Gaita-Ariño, A., *Dalton Trans.* **41** (2012) 13705.
- [10] Chilton, N. F., Collison, D., McInnes, E. J. L., Winpenny, R. E. P., and Soncini, A., *Nature Commun.* **4** (2013) 2551.
- [11] Gagliardi, L., Lindh, R., and Karlström, G., *J. Chem. Phys.* **121** (2004) 4494.
- [12] Hutchings, M., *Solid State Phys.* **16** (1964) 227.
- [13] Zhang, P. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 4484.
- [14] Jung, J. et al., *Dalton Trans.* **44** (2015) 18270.
- [15] Aquilante, F. et al., *J. Comput. Chem.* **31** (2010) 224.
- [16] Roos, B. O., Lindh, R., Malmqvist, P.-A., Veryazov, V., and Widmark, P.-O., *J. Phys. Chem. A* **108** (2004) 2851.
- [17] Roos, B. O., Lindh, R., Malmqvist, P.-A., Veryazov, V., and Widmark, P.-O., *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 6575.
- [18] Roos, B. O. et al., *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 11431.



# Chapitre 6

## Elucidation de l'influence de la molécule d'eau sur le comportement magnétique du complexe $\{\text{Na}[\text{DyDOTA}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$

### Sommaire

---

<b>6.1</b>	<b>Le complexe <math>\{\text{Na}[\text{DyDOTA}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}</math> et son comportement magnétique .</b>	<b>157</b>
<b>6.2</b>	<b>Influence de la molécule d'eau sur le comportement magnétique du complexe .</b>	<b>159</b>
6.2.1	Confirmation de la dépendance de l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique vis-à-vis de la position de la molécule d'eau . . . . .	159
6.2.2	Compétition entre la position de la molécule d'eau, l'environnement chimique du complexe et la symétrie moléculaire du complexe . . . . .	161
6.2.3	Origine microscopique de l'influence du ligand apical $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	165
<b>6.3</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>167</b>
<b>Annexes</b>	<b>. . . . .</b>	<b>168</b>
	Détails calculatoires : $\{\text{Na}[\text{DyDOTA}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ . . . . .	168
<b>Bibliographie</b>	<b>. . . . .</b>	<b>170</b>

---



## 6.1 Le complexe $\{\text{Na}[\text{DyDOTA}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ et son comportement magnétique

Le complexe  $\{\text{Na}[\text{DyDOTA}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$  [1, 2, 3], noté **(9)** dans la suite, est un complexe monométallique, où l'ion dysprosium(III) est encapsulé dans un ligand  $\text{DOTA}^{4-}$ , qui correspond à l'anion quadrivalent de l'acide 1,4,7,10-tetraazacyclododecane N,N',N'',N'''-tétraacétique, et coiffé, en position apicale, d'une molécule d'eau (Fig. 6.1). L'ion dysprosium(III) se trouve donc dans un environnement  $\text{N}_4\text{O}_5$  en forme d'antiprisme à base carrée coiffée (par la molécule d'eau en position apicale). Les 4 atomes d'azote ainsi que 4 des 5 atomes d'oxygène proviennent du ligand  $\text{DOTA}^{4-}$ , et le 5<sup>ème</sup> atome d'oxygène, de la molécule d'eau. Dans le cristal, de symétrie  $\text{P}\bar{1}$ , la charge négative du complexe est compensée par la présence d'un ion sodium  $\text{Na}^+$ . Ces derniers servent également de ponts entre les unités moléculaires, en se coordinant aux atomes d'oxygène des groupements carboxylates des molécules voisines. La plus petite distance Dy-Dy est de 7.37 Å suggérant que ces unités sont bien indépendantes les unes des autres du point de vue magnétique.

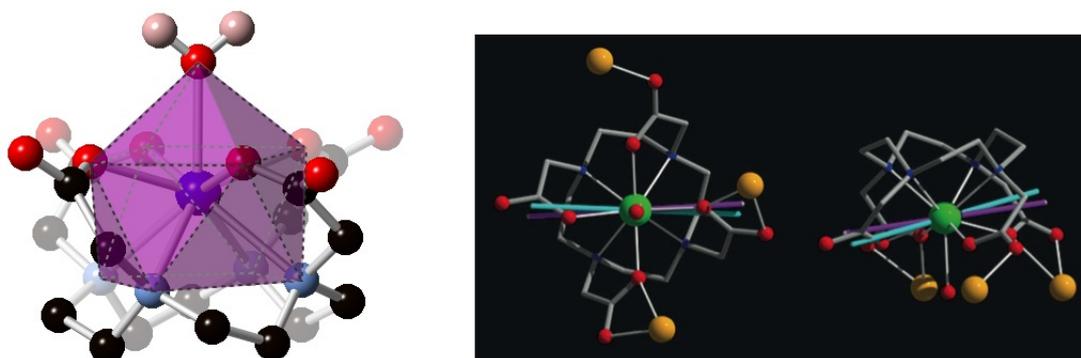


FIGURE 6.1 – A gauche : représentation de la structure chimique du complexe **(9)**, avec le polyèdre de coordination en violet. Les sphères noires correspondent aux atomes de carbone, les sphères bleues claires, aux atomes d'azote, les sphères rouges, aux atomes d'oxygène et la sphère bleue foncée, à l'atome de dysprosium. Les atomes d'hydrogène (rose pâle) autres que ceux de la molécule d'eau sont omis par soucis de clarté. A droite : représentation de l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique dans le complexe **(9)**. L'axe violet correspond à l'axe déterminé expérimentalement et l'axe bleu, à celui calculé. Représentation tirée de la référence [2]. Le code couleur est identique, à l'exception de l'atome de dysprosium est représenté en vert, et les atomes de sodium en jaune.

Les complexes de lanthanide formés à partir de ligands de type  $\text{DOTA}^{4-}$  ont été et sont toujours très étudiés en tant qu'agents de contraste dans le domaine de l'imagerie médicale [4], mais aussi pour leur propriété de luminescence [2]. Ce n'est qu'en 2011, avec le travail de Sessoli *et al.* que de tels complexes sont étudiés pour leur propriétés magnétiques[1]. En particulier, le complexe de dysprosium(III) **(9)** possède une relaxation lente de son moment magnétique, qu'il est possible de moduler en appliquant un champ magnétique externe. Le complexe **(9)** est également le premier pour lequel l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique associé à l'état fondamental du complexe a pu être déterminée expérimentalement, en mesurant sur monocristal la dépendance angulaire de la susceptibilité magnétique du complexe à basse température. L'orientation déterminée par l'approche *ab initio* [2, 3] est trouvée en très bon accord avec celle déterminée expérimentalement. Dans les

deux cas, l'anisotropie magnétique est trouvée fortement axiale avec des valeurs de  $g_z$  (17 pour l'expérience et 18.6 pour le calcul) très proches de 20.

Dans le cadre de leur étude *ab initio* (CASSCF/SI-SO), Sessoli *et al.* mettent également en évidence une dépendance de l'orientation de cet axe d'anisotropie magnétique avec l'orientation de la molécule d'eau apicale [2]. Cette dépendance est unique en son genre et offre des perspectives nouvelles aussi bien en terme d'imagerie médicale, avec la possibilité de créer de nouvelles séquences d'impulsion pour la résonance nucléaire, qu'en terme de technologies de stockage, avec la possibilité de stocker de l'information sur 4 bits : 1 bit pour chaque orientation de l'axe, puis 1 bit par sens du moment magnétique, *up* ou *down*.

Pour leur part, Chilton *et al.* [5] trouvent que l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique du complexe (9) ne dépend pas de l'orientation de la molécule d'eau, aussi bien en utilisant l'approche *ab initio* CASSCF/SI-SO comme l'avaient fait Sessoli *et al.*, qu'en utilisant le programme MAGELLAN basé uniquement sur des considérations électrostatiques (voir le chapitre précédent) :

“We have rotated the apical water molecule in the *ab initio* calculations and found no dependence on the orientation of the ground state anisotropy axis to the perturbation, contrary to ref. 14 [i.e. Sessoli *et al.* [2]]”.

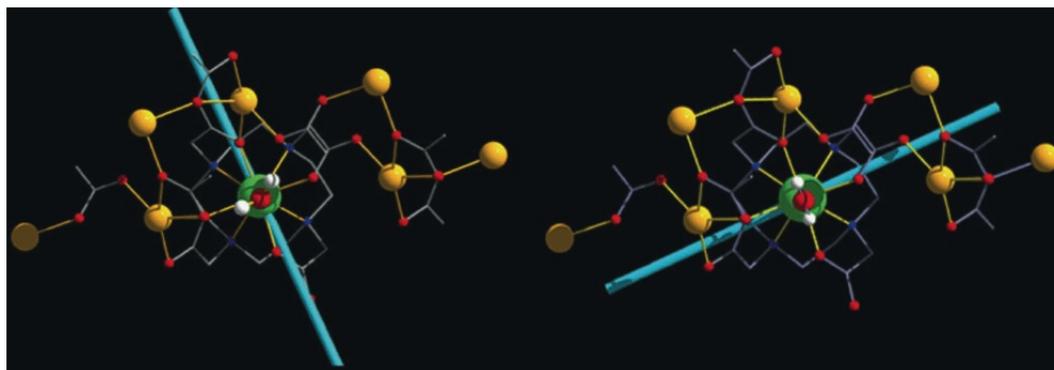


FIGURE 6.2 – Représentation de l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique calculé par Sessoli *et al.* pour le complexe (9) en fonction de l'orientation de la molécule d'eau. La figure de gauche correspond à la situation où l'axe calculé est en accord avec l'axe déterminé expérimentalement. La figure de gauche correspond au modèle A de Sessoli *et al.*, et la figure de droite, à leur modèle A'. Les modèles A et A' diffèrent par l'orientation de la molécule d'eau. Représentation tirée de la référence [2] Le code couleur est le même que sur la figure (6.1).

Sur la base de ces résultats divergents, on se propose d'étudier l'influence de la position de la molécule d'eau sur l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique du complexe (9). Notre étude est en partie motivée par les récents travaux de Parker *et al.* [6], qui, au vu des spectres de RMN  $^1\text{H}$  qu'ils obtiennent, suggèrent eux aussi une dépendance de l'orientation de l'axe d'anisotropie avec la position de la molécule d'eau. Notre étude est divisée en deux parties. Tout d'abord, pour des modèles structuraux semblables à ceux utilisés par Sessoli *et al.* et Chilton *et al.*, on cherche à voir si l'approche *ab initio* CASSCF/SI-SO (voir l'annexe p. 168 pour les détails calculatoires) telle que nous l'avons utilisée jusqu'à présent reproduit plutôt les résultats de Sessoli *et al.* ou de Chilton *et al.*. Dans le cadre de cette étude on s'est intéressé à la comparaison avec les propriétés magnétiques

précédemment publiées, telles que les courbes de susceptibilité magnétique et d'aimantation, mais aussi à la nature des fonctions d'onde, à l'éclatement énergétique du multiplet  ${}^6\text{H}_{15/2}$ , au tenseur d'anisotropie magnétique ainsi qu'à l'orientation de l'axe principale associé. Toutefois, on ne discute en détail que l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique, les valeurs principales du tenseur associé et la différence d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excité du multiplet  ${}^6\text{H}_{15/2}$ .

Comme nos résultats reproduisent les résultats de Sessoli *et al.*, on cherche dans un second temps à rationaliser le changement d'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique en déterminant les raisons physiques et/ou chimiques qui font que l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique est modifiée par l'orientation de la molécule d'eau.

## 6.2 Influence de la position de la molécule d'eau sur le comportement magnétique du complexe $\{\text{Na}[\text{DyDOTA}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$

### 6.2.1 Confirmation de la dépendance de l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique vis-à-vis de la position de la molécule d'eau

Dans un premier temps, comme Sessoli *et al.* on considère deux modèles structuraux, (i) et (ii), identiques aux modèles A et A' de Sessoli *et al.* (Fig. 6.2), avec deux positions différentes pour la molécule d'eau, à  $90^\circ$  l'une de l'autre (Fig. 6.3). Ces orientations sont choisies de façon à ce que les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau s'orientent dans l'une et l'autre directions données par les atomes d'oxygène du ligand  $\text{DOTA}^{4-}$  coordonné à l'ion dysprosium(III). On tient également compte d'une partie de l'environnement chimique du complexe, avec les ions sodium et les groupements carboxylates des molécules voisines auxquels ils sont coordonnés. Pour ces deux modèles, la molécule d'eau est dans un premier temps placée exactement perpendiculaire au plan formé par les 4 atomes d'azote du ligand  $\text{DOTA}^{4-}$ .

Tout comme Sessoli *et al.*, on constate une rotation de  $90^\circ$  de l'axe d'anisotropie magnétique du complexe (9) dans le plan du ligand  $\text{DOTA}^{4-}$  avec la rotation de la molécule d'eau autour du pseudo-axe 4 du polyèdre de coordination (Fig. 6.3). Les directions que nous obtenons pour ces axes d'anisotropie magnétique (Fig. 6.3) sont d'ailleurs en bon accord avec celles obtenues par Sessoli *et al.* pour leurs modèles A et A' (Fig. 6.2). Egalement, les valeurs principales du tenseur d'anisotropie associé à chacun des modèles, (i) et (ii), sont en bon accord avec celles obtenues par Sessoli *et al.*, pour les modèles A et A', respectivement (Tab. 6.1). En particulier, tout comme l'axialité de l'anisotropie magnétique du modèle A est plus importante que celle du modèle A', l'axialité de l'anisotropie magnétique du modèle (i) est plus importante que celle du modèle (ii), avec une valeur de  $g_z$  plus proche 20 (Tab. 6.1). Enfin, les écarts énergétiques entre l'état fondamental et le premier état excité sont en accord à la fois avec l'expérience et avec le travail de Sessoli *et al.* (Tab. 6.1). En effet, pour le modèle (i), pour lequel l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique est en accord avec l'axe déterminé expérimentalement, la différence d'énergie ( $60 \text{ cm}^{-1}$ ) est très proche de celle déterminée expérimentalement ( $53(8) \text{ cm}^{-1}$ ), mais également de celle obtenue par Sessoli *et al.* pour leur modèle A ( $64 \text{ cm}^{-1}$ ). Pour le modèle (ii), la différence d'énergie ( $21 \text{ cm}^{-1}$ ) est cette fois en accord avec celle obtenue par Sessoli *et al.* pour leur modèle A' ( $13 \text{ cm}^{-1}$ ). Les légères différences observées entre nos

résultats et ceux de Sessoli *et al.* (Tab. 6.1) peuvent s'expliquer par le fait que dans leur cas, les effets de la corrélation dynamique sont inclus par un calcul de type CASSCF/PT2/SI-SO, tandis que dans notre cas, on se contente d'un calcul de type CASSCF/SI-SO. Egalement, le nombre d'états *spin-free* utilisés pour le calcul du couplage spin-orbite n'est pas le même dans les deux cas. Dans notre cas, le calcul du couplage spin-orbite est réalisé pour 21 états sextets, 128 états quadruplets et 107 états doublets. Dans l'étude de Sessoli *et al.*, seuls 11 états sextets sont utilisés.

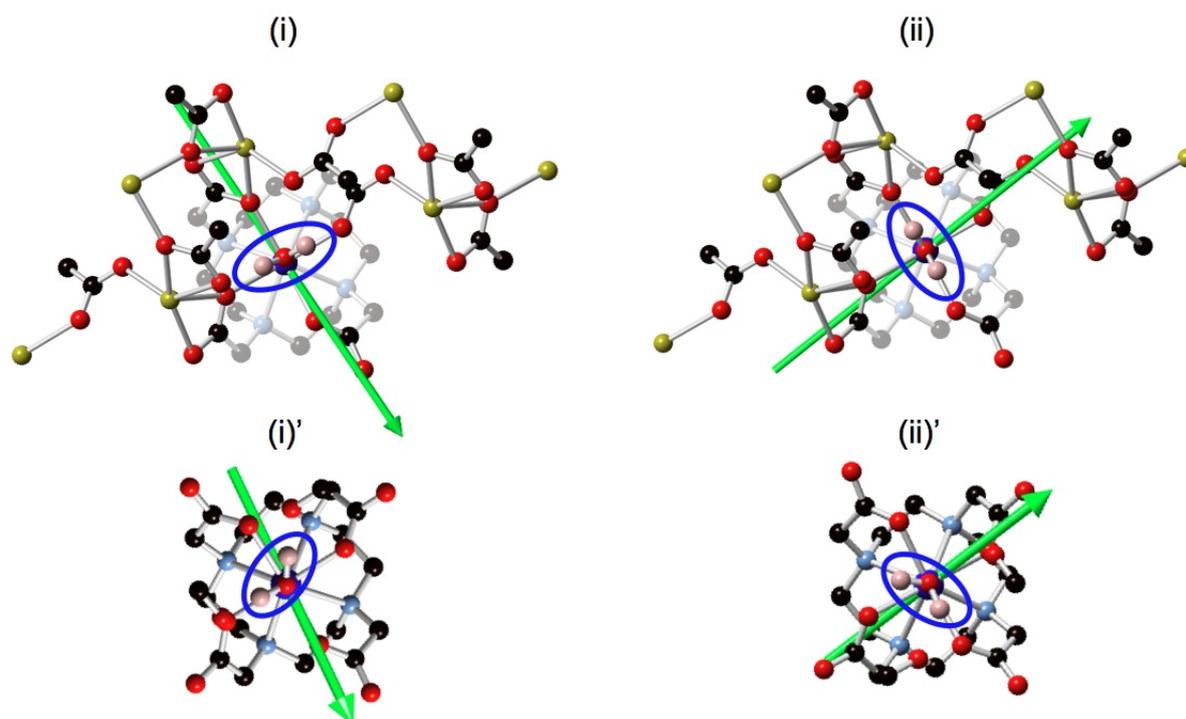


FIGURE 6.3 – Représentation des modèles structuraux (i) et (ii), qui se différencient par l'orientation de la molécule d'eau (cerclée de bleu). Pour le modèle (i)' la position des atomes d'hydrogène de la molécule d'eau est optimisée en incluant explicitement les groupements carboxylate des deux molécules voisines dans le modèle structural. Dans le modèle (ii)', la molécule d'eau subit une rotation de 90° autour de l'axe Dy-O<sub>H<sub>2</sub>O</sub> par rapport au modèle (i)'. Pour tous ces modèles, l'axe vert correspond à l'axe d'anisotropie magnétique calculé.

Finalement, notre étude a plutôt tendance à confirmer les résultats obtenus par Sessoli *et al.* plutôt que proposés par Chilton *et al.*. A ce stade, la seule "critique" que l'on pourrait faire à l'étude de Sessoli *et al.* ou de Chilton *et al.*, vient du fait qu'ils ont choisi une position arbitraire pour les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau en position apicale. La position de ces atomes est certes cohérente avec une molécule d'eau, mais son orientation à la surface du ligand DOTA<sup>4-</sup> est prise au hasard. Pour pallier ce problème, la position des atomes d'hydrogène de la molécule d'eau en position apicale du complexe (9) est optimisée (voir l'annexe p. 168 pour les détails calculatoires), conduisant aux modèles (i)' et (ii)' (Fig. 6.3). Pour ces modèles, seuls les groupements carboxylates des deux molécules voisines les plus proches sont conservés dans l'environnement du complexe (9). Après optimisation, les atomes d'hydrogène du ligand H<sub>2</sub>O ont tendance à s'orienter dans la direction des atomes d'oxygène des groupements carboxylates des molécules voisines, de façon à faire apparaître un angle dièdre d'environ 30° entre le plan de la molécule d'eau et l'axe Dy-O<sub>H<sub>2</sub>O</sub>. Cette optimisation

ne change cependant rien à nos conclusions précédentes, puisque l'orientation des axes d'anisotropie magnétique obtenue par le calcul pour les modèles (i)' et (ii)' est en parfait accord avec celle obtenue pour les modèles (i) et (ii) (Fig. 6.3). Concernant l'axialité de l'anisotropie, on constate par contre une inversion des tendances, avec le modèle (ii)' qui conduit à une axialité plus marquée que le modèle (i)'. Cependant, dans les deux cas, l'axialité de l'anisotropie reste relativement élevée, en accord avec les résultats de Sessoli *et al.* et l'expérience (Tab. 6.1).

Tableau 6.1 – Différence d'énergie entre l'état fondamental et le premier niveau excité ( $\Delta E$  / en  $\text{cm}^{-1}$ ) du multiplet  ${}^6\text{H}_{15/2}$  de l'ion dysprosium(III) et valeurs des trois composantes principales du tenseur d'anisotropie magnétique, obtenues expérimentalement et calculées pour les modèles (i), (ii), (i)' et (ii)'. Les résultats obtenus par Sessoli *et al.* pour leurs modèles A et A' [2], respectivement les analogues des modèles (i) et (ii), sont donnés également.

	exp.	(i)	(ii)	A	A'	(i)'	(ii)'
$g_X$	3.4	0.1	0.4	0.2	0.4	1.0	0.3
$g_Y$	4.8	0.1	1.4	0.9	1.5	5.8	0.8
$g_Z$	17.0	19.6	18.5	18.6	18.3	14.5	19.0
$\Delta E$	$53(8)^2$	60	21	64	13	15	39

<sup>1</sup> Pour les détails calculatoires, voir l'annexe p. 168.

<sup>2</sup> Cette donnée est extraite du spectre d'émission du complexe (9).

## 6.2.2 Compétition entre la position de la molécule d'eau, l'environnement chimique du complexe et la symétrie moléculaire du complexe

Maintenant que la rotation de l'axe d'anisotropie magnétique avec la rotation de la molécule d'eau autour de l'axe Dy- $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  est établie, on cherche à comprendre les raisons de cette rotation, et plus précisément, à savoir si la molécule d'eau en est la seule maîtresse ou si l'environnement du complexe et/ou la symétrie moléculaire du complexe jouent également un rôle.

Pour ce faire, 4 nouveaux modèles structuraux sont considérés en plus des modèles (i) et (ii) (Fig. 6.4). Le modèle (iii) correspond au modèle (i) [ou (ii)] sans sa molécule d'eau en position apicale de l'ion dysprosium(III). Les modèles (iv), (v) et (vi) correspondent quant à eux à des analogues des modèles (i), (ii) et (iii) pour lesquels ce qu'on considère être l'environnement chimique proche du complexe (i.e. groupements carboxylates des molécules voisines et atomes de sodium) est éliminé (Fig. 6.4). Pour les modèles (i), (ii), (iv) et (v), la molécule d'eau est conservée perpendiculaire au plan du ligand DOTA<sup>4-</sup>. <sup>a</sup> Les résultats de l'étude *ab initio* pour ces 6 structures modèles sont résumés dans la figure (6.4) et dans le tableau (6.2).

Pour chacun des 6 modèles, il apparaît que l'état fondamental possède toujours une anisotropie magnétique fortement axiale, avec une valeur de  $g_Z$  relativement proche de 20, et systématiquement

a. Si l'on souhaite rester dans le cadre d'une analyse simple et efficace, il est indispensable de travailler avec des modèles structuraux simples, c'est-à-dire, dans le cas présent, de faire abstraction des résultats de l'optimisation de structure, qui tend à incliner la molécule d'eau par rapport à l'axe Dy- $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ .

plus grande que les valeurs de  $g_X$  et  $g_Y$  (Tab. 6.2). Concernant l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique associé, que l'environnement chimique du complexe soit inclus [modèles (i) et (ii)] ou pas [modèles (iv) et (v)] dans la description (Fig. 6.4), on constate que, comme précédemment (Fig. 6.3), la rotation de la molécule d'eau d'un angle de  $90^\circ$  autour de l'axe Dy-O<sub>H<sub>2</sub>O</sub> est invariablement suivie d'une rotation de cet axe d'anisotropie magnétique.

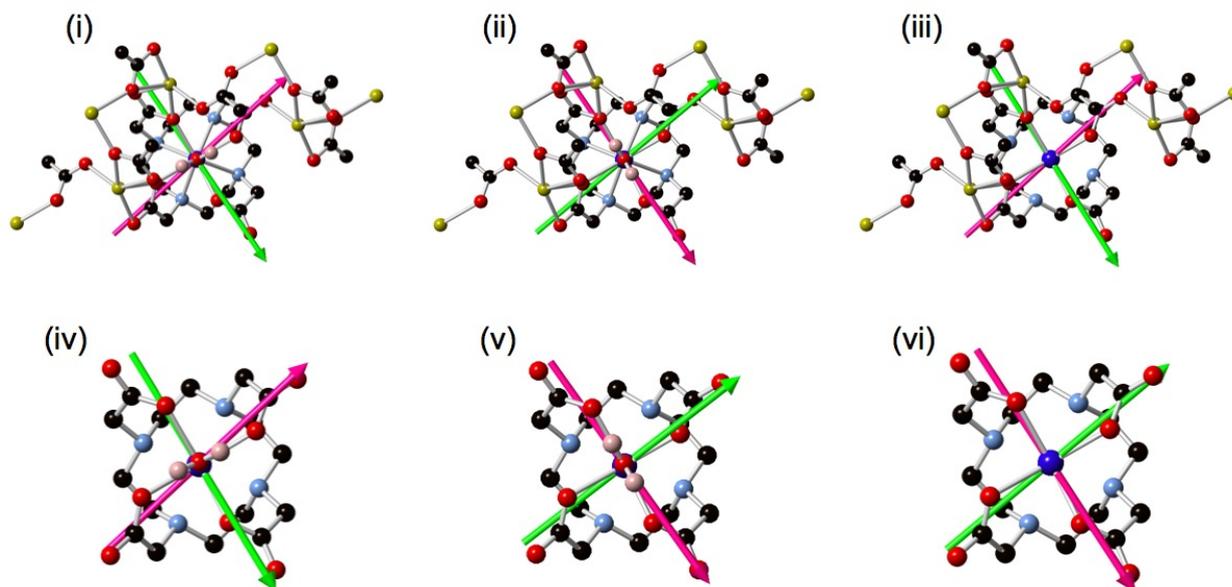


FIGURE 6.4 – Représentation des modèles structuraux (i), (ii), (iii), (iv), (v) et (vi) associés au complexe (9). Pour tous ces modèles, l'axe vert correspond à l'axe d'anisotropie magnétique de l'état fondamental, et l'axe rose, à l'axe d'anisotropie magnétique du premier état excité.

Tableau 6.2 – Différence d'énergie entre l'état fondamental et le premier niveau excité du multiplet  ${}^6H_{15/2}$  de l'ion dysprosium(III) ( $\Delta E$  / en  $\text{cm}^{-1}$ ) et valeurs des trois composantes principales du tenseur d'anisotropie magnétique associé pour chacun des 6 modèles considérés à l'état fondamental mais aussi au premier niveau excité.

		(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	(vi)
$\Delta E$		60	21	25	26	57	29
état fondamental	$g_X$	0.1	0.4	0.5	0.6	0.2	0.6
	$g_Y$	0.1	1.4	2.5	2.2	0.4	2.4
	$g_Z$	19.6	18.5	17.7	17.9	19.4	17.7
1 <sup>e</sup> état excité	$g_X$	0.8	0.5	1.1	1.0	0.7	1.2
	$g_Y$	0.9	1.0	1.4	1.3	1.0	1.2
	$g_Z$	18.4	17.7	16.4	16.6	18.4	16.6

En comparant cette fois les modèles [(i) et (iv)] et [(ii) et (v)] (Fig. 6.4), on constate que pour une même orientation de la molécule d'eau, l'axe d'anisotropie magnétique de l'état fondamental s'oriente dans la même direction. L'environnement chimique du complexe (i.e. les ions sodium et les

groupements carboxylates des molécules voisines) ne semble donc pas affecter en soi l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique de l'état fondamental. Cependant, pour les modèles (iii) et (vi), dépourvus de molécules d'eau, (Fig. 6.4), l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique de l'état fondamental n'est pas conservée d'un modèle à l'autre, suggérant cette fois que l'environnement chimique du complexe joue également un rôle dans la détermination de l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique du complexe (9). Pour les modèles (iii) et (vi), le changement d'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique peut être rationalisé par la cartographie du potentiel électrostatique généré par les ligands qui entourent l'ion dysprosium(III) et par l'environnement chimique du complexe, dans le cas du modèle (iii) (Fig. 6.5).

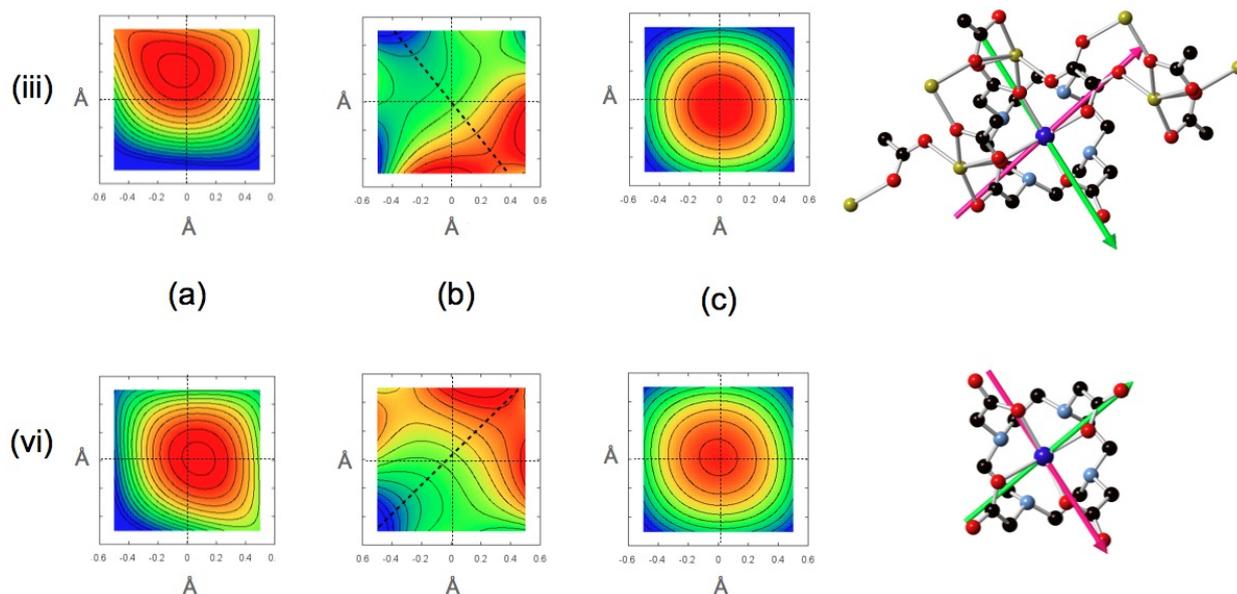


FIGURE 6.5 – Représentation des cartes de potentiel obtenues pour les modèles (iii) et (vi), en ne tenant compte (a) que des charges atomiques, (b) que des moments dipolaires atomiques et (c) que des moments quadrupolaires atomiques [7]. Sur les cartes (a) et (c), les zones bleues correspondent à des potentiels plus négatifs que les zones rouges et inversement pour la carte (b). L'échelle de couleur est volontairement omise car on ne s'intéresse qu'à la forme du potentiel et non à l'intensité du potentiel. Ces cartes représentent le potentiel dans le plan parallèle au ligand  $\text{DOTA}^{4-}$  contenant l'ion dysprosium(III), sur une surface de  $1 \text{ \AA} \times 1 \text{ \AA}$ , et sont centrées sur la position de l'ion dysprosium(III). La structure des modèles (iii) et (vi) est représentée à gauche dans la position pour laquelle le potentiel a été cartographié. L'orientation de la molécule est la même dans les deux modèles. L'axe d'anisotropie magnétique associé à l'état fondamental, déjà représentée sur la figure (6.4), est représenté en vert. L'axe d'anisotropie magnétique du premier état excité est représenté en rose. Les axes pointillés noirs sur les cartes (b) symbolisent le gradient de potentiel auquel se superpose l'axe d'anisotropie magnétique de l'état fondamental.

Sur les cartes ainsi obtenues (Fig. 6.5), on constate, tout d'abord, que la forme du potentiel généré par les charges ponctuelles et les moments quadrupolaires atomiques est relativement sphérique. Ces contributions ne semblent donc pas être à l'origine du changement d'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique. Dans les cartes provenant de la contribution des moments dipolaires atomiques, une structure plus complexe est observée. Plus précisément, ces cartes ne sont pas de symétrie sphérique

mais possèdent plutôt un gradient linéaire qui se corrèle bien avec la direction de l'axe d'anisotropie magnétique de l'état fondamental (Fig. 6.4 et 6.5). En particulier, on constate que la carte obtenue pour le modèle (iii) est identique à celle obtenue pour le modèle (vi), à une rotation de  $90^\circ$  près, expliquant finalement la rotation de l'axe d'anisotropie magnétique observée entre ces deux modèles. En d'autres termes, le fait de tenir compte de l'environnement chimique du complexe entraîne des changements dans la forme du potentiel électrostatique, eux-même responsables du changement d'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique du complexe (9).

Une hypothèse possible est donc que l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique de l'état fondamental du complexe (9) dépende à la fois de l'orientation de la molécule d'eau et de l'environnement chimique du complexe, mais que l'effet de la molécule d'eau prenne le pas sur celui de l'environnement chimique du complexe. De cette façon, il est possible d'expliquer que l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique de l'état fondamental du complexe (9) est conservée entre les modèles [(i) et (iv)] et [(ii) et (v)], mais pas entre les modèles [(iii) et (vi)]. Pour confirmer cette hypothèse, le potentiel électrostatique est également cartographié pour les modèles [(i) et (iv)] et [(ii) et (v)]. Cependant, la perturbation apportée par la molécule d'eau complique considérablement la forme du potentiel électrostatique généré autour de l'ion dysprosium(III). De ce fait, il n'est donc pas possible, à partir de ces cartes, de tirer de conclusion définitive sur la force relative des effets de la molécule d'eau et de l'environnement chimique du complexe.

De façon intéressante, pour les différents modèles considérés (i-vi), on constate que l'anisotropie magnétique du premier état excité est elle aussi fortement axiale, avec une valeur de  $g_Z$  proche de 20, et systématiquement plus grande que les valeurs de  $g_X$  et  $g_Y$  (Tab. 6.2). Energétiquement parlant, ce premier état excité est toujours très proche de l'état fondamental, avec des barrières allant de moins de  $20\text{ cm}^{-1}$  à  $60\text{ cm}^{-1}$  (Tab. 6.2). On constate également que l'axe d'anisotropie magnétique associé à ce premier état excité s'oriente systématiquement à  $90^\circ$  de l'axe d'anisotropie magnétique de l'état fondamental (Fig. 6.4). A ce stade, il ne semble donc y avoir que deux orientations possibles pour l'axe d'anisotropie magnétique du complexe (9), de sorte que celle qui n'est pas associée pas à l'état fondamental l'est forcément au premier niveau excité.

Cependant, pour les deux orientations de la molécule d'eau choisies pour les modèles [(i) et (iv)] et [(ii) et (v)], il apparaît que l'axe d'anisotropie magnétique de l'état fondamental du complexe (9) est toujours orienté perpendiculairement au plan de cette même molécule d'eau (Fig. 6.4). On peut donc se demander s'il n'existe vraiment que deux orientations possibles pour cet axe, ou si, au contraire, sa direction n'est pas plutôt gouvernée par l'orientation de la molécule d'eau (i.e. toujours perpendiculaire à cette dernière), rendant infini le nombre de directions possibles pour l'axe d'anisotropie magnétique.

Pour tenter de répondre à cette question, de nouvelles orientations de la molécule d'eau sont considérées. En prenant comme référence le modèle (iv), pour lequel l'environnement chimique du complexe est négligé (i.e. les ions sodium  $\text{Na}^+$  et les groupements carboxylates de molécules voisines), la molécule d'eau est tournée autour de l'axe  $\text{Dy-O}_{\text{H}_2\text{O}}$  de  $30^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $90^\circ$  (ce qui correspond en fait au modèle (v)),  $120^\circ$  et  $150^\circ$ . Pour toutes ces orientations, on s'intéresse en particulier à l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique de l'état fondamental, ainsi qu'à la valeur  $g_Z$  du tenseur d'anisotropie magnétique (Fig. 6.6).

Tout d'abord, on constate que la valeur de  $g_Z$  est proche de 20 pour toutes les orientations envi-

sagées de la molécule d'eau, sauf pour la rotation de  $150^\circ$ , où l'anisotropie magnétique s'avère être planaire. En se restreignant aux cas où l'anisotropie magnétique est bien axiale, on constate qu'il n'existe bien que deux directions possibles pour l'axe associé, à  $90^\circ$  l'une de l'autre (Fig. 6.6), et en accord avec les orientations déterminées précédemment (Fig. 6.4). La transition entre ces deux orientations semble pouvoir se faire de deux façon différentes : soit de façon relativement abrupte, tel que c'est le cas entre les rotations à  $30^\circ$  et  $60^\circ$  ; soit de façon plus douce, en passant par une situation d'anisotropie planaire, tel que c'est le cas pour la rotation de  $150^\circ$ .

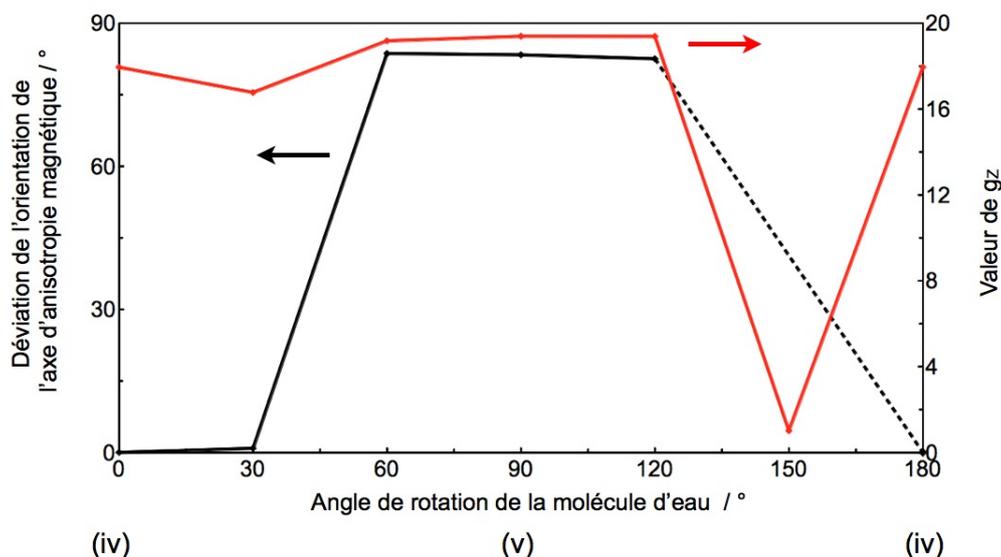


FIGURE 6.6 – Evolution de l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique (en noir) par rapport à l'orientation déterminée pour le modèle (iv) et de la valeur de la composante  $g_Z$  (en rouge) pour l'état fondamental du système, en fonction de l'angle de rotation de la molécule d'eau autour de l'axe  $Dy-O_{H_2O}$ . La ligne pointillée symbolise le fait que, pour un angle de  $150^\circ$ , l'anisotropie n'est pas axiale mais planaire. On ne peut donc pas parler d'angle de déviation à proprement parler.

Clairement, il semble que l'influence de la symétrie moléculaire du complexe est déterminante pour l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique de l'état fondamental, puisque peu importe la position de la molécule d'eau, il n'existe que deux directions privilégiées pour l'axe d'anisotropie magnétique, à  $90^\circ$  l'une de l'autre (Fig. 6.4 et 6.6). Le fait de n'observer que deux orientations privilégiées semble directement lié à la symétrie moléculaire d'ordre 4 du complexe (9). L'hypothèse selon laquelle la symétrie moléculaire du complexe (9) stabilise intrinsèquement deux orientations possibles pour l'axe d'anisotropie magnétique de l'état fondamental est en quelque sorte confirmée. Au final, la symétrie moléculaire du complexe, la molécule d'eau et l'environnement chimique du complexe jouent un rôle dans l'orientation prise par l'axe d'anisotropie magnétique. Les effets de la symétrie moléculaire du complexe et de la molécule d'eau semblent cependant plus importants que celui de l'environnement chimique du complexe.

### 6.2.3 Origine microscopique de l'influence du ligand apical $H_2O$

Dans l'étude précédente nous avons pu établir que l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique du complexe (9) est intimement liée à l'orientation de la molécule d'eau en position apicale de l'ion

dysprosium(III), mais également, à la symétrie moléculaire du complexe. Cette symétrie permet en effet de stabiliser deux orientations distinctes pour l'axe d'anisotropie magnétique, qui est finalement 'envoyé' dans l'une ou dans l'autre direction en fonction de la position de la molécule d'eau.

Dans ce contexte, sachant que le type et l'orientation de l'anisotropie magnétique des complexes de lanthanide est principalement gouvernée par les interactions électrostatiques de la densité 4f de ces ions avec leur environnement proche (i.e. les ligands de l'ion lanthanide trivalent), on cherche à déterminer ce qui, dans la molécule d'eau, contribue à stabiliser une orientation plus qu'une autre pour l'axe d'anisotropie magnétique du complexe (9). Pour ce faire, on décompose les différentes contributions électrostatiques de la molécule d'eau. Plus précisément, pour les modèles (iv) et (v), les atomes qui constituent la molécule d'eau sont remplacés (a) par leur charge, (b) par leur moment dipolaire électrique et (c) par leur moment quadrupolaire électrique. L'orientation des axes d'anisotropie magnétique de l'état fondamental déterminés pour chacun de ces modèles est représentée sur la figure (6.7).

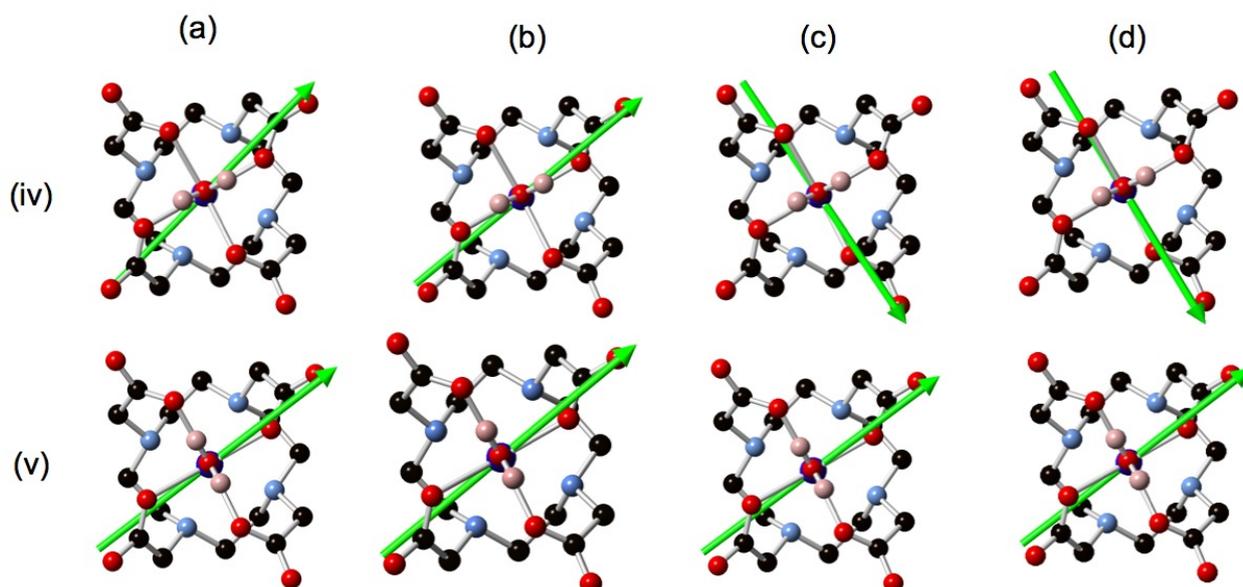


FIGURE 6.7 – Orientation de l'axe d'anisotropie magnétique de l'état fondamental pour les modèles (iv) et (v) lorsque les atomes de la molécule d'eau apicale sont remplacés par (a) leur charge, (b) leur moment dipolaire et (c) leur moment quadrupolaire. Le cas (d) correspond à l'orientation obtenue lorsque les atomes sont bien décrits par des fonctions de base.

Pour les deux modèles, (iv) et (v), on constate que tant que les atomes de la molécule d'eau ne sont remplacés que par leur charge ou leur moment dipolaire électrique, l'orientation de l'axe d'anisotropie magnétique reste inchangée. Plus précisément, elle est identique à celle obtenue pour le modèle (vi), où la molécule d'eau est négligée (Fig. 6.4). Ceci suggère que ni les charges ni les moments dipolaires électriques portés par les atomes de cette molécule ne sont responsables de la rotation de l'axe d'anisotropie. Ce n'est finalement qu'en tenant compte des moments quadrupolaires des atomes qu'il est possible, pour le modèle (iv), de retrouver l'orientation de l'axe qui avait été déterminée en utilisant des fonctions de base pour décrire les atomes de la molécule d'eau. Ceci suggère un rôle déterminant de ces moments quadrupolaires. Plus précisément encore, en séparant la contribution des atomes d'hydrogène de celle de l'atome d'oxygène, on se rend compte que c'est le moment quadru-

polaire de l'atome d'oxygène qui, à lui tout seul, permet la rotation de l'axe d'anisotropie magnétique du complexe (9) d'une orientation privilégiée vers une autre.

Du point de vue physico-chimique, le moment quadrupolaire d'un atome traduit en quelque sorte la distribution spatiale de sa charge. Dans le cas particulier d'un atome d'oxygène, ce moment caractérise notamment la présence de doublets non liants. En d'autres termes, pour le complexe (9), il est fort probable que la rotation de l'axe d'anisotropie induite par la rotation de la molécule d'eau autour de l'axe Dy-O<sub>H<sub>2</sub>O</sub> soit en fait guidée par les doublets non liants de l'atome d'oxygène de cette molécule d'eau.

## 6.3 Conclusion

Dans cette étude, grâce à l'approche *ab initio*, nous avons pu démontrer que l'axe d'anisotropie magnétique de l'état fondamental du complexe (9) dépend bien de l'orientation de la molécule d'eau en position apicale de l'ion dysprosium(III).

En particulier, nous avons pu rationaliser le rôle joué par la symétrie moléculaire du complexe, son environnement chimique ainsi que l'orientation de la molécule d'eau. Plus précisément, la symétrie moléculaire du complexe semble privilégier deux orientations possibles pour l'axe d'anisotropie magnétique, tandis que, conjointement, la molécule d'eau et/ou l'environnement chimique du complexe déterminent laquelle de ces orientations est adoptée. Pour ce qui est de la molécule d'eau, nous avons notamment pu relier l'origine de son influence à ses doublets non liants.

L'étude présentée ici est cependant loin d'être complète. Notamment, de la même façon que pour le complexe (4) du chapitre 4 de cette première partie, il est indispensable d'explorer davantage la surface de potentiel associée à la molécule d'eau. En particulier, l'inclinaison de la molécule d'eau par rapport à l'axe Dy-O<sub>H<sub>2</sub>O</sub> devrait être intégrée. Ce travail est actuellement en cours, en collaboration avec le prof. R. Sessoli et Dr. F. Totti (Florence). La vibration des liaisons O-H dans la molécule d'eau pourrait elle aussi être considérée.

## Annexes

### Détails calculatoires : {Na[DyDOTA(H<sub>2</sub>O)]·4H<sub>2</sub>O}

Pour le complexe {Na[DyDOTA(H<sub>2</sub>O)]·4H<sub>2</sub>O}, les calculs *ab initio* (CASSCF/SI-SO) ont été réalisés avec les versions 7.8 et 8.0 de MOLCAS [8], en utilisant un espace actif contenant uniquement les 9 électrons 4f et les 7 orbitales associées, i.e. CAS(9,7)SCF. Le calcul SA-CASSCF est réalisé pour l'ensemble des 21 états *spin-free* sextets, des 224 états *spin-free* quadruplets et 300 des 490 états *spin-free* doublets. Pour le calcul du couplage spin-orbite (CASSI-SO), les 21 états *spin-free* sextets sont mis en interaction avec seulement 128 des 224 états *spin-free* quadruplets et 107 des états *spin-free* doublets. Aucun calcul CASPT2, pour ajouter les effets de la corrélation dynamique, n'est réalisé pour ce système puisqu'une correspondance satisfaisante est observée avec l'expérience déjà au niveau CASSCF.

Les atomes sont décrits par des fonctions de base de type ANO-RCC [9, 10, 11]. Les contractions utilisées pour chaque atome sont données dans le tableau (6.3).

Tableau 6.3 – Contractions utilisées pour les fonctions de base ANO-RCC dans le complexe {Na[DyDOTA(H<sub>2</sub>O)]·4H<sub>2</sub>O}.

Type d'atomes	Contraction
Dy	Dy.ano-rcc.Roos.25s22p15d11f4g2h.8s7p4d3f2g1h.
O*	O.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.4s3p2d.
N*	N.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.4s3p2d.
O**	O.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p1d.
C**	C.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p1d.
Na	Na.ano-rcc.Roos.17s12p5d4f2g.4s3p.
O	O.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
N	N.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
C	C.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
H	H.ano-rcc.Widmark.8s4p3d1f.2s.
H***	H.ano-rcc.Widmark.8s4p3d1f.3s2p1d.

\* Atomes contenus dans la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination (N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>) autour de l'ion dysprosium(III) traité comme tel.

\*\* Atomes contenus dans la 2<sup>nde</sup> sphère de coordination (C<sub>16</sub>O<sub>4</sub>) autour de l'ion dysprosium(III) traité comme tel.

\*\*\* Atomes d'hydrogène de la molécule d'eau en position apicale de l'ion dysprosium(III).

Le calcul est réalisé à partir de la structure déterminée par diffraction des rayons X. La position des atomes d'hydrogène de la molécule d'eau en position apicale de l'ion dysprosium(III) est optimisée par un calcul DFT sur le dérivé yttrium (fonctionnelle PBE0 [12]) avec Gaussian09 [13]. Des fonctions de base SVP et pseudo-potentiels "Stuttgart/Dresden" sont utilisés pour décrire l'atome d'yttrium, et des bases SVP, pour les autres atomes.

Les charges ponctuelles, moments dipolaires et moments quadrupolaires atomiques utilisés dans la partie 6.2.3, sont déterminés pour l'état fondamental du complexe  $\{\text{Na}[\text{DyDOTA}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$  par un calcul LoProp [7].

## Bibliographie

- [1] Car, P.-E. et al., Chem. Commun. **47** (2011) 3751.
- [2] Cucinotta, G. et al., Angew. Chem. Int. Ed. **51** (2012) 1606.
- [3] Boulon, M.-E. et al., Angew. Chem. Int. Ed. **52** (2013) 350.
- [4] Bottrill, M., Kwok, L., and Long, N. J., Chem. Soc. Rev. **35** (2006) 557.
- [5] Chilton, N. F., Collison, D., McInnes, E. J. L., Winpenney, R. E. P., and Soncini, A., Nat. Commun. **4** (2013) 2551.
- [6] Funk, A. M. et al., Chem. Sci. **6** (2015) 1655.
- [7] Gagliardi, L., Lindh, R., and Karlström, G., J. Chem. Phys. **121** (2004) 4494.
- [8] Aquilante, F. et al., J. Comput. Chem. **31** (2010) 224.
- [9] Roos, B. O., Lindh, R., Malmqvist, P.-A., Veryazov, V., and Widmark, P.-O., J. Phys. Chem. A **108** (2004) 2851.
- [10] Roos, B. O., Lindh, R., Malmqvist, P.-A., Veryazov, V., and Widmark, P.-O., J. Phys. Chem. A **109** (2005) 6575.
- [11] Roos, B. O. et al., J. Phys. Chem. A **112** (2008) 11431.
- [12] Adamo, C. and Barone, V., J. Chem. Phys. **110** (1999) 6158.
- [13] Frisch, M. J. et al., Gaussian09 revision d01, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.





**Etude *ab initio* de complexes magnétiques à  
base d'ions ytterbium(III)**



# Introduction

Les complexes magnétiques à base d'ions ytterbium(III) sont beaucoup moins répandus dans la littérature [1, 2, 3, 4] que ceux à base d'ions terbium(III), dysprosium(III) ou encore erbium(III). Ceci est notamment dû au fait que le moment magnétique effectif de cet ion, qui est d'environ  $4.5\mu_{\beta}$  pour le multiplet fondamental  $^2F_{7/2}$ , est près de deux fois moins intense que celui des ions susmentionnés (Tab. 1.3). En terme d'applications, l'ion ytterbium(III) est donc forcément moins attrayant que ne peuvent l'être ces derniers.

Malgré cette caractéristique peu encourageante, l'ion ytterbium(III) fait partie des rares ions lanthanide trivalents à posséder, dans son état fondamental, une densité 4f plutôt prolata [5]. Ceci signifie que dans un environnement de symétrie équatoriale, qui a tendance à stabiliser cette forme de densité, l'ion ytterbium(III) est susceptible de conduire à une anisotropie magnétique très fortement axiale. En effet, par les règles de Hund, cette densité prolata est associée en particulier à l'état propre  $|J, M_J\rangle$  avec la plus grande valeur possible de  $M_J$ , à savoir  $\pm 7/2$ , et donc avec l'anisotropie magnétique la plus axiale possible. Cette forme d'anisotropie magnétique étant *a priori* indispensable pour pouvoir observer une relaxation lente du moment magnétique, un environnement équatorial est donc fortement souhaité pour les complexes d'ytterbium(III) pour pouvoir observer un comportement de molécule aimant.

Cependant, à l'heure actuelle, la relaxation lente du moment magnétique n'a été observée qu'à de rares occasions dans des complexes d'ytterbium(III), et toujours en présence d'un champ magnétique externe [2, 6]. Parmi ces rares exemples, on peut notamment citer le cas singulier du complexe  $\text{Yb}(\text{H}_3\text{L})_2$  où L est un ligand dérivé de l'ortho-vanilline [1], pour lequel la relaxation lente du moment magnétique est observée alors même que l'anisotropie magnétique du complexe est planaire.

En dépit de performances magnétiques plutôt moyennes des complexes d'ytterbium(III), ces derniers n'en restent pas moins intéressants ! En effet, comme beaucoup d'ions lanthanide trivalents, l'ion ytterbium(III) possède des propriétés de luminescence, et plus particulièrement la capacité d'émettre des photons dans le domaine du proche infra-rouge. Cette gamme de longueur d'onde correspondant à la fenêtre de transparence des milieux biologiques, elle rend finalement ces complexes particulièrement adaptés pour des applications dans le domaine de l'imagerie médicale.

Dans ce contexte, les deux chapitres qui suivent sont consacrés à l'étude *ab initio* de complexes d'ytterbium(III), avec dans un premier temps des considérations plutôt méthodologiques, et dans un second temps, la corrélation des propriétés magnétiques de ces complexes avec leurs propriétés de luminescence.

## Bibliographie

- [1] Liu, J.-L. et al., *Inorg. Chem* **51** (2012) 8538.
- [2] Lin, P.-H. et al., *Dalton Trans.* **41** (2012) 12349.
- [3] Cosquer, G. et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2014) 69.
- [4] Jung, J. et al., *Eur. J. Inorg. Chem* (2014) 3888.
- [5] Rinehart, J. D. and Long, J. R., *Chem. Sci.* **2** (2011) 2078.
- [6] Yi, X. et al., *Chem. Eur. J.* **20** (2014) 1569.





# Chapitre 7

## Le traitement *ab initio* des complexes magnétiques à base d'ions ytterbium : aux limites de l'approche CASSCF/PT2/SI-SO

### Sommaire

---

<b>7.1</b>	<b>Défaillance de l'approche <i>ab initio</i></b>	<b>181</b>
<b>7.2</b>	<b>Etude comparative de trois complexes d'ytterbium(III)</b>	<b>181</b>
7.2.1	Le complexe $\text{Yb}(\text{hfac})_3\text{L}''$	182
7.2.2	Le complexe $\text{Yb}(\text{tta})_3\text{L}''$	184
7.2.3	Le complexe $\text{Yb}(\text{Murex})_3$	187
<b>7.3</b>	<b>Examen détaillé des résultats <i>ab initio</i></b>	<b>189</b>
7.3.1	'Autopsie' de l'étude <i>ab initio</i> du complexe $\text{Yb}(\text{Murex})_3$	189
7.3.2	Quid du complexe $\text{Yb}(\text{tta})_3\text{L}''$ ?	194
<b>7.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>196</b>
<b>Annexes</b>		<b>197</b>
	Détails calculatoires : $\text{Yb}(\text{hfac})_3\text{L}''$ et $\text{Yb}(\text{tta})_3\text{L}''$	197
	Détails calculatoires : $\text{Yb}(\text{Murex})_3$	198
<b>Bibliographie</b>		<b>199</b>

---



## 7.1 Défaillance de l'approche *ab initio*

Vu l'efficacité de l'approche CASSCF/SI-SO pour décrire le comportement magnétique des complexes de dysprosium (voir chapitres 3 à 6), mais également de terbium(III) [1] et d'erbium(III) [2], cette approche semble toute indiquée pour étudier également les complexes à base d'ions ytterbium(III). Cependant, pour la majorité des complexes d'ytterbium(III) étudiés dans le cadre de cette thèse, l'approche CASSCF/SI-SO n'a pas conduit à un accord satisfaisant entre expérience et théorie. Ces échecs ont été d'autant plus étranges que pour les analogues dysprosium(III) isostructuraux de ces complexes, cette approche avait été relativement efficace. Hormis pour les complexes d'ytterbium(III), les rares fois où l'approche CASSCF/SI-SO a été mise en défaut étaient liées de l'utilisation d'un modèle inapproprié pour décrire le système, soit en terme de structure, soit en terme de fonctions de base.

Pour certains des complexes d'ytterbium(III) étudiés dans le cadre de cette thèse, l'addition de la corrélation dynamique par l'intermédiaire d'un traitement perturbatif de type CASPT2<sup>a</sup> (i.e. CASSCF/PT2/SI-SO) a permis d'améliorer la description du spectre énergétique du complexe, et donc, de son comportement magnétique. En effet, comme la couche 4f de l'ion ytterbium(III) est à un électron d'être pleine (i.e.  $4f^{13}$ ) mais qu'elle est également très contractée sur le noyau, la répulsion inter-électronique devient très importante dans cette couche. Cependant, avec un total de seulement 14 configurations électroniques disponibles pour la répulsion statique, il est tout à fait envisageable que les effets de la corrélation dynamique soient plus importants pour cet ion que pour les autres ions de la série des lanthanides. Malheureusement, pour certains autres complexes d'ytterbium étudiés dans le cadre de cette thèse, l'approche *ab initio* reste en échec, que la corrélation dynamique soit ajoutée ou non. Cette défaillance, pour le moins déconcertante de l'approche *ab initio*, explique certainement pourquoi si peu d'études comparatives théorie/expérience sont disponibles dans la littérature pour les complexes magnétiques d'ytterbium(III).

Dans ce chapitre, on cherche à comprendre les raisons pour lesquelles l'approche *ab initio* de type CASSCF/PT2/SI-SO ne permet pas de décrire le comportement magnétique des complexes d'ytterbium(III) aussi efficacement et systématiquement que pour les complexes de dysprosium(III) ou d'autres ions lanthanide trivalents. En particulier, on cherche à comprendre si l'origine de cette défaillance provient de l'approche elle-même ou de singularités physico-chimique de l'ion ytterbium(III).

Pour ce faire, dans un premier temps, on s'intéresse à plusieurs complexes d'ytterbium(III) pour lesquels l'approche CASSCF/PT2/SI-SO ne reproduit pas le comportement magnétique déterminé expérimentalement. Dans un second temps, pour l'un de ces complexes, on propose une analyse poussée du traitement perturbatif, permettant ainsi de mettre en lumière les raisons de l'échec de l'approche *ab initio*.

## 7.2 Etude comparative de trois complexes d'ytterbium(III)

Pour illustrer l'issue incertaine de l'étude *ab initio* d'un complexe d'ytterbium(III), trois études conduites sur des complexes de structure plus ou moins différentes et pour lesquels un large panel de

---

a. Seules les énergies *spin-free* sont corrigées au niveau CASPT2.

données expérimentales est disponible, sont présentées dans la première partie de ce chapitre.

Pour exclure toute défaillance liée au modèle (structure et fonctions de base), les complexes choisis possèdent tous un analogue dysprosium(III) isostructural (voir chapitre 5 et référence [3]), pour lequel les résultats *ab initio* sont en bon accord avec l'expérience.

### 7.2.1 Le complexe $\text{Yb}(\text{hfac})_3\text{L}'$

On considère tout d'abord le cas du complexe  $\text{Yb}(\text{hfac})_3\text{L}'$ , noté **(10)** [3] (Fig. 7.1), où  $\text{L}'$  est le ligand dérivé du TTF représenté sur la figure (7.1). Dans le complexe **(10)**, l'ion ytterbium(III) possède un environnement  $\text{N}_2\text{O}_6$  de symétrie  $D_{4d}$  (antiprisme à base carrée) où les deux atomes d'azote proviennent du ligand  $\text{L}'$ , et les six atomes d'oxygène, des 3 ligands  $\text{hfac}^-$ . Dans le cristal, la plus petite distance Yb-Yb étant de 9.81 Å, les unités moléculaires sont considérées comme suffisamment éloignées les unes des autres pour ne pas interagir.

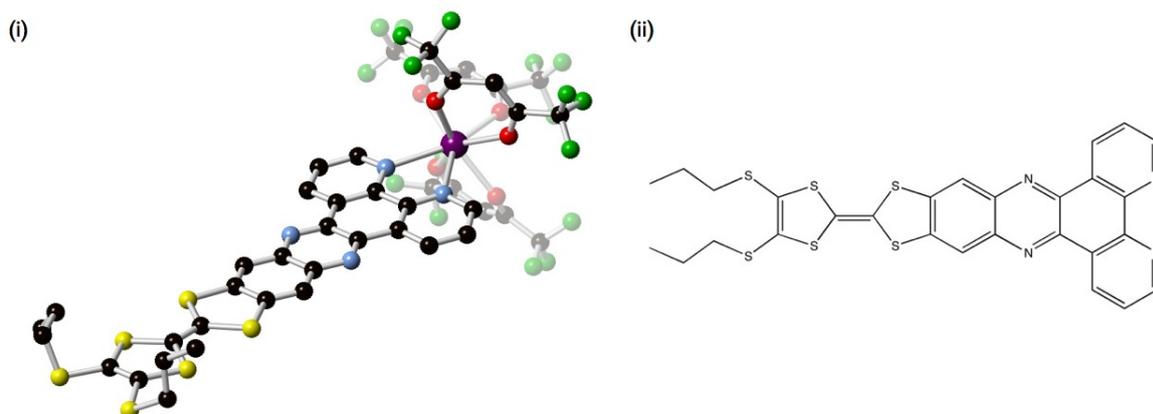


FIGURE 7.1 – Représentation de la structure chimique (i) du complexe **(10)** et (ii) du ligand  $\text{L}'$ . Les sphères noires correspondent aux atomes de carbone, les sphères bleues claires, aux atomes d'azote, les sphères rouges, aux atomes d'oxygène, les sphères vertes, aux atomes de fluor, les sphères jaunes, aux atomes de soufre et la sphère violette, à l'atome d'ytterbium. Les atomes d'hydrogène sont omis par soucis de clarté.

Avec le même modèle structural et des fonctions de base de même qualité (voir l'annexe p. 197 pour les détails calculatoires) que pour l'étude *ab initio* du dérivé dysprosium(III) [3], l'étude *ab initio* du dérivé ytterbium(III) conduit à un bon accord avec l'expérience. En particulier, que ce soit au niveau CASSCF ou CASPT2, la valeur du produit  $\chi T$  mesurée à basse température, i.e.  $1.06 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , est reproduite correctement, de même que l'allure de la courbe d'aimantation à 2K (Fig. 7.2). Cet accord entre théorie et expérience prouve que l'état fondamental du système est décrit correctement par le calcul. Plus précisément, cette valeur de  $\chi T$  suggère que l'état fondamental est composé principalement de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 5/2\rangle$ . C'est la conclusion à laquelle parviennent également la simulation des courbes de magnétisme avec un hamiltonien modèle faisant intervenir des opérateurs de Stevens et les calculs CASSCF et CASPT2 (Tab. 7.1). Concernant le comportement en température du produit  $\chi T$  (Fig. 7.2), on constate que les valeurs déterminées au niveau CASSCF ont tendance à surestimer les valeurs mesurées. Ceci peut s'expliquer par la sous-estimation de l'éclatement énergétique du multiplet fondamental  $^2F_{7/2}$  au niveau CASSCF par rapport à l'éclatement tiré

des données expérimentales (i.e. Stevens et émission). En effet, expérimentalement cet éclatement est d'environ  $500 \text{ cm}^{-1}$  et au niveau CASSCF, d'environ  $300 \text{ cm}^{-1}$ .

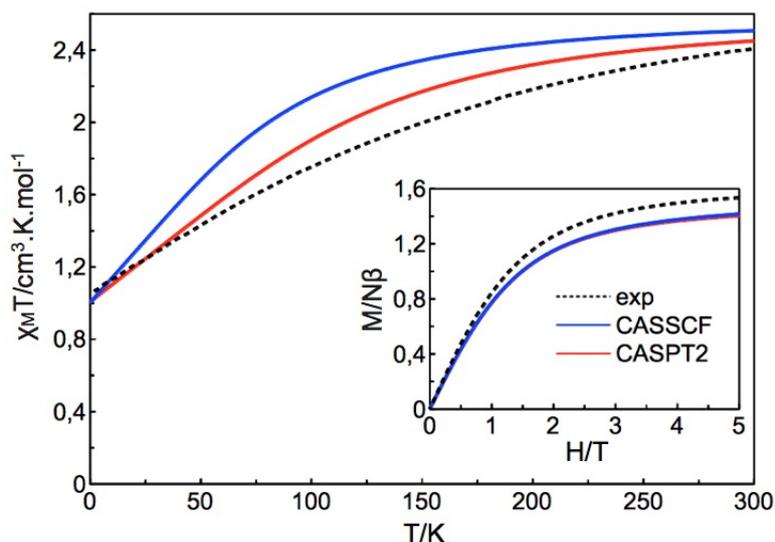


FIGURE 7.2 – Représentation des courbes de susceptibilité magnétique, entre 2K et 300K, et d'aimantation à 2K mesurée (en pointillés noirs) et calculées (en bleu et rouge) pour le complexe (10).

Tableau 7.1 – Energies relatives (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et composition en terme d'états propres  $|M_J\rangle$  des 4 doublets de Kramer du multiplet fondamental  ${}^2F_{7/2}$  pour le complexe (10). Ces dernières sont obtenues soit en utilisant les opérateurs de Stevens<sup>1</sup>, soit par l'intermédiaire du spectre d'émission, soit par un calcul *ab initio*<sup>2</sup>.

Energies relative ( $\text{cm}^{-1}$ )				Fonctions d'onde		
Stevens <sup>1</sup>	Emission	CASSCF	CASPT2	Stevens <sup>1</sup>	CASSCF	CASPT2
0	0	0	0	$ \pm 5/2\rangle$	$ \pm 5/2\rangle$	$ \pm 5/2\rangle$
247	284	137	218	$ \pm 3/2\rangle$	$ \pm 3/2\rangle,  \pm 7/2\rangle$	$ \pm 3/2\rangle,  \pm 7/2\rangle$
513	454	176	270	$ \pm 1/2\rangle$	$ \pm 7/2\rangle,  \pm 3/2\rangle$	$ \pm 7/2\rangle,  \pm 3/2\rangle$
515	509	286	395	$ \pm 7/2\rangle$	$ \pm 1/2\rangle,  \pm 3/2\rangle$	$ \pm 1/2\rangle,  \pm 3/2\rangle$

<sup>1</sup> Les opérateurs de Stevens utilisés sont les suivants :  $\hat{H} = B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_6^0 \hat{O}_6^0$ , pour l'environnement de symétrie  $D_{4d}$  du complexe (10).

<sup>2</sup> Voir l'annexe p. 197 pour les détails calculatoires.

L'ajout de la corrélation dynamique par l'intermédiaire du traitement perturbatif CASPT2 permet cependant de corriger les énergies CASSCF et donc d'améliorer la correspondance entre les courbes de susceptibilité mesurée et calculée (Fig. 7.2). Typiquement, les corrections apportées par la corrélation dynamique sont de l'ordre de la centaine de nombres d'onde et conduisent à une augmentation de l'éclatement total du multiplet  ${}^2F_{7/2}$ , elle aussi de l'ordre de la centaine de nombres d'onde (Tab. 7.1). Les énergies obtenues au niveau CASPT2 pour les 4 doublets de Kramer de ce multiplet sont ainsi en bien meilleur accord avec les énergies tirées du spectre d'émission ou encore de la simulation

des données expérimentales (Stevens). Une légère différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées subsiste cependant. Cette différence peut provenir soit de l'approximation faite dans le choix des opérateurs de Stevens<sup>b</sup>, soit d'une sous-estimation des énergies *ab initio*.

Finalement, le complexe (10) fait partie de ces complexes pour lesquels l'approche *ab initio* peut être qualifiée de succès, dans le sens où elle conduit à une description correcte du comportement magnétique. En général, dans ce genre de situation, le fait d'ajouter la corrélation dynamique ne permet finalement que d'affiner la qualité de la description puisque toute l'information nécessaire à l'analyse du magnétisme est en fait déjà présente au niveau CASSCF.

## 7.2.2 Le complexe $\text{Yb}(\text{tta})_3\text{L}'$

On s'intéresse maintenant au cas du complexe  $\text{Yb}(\text{tta})_3\text{L}'$ , noté (11) [3] (Fig. 7.3), qui possède une structure géométrique et chimique très proche de celle du complexe (10) (Fig. 7.1).

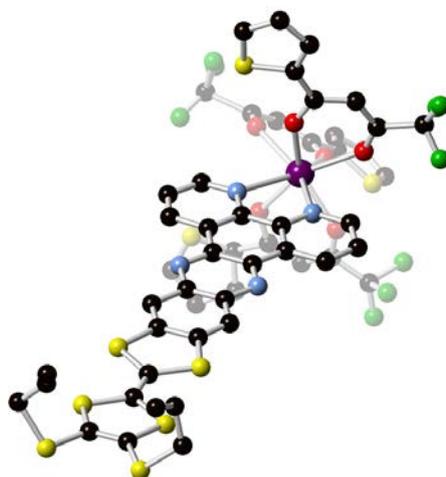


FIGURE 7.3 – Représentation de la structure chimique du complexe (11). Les sphères noires correspondent aux atomes de carbone, les sphères bleues claires, aux atomes d'azote, les sphères rouges, aux atomes d'oxygène, les sphères vertes, aux atomes de fluor, les sphères jaunes, aux atomes de soufre et la sphère violette, à l'atome d'ytterbium. Les atomes d'hydrogène sont omis par soucis de clarté.

Pour ce complexe, l'ion ytterbium(III) se trouve également dans un environnement  $\text{N}_2\text{O}_6$  de symétrie  $D_{4d}$  (antiprisme à base carrée), avec les deux atomes d'azote provenant du même ligand  $\text{L}'$  et les six atomes d'oxygène provenant cette fois de 3 ligands  $\text{tta}^-$ . Pour ce complexe, la plus petite distance Yb-Yb est de 11.37 Å, suggérant également l'absence de couplage entre les ions de molécules voisines.

En terme de propriétés magnétiques et optiques, la proximité entre les complexes (10) et (11) est notable (Fig. 7.4). Ces deux complexes possèdent en effet une valeur quasi-identique du produit  $\chi T$

b. Il faut en effet garder à l'esprit que le choix des opérateurs de Stevens utilisés pour simuler la courbe expérimentale est basé sur des approximations de symétrie. Plus précisément, seuls les opérateurs caractéristiques de la symétrie de la première sphère de coordination sont conservés. Cependant, même en faisant abstraction de la composition chimique hétérogène de cette première sphère de coordination (qui brise d'une certaine façon la symétrie), celle-ci est rarement de symétrie idéale.

à basse température, avec  $1.09 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour le complexe **(11)**, contre  $1.06 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour le complexe **(10)**, suggérant que dans les deux cas l'état fondamental est composé presque exclusivement de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 5/2\rangle$ .

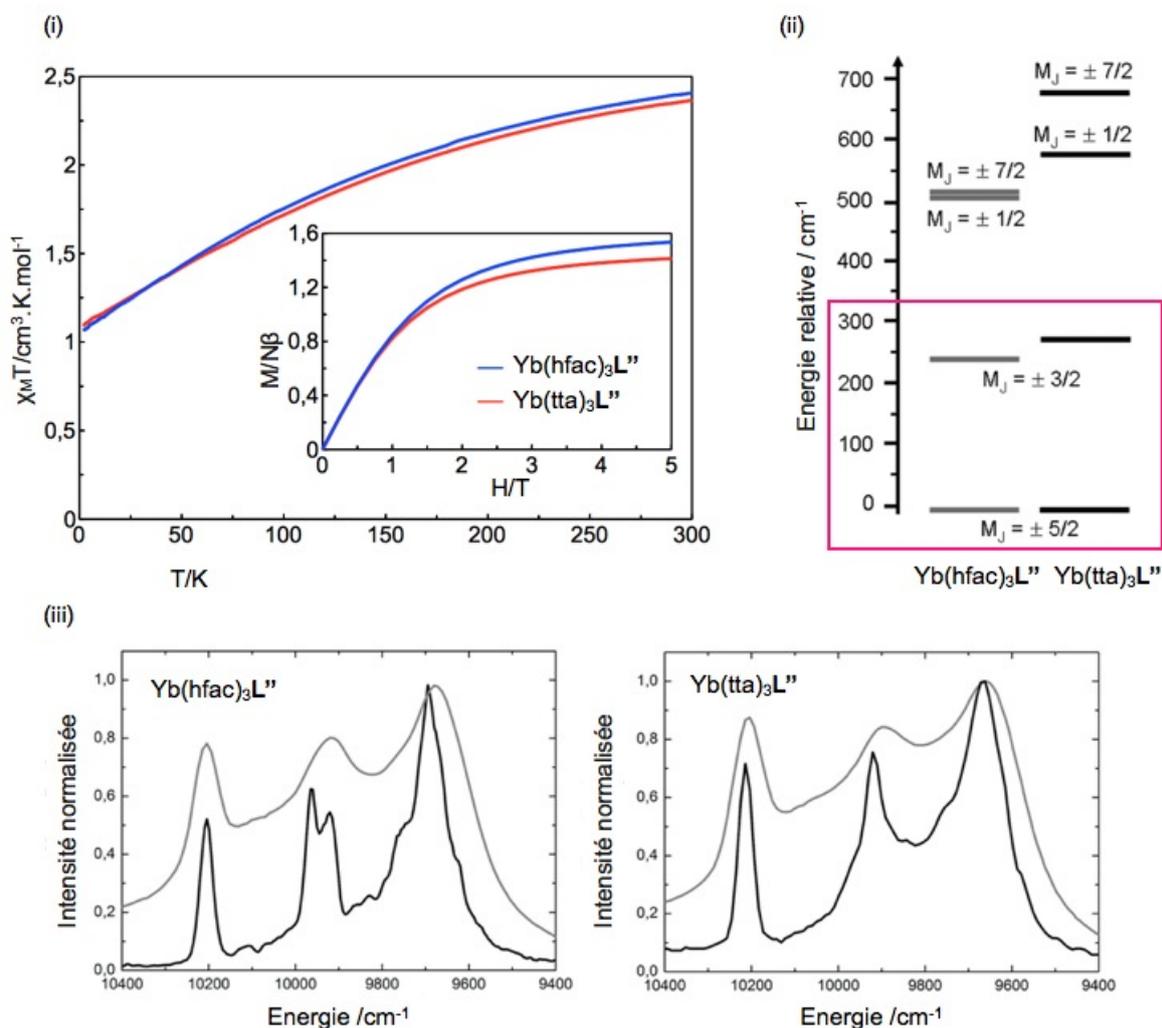


FIGURE 7.4 – Représentation (i) des courbes de susceptibilité magnétique et d'aimantation à 2K pour les complexes **(10)** et **(11)**, (ii) de leur spectre énergétique obtenu par l'intermédiaire d'opérateurs de Stevens et (iii) de leur spectre d'émission. Les lignes noires correspondent aux spectres enregistrés à 77K et les lignes grises, aux spectres enregistrés à température ambiante.

De même, pour ces deux complexes, les courbes de magnétisme sont quasiment confondues sur toute la gamme de températures étudiées (Fig. 7.4, i), impliquant que les énergies des micro-états du multiplet  $^2F_{7/2}$  sont pour les deux complexes. Ceci est confirmé par la simulation des données de magnétismes (Stevens), au moins dans la limite des premiers états (Fig. 7.4, ii). Enfin, les deux complexes présentent à des spectres d'émission très proches (Fig. 7.4, iii), avec l'émergence de pics de luminescence aux mêmes énergies :  $10204 \text{ cm}^{-1}$ ,  $9960 \text{ cm}^{-1}$ ,  $9920 \text{ cm}^{-1}$ ,  $9750 \text{ cm}^{-1}$ ,  $9695 \text{ cm}^{-1}$  et  $9630 \text{ cm}^{-1}$  pour complexe **(10)** et  $10214 \text{ cm}^{-1}$ ,  $9920 \text{ cm}^{-1}$ ,  $9745 \text{ cm}^{-1}$ ,  $9660 \text{ cm}^{-1}$  et  $9580 \text{ cm}^{-1}$  pour complexe **(11)**.

De façon assez surprenante, cette proximité entre les complexes **(10)** et **(11)** n'est pas suffisante pour garantir le succès de l'approche *ab initio* sur le complexe **(11)**. En effet, que ce soit au niveau

CASSCF ou au niveau CASPT2, l'approche *ab initio* ne parvient pas à reproduire la valeur du produit  $\chi T$  mesurée à basse température pour le complexe (**11**), la surestimant d'environ  $0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  (Fig. 7.5). Cet écart entre théorie et expérience est caractéristique du fait que l'état fondamental du système est mal décrit, en terme de fonction d'onde, par l'approche *ab initio*. En effet, la valeur expérimentale du produit  $\chi T$  à basse température implique que l'état fondamental du système est composé presque exclusivement de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 5/2\rangle$  (Tab. 7.2), comme c'était le cas pour le complexe (**10**). Ce résultat est d'ailleurs confirmée par la simulation des données expérimentales (Stevens, Tab. 7.1). Le calcul donne par contre un état fondamental composé principalement de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 7/2\rangle$  (Tab. 7.2), expliquant la différence entre expérience et théorie.

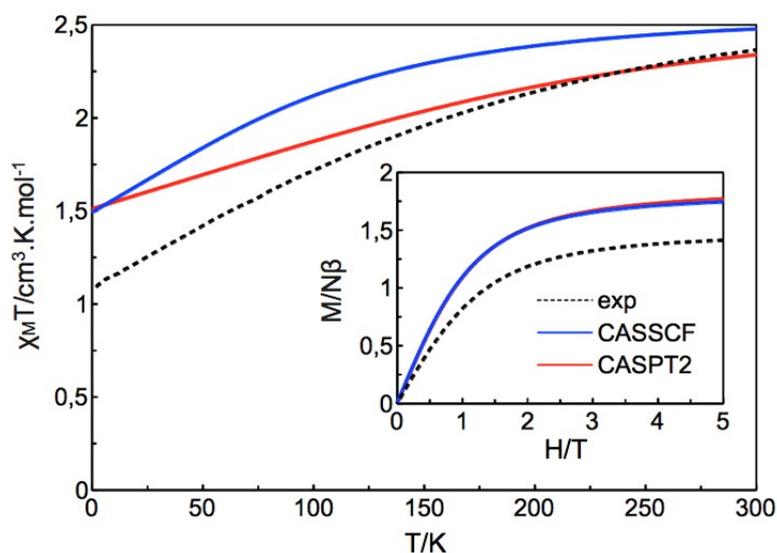


FIGURE 7.5 – Représentation des courbes de susceptibilité magnétique et d'aimantation à 2K du complexe (**11**) mesurée (ligne pointillée noire) et calculées (lignes pleines bleue et rouge).

Egalement, le comportement en température de la susceptibilité magnétique est loin d'être en aussi bon accord avec l'expérience qu'il ne l'était pour le complexe (**10**). Enfin, pour ce qui est du spectre énergétique, l'accord est relativement mauvais entre expérience (Stevens et émission) et théorie (Tab. 7.2), avec des différences d'une centaine de nombres d'onde. En particulier, l'addition de la corrélation dynamique n'améliore pas l'accord expérience/théorie pour l'énergie du premier état spin-orbite excité, qui se retrouve soit  $100 \text{ cm}^{-1}$  trop bas (CASSCF) soit  $100 \text{ cm}^{-1}$  trop haut (CASPT2). Pour les autres doublets de Kramer du multiplet  ${}^2F_{7/2}$ , l'accord expérience/théorie est cependant bien meilleur (Tab. 7.2).

Au final, le complexe (**11**) fait donc partie des complexes pour lesquels ni l'approche CASSCF/SI-SO, ni l'approche CASSCF/PT2/SI-SO ne parviennent à décrire correctement le comportement magnétique. Ceci provient notamment d'une incapacité de ces approches à converger sur la bonne fonction d'onde pour l'état fondamental, et donc à fournir le bon spectre énergétique spin-orbite (i.e. en accord avec l'expérience). Cet échec est d'autant plus étonnant que l'approche *ab initio* parvient à décrire correctement le comportement magnétique du complexe (**10**) mais également de l'analogue dysprosium du complexe (**11**) [3]. Les raisons de cet échec restent malheureusement indéterminées. Il peut en effet être provoqué soit par une limite de l'approche *ab initio*, tel que, par exemple, le

choix de l'espace actif, soit par une origine différente du comportement magnétique du complexe (11) (i.e. ne pouvant être décrite correctement par l'approche CASSCF/PT2/SI-SO pour un espace actif ne contenant que les électrons et orbitales 4f). Ces résultats suggèrent également que l'origine du comportement magnétique du complexe (11) est différente de celle du complexe (10).

Tableau 7.2 – Energies relatives (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et composition en terme d'états propres  $|M_J\rangle$  des 4 doublets de Kramer du multiplet fondamental  ${}^2F_{7/2}$  pour le complexe (11). Ces données sont obtenues soit en utilisant les opérateurs de Stevens<sup>1</sup>, soit par l'intermédiaire du spectre d'émission, soit par un calcul *ab initio*<sup>2</sup>.

Energies relative ( $\text{cm}^{-1}$ )				Fonctions d'onde		
Stevens <sup>1</sup>	Emission	CASSCF	CASPT2	Stevens <sup>1</sup>	CASSCF	CASPT2
0	0	0	0	$ \pm 5/2\rangle$	$ \pm 7/2\rangle$	$ \pm 7/2\rangle$
271	294	188	368	$ \pm 3/2\rangle$	$ \pm 5/2\rangle +  \pm 1/2\rangle$	$ \pm 5/2\rangle +  \pm 1/2\rangle$
584	469	292	501	$ \pm 1/2\rangle$	$ \pm 3/2\rangle +  \pm 5/2\rangle$	$ \pm 3/2\rangle +  \pm 5/2\rangle$
681	554	460	687	$ \pm 7/2\rangle$	$ \pm 1/2\rangle +  \pm 3/2\rangle$	$ \pm 1/2\rangle +  \pm 3/2\rangle$

<sup>1</sup> Les opérateurs de Stevens utilisés sont les suivants :  $\hat{H} = B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_6^0 \hat{O}_6^0$ , pour l'environnement de symétrie  $D_{4d}$  du complexe (11).

<sup>2</sup> Voir l'annexe p. 197 pour les détails calculatoires.

### 7.2.3 Le complexe $\text{Yb}(\text{Murex})_3$

On en arrive finalement au complexe  $\text{Yb}(\text{Murex})_3$ , noté (12) [4] (Fig. 7.6), dont la structure est radicalement différente de celle des complexes (10) et (11).

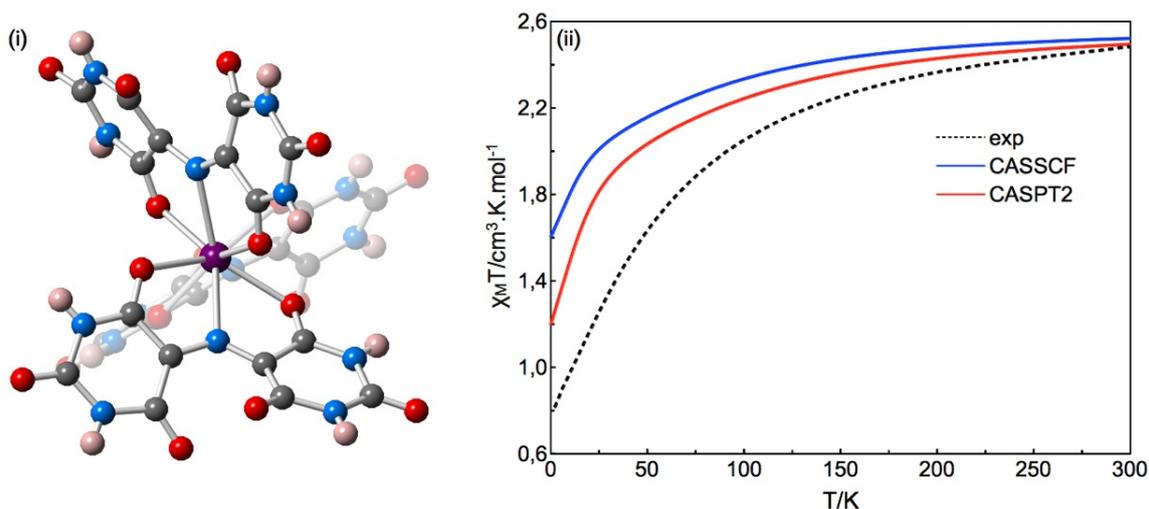


FIGURE 7.6 – Représentation (i) de la structure chimique du complexe (12) et (ii) des courbes de susceptibilité magnétique mesurée (ligne pointillée noire) et calculées (lignes pleines bleue et rouge). Les sphères grises correspondent aux atomes de carbone, les sphères bleues, aux atomes d'azote, les sphères rouges, aux atomes d'oxygène, les sphères roses, aux atomes d'hydrogène et la sphère violette, à l'atome d'ytterbium.

Ce complexe est l'analogie ytterbium(III) du complexe de dysprosium(III) (**7**) étudié dans le chapitre 5. Dans ce complexe, l'ion ytterbium(III) possède en effet un environnement  $N_3O_6$  de symétrie  $D_{3h}$ , avec deux atomes d'oxygène et un atome d'azote apportés par chacun des 3 ligands murexide. Les distances Yb-Yb intermoléculaires sont au minimum de 9.84 Å, suggérant l'absence de couplage entre les unités Yb(Murex)<sub>3</sub>.

Pour le complexe (**12**), les résultats *ab initio* se comparent, encore une fois, relativement mal avec les données expérimentales. En particulier, la valeur du produit  $\chi T$  à basse température, i.e.  $0.82 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , est systématiquement surestimée par le calcul, que ce soit au niveau CASSCF ou CASPT2 (Fig. 7.6). Ceci vient du fait que le calcul ne converge pas sur la bonne fonction d'onde pour l'état fondamental. En effet, la simulation des données expérimentales (Stevens, Tab. 7.3) suggère un état fondamental avec une forte contribution de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 5/2\rangle$ , alors que du point de vue calculatoire, l'état fondamental est composé majoritairement de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 7/2\rangle$  au niveau CASSCF et  $|M_J\rangle = |\pm 7/2\rangle$  avec une petite contribution de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 5/2\rangle$  au niveau CASPT2 (Tab. 7.3).

Egalement, pour ce qui est du comportement en température de la susceptibilité magnétique, le calcul surestime systématiquement les valeurs du produit  $\chi T$ . Ceci semble lié à l'incapacité de l'approche *ab initio* à converger sur les bonnes fonctions d'onde pour les 4 doublets de Kramer du multiplet fondamental  $^2F_{7/2}$  (Tab. 7.3). En effet, au moins au niveau CASPT2, l'énergie de ces 4 doublets est en très bon accord avec les énergies tirées aussi bien du spectre d'émission que de la simulation des données expérimentales (Stevens). Les différences expérience/théorie sont de l'ordre de la vingtaine de nombres d'onde pour chaque micro-état.

Tableau 7.3 – Energies relatives (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et composition en terme d'états propres  $|M_J\rangle$  des 4 doublets de Kramer du multiplet fondamental  $^2F_{7/2}$  pour le complexe (**12**). Ces données sont obtenues soit en utilisant les opérateurs de Stevens<sup>1</sup>, soit par l'intermédiaire du spectre d'émission, soit par un calcul *ab initio*<sup>2</sup>.

Energies relative ( $\text{cm}^{-1}$ )				Fonctions d'onde		
Stevens <sup>1</sup>	Emission	CASSCF	CASPT2	Stevens <sup>1</sup>	CASSCF	CASPT2
0	0	0	0	$ \pm 5/2\rangle$	$ \pm 7/2\rangle$	$ \pm 7/2\rangle,  \pm 5/2\rangle$
20	73	44	45	$ \pm 1/2\rangle$	$ \pm 5/2\rangle$	$ \pm 5/2\rangle$
143	202	166	198	$ \pm 3/2\rangle$	$ \pm 1/2\rangle,  \pm 3/2\rangle$	$ \pm 1/2\rangle,  \pm 3/2\rangle$
326	366	260	319	$ \pm 7/2\rangle$	$ \pm 3/2\rangle,  \pm 1/2\rangle$	$ \pm 3/2\rangle,  \pm 1/2\rangle$

<sup>1</sup> Les opérateurs de Stevens utilisés sont les suivants :  $\hat{H} = B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_6^0 \hat{O}_6^0 + B_6^6 \hat{O}_6^6$ , pour l'environnement de symétrie  $D_{3h}$  du complexe (**12**).

<sup>2</sup> Voir l'annexe p. 198 pour les détails calculatoires.

Au final, le complexe (**12**) fait lui aussi partie de ces complexes d'ytterbium(III) pour lesquels le comportement magnétique n'est pas décrit correctement ni au niveau CASSCF, ni au niveau CASPT2. Alors que l'approche *ab initio* ne parvient à converger ni énergies ni fonctions d'onde de manière satisfaisante pour les 4 doublets de Kramer du multiplet  $^2F_{7/2}$  dans le cas du complexe (**11**), pour le complexe (**12**), seule la détermination des fonctions d'onde semble poser problème. De plus, tout

comme pour le complexe (11), l'origine de la défaillance de l'approche *ab initio* pour le complexe (12) n'est pas claire. Une telle défaillance n'est d'ailleurs pas observée pour le dérivé dysprosium(III) du complexe (12). En effet, elle peut aussi bien provenir d'une approximation ou d'une limite intrinsèque à l'approche, qu'être liée à la nature de l'ion ytterbium(III), pour lequel l'origine du comportement magnétique pourrait être différente de celle des autres ions.

Dans le cas particulier du complexe (12), on se propose, dans la suite de ce chapitre, d'examiner plus en détails les résultats de l'étude *ab initio*, dans l'espoir d'obtenir des éléments de réponse quant aux raisons de la défaillance de l'approche CASSCF/PT2/SI-SO.

### 7.3 Examen détaillé des résultats *ab initio*

Dans l'intention d'aller au-delà du simple calcul des propriétés magnétiques, et donc de comprendre un peu mieux les raisons pour lesquelles l'approche CASSCF/PT2/SI-SO n'est pas systématiquement un succès avec les complexes d'ytterbium(III), on propose ici une analyse un peu plus poussée des résultats du calcul.

On s'intéresse en particulier à l'évaluation de l'énergie de corrélation dynamique par la méthode CASPT2. Pour un espace actif ne contenant que les électrons et les orbitales 4f, si l'approche CASSCF échoue à décrire le comportement magnétique d'un complexe d'ytterbium(III), il n'y a que par l'addition de la corrélation dynamique que l'on pourra, un tant soit peu, améliorer la qualité de description du système. En conservant cet espace actif, on conserve également la possibilité de comparer les résultats obtenus pour les complexes d'ytterbium(III) avec ceux obtenus pour leurs analogues dysprosium(III). En effet, si nous avons fait le choix d'utiliser une toute autre approche pour le seul cas des complexes d'ytterbium, nous n'aurions pas pu déterminer clairement si les problèmes rencontrés dans le traitement *ab initio* CASSCF/PT2/SI-SO des complexes d'ytterbium sont liés à l'ion ytterbium ou à la méthode (dans l'hypothèse où l'origine du comportement de molécule aimant est la même pour les complexes d'ytterbium(III) que pour les complexes d'autres ions lanthanide trivalents). Enfin, comme on pourra le voir dans la suite de ce chapitre, l'approche CASPT2 offre par sa construction et les paramètres dont elle dépend (i.e. classification des excitations PT2, possibilité d'éliminer des orbitales de cœur et/ou virtuelles, etc) plus de flexibilité et d'opportunités en terme d'analyse de l'origine du comportement magnétique.

Avant de rentrer dans le vif du sujet, je tiens à prévenir le lecteur que le choix de l'approche CASPT2 est fait en toute connaissance des limites et des problèmes que peut engendrer l'utilisation de celle-ci. Dans le cas particulier des complexes d'ytterbium(III) étudiés dans le cadre de cette thèse, le problème le plus souvent rencontré avec l'approche CASPT2 est la présence d'états intrus [?]. Toutefois, il a toujours été possible de s'en débarrasser par l'utilisation d'un IMAGINARY SHIFT suffisamment grand (au maximum 1.0).

#### 7.3.1 'Autopsie' de l'étude *ab initio* du complexe Yb(Murex)<sub>3</sub>

Pour le complexe (12), la corrélation dynamique est apportée pour plus de 90% par les excitations de type 2h2p (voir Fig. 2.2 du chapitre 2 de la première partie), et ce pour les 7 racines *spin-free* de l'ion ytterbium(III). Ces excitations impliquent plus particulièrement des orbitales de type  $\pi$  et  $\pi^*$

localisées sur les parties périphériques des groupements barbituriques des ligands murexide. Dans un contexte plus ‘chimique’, les excitations 2h2p correspondent donc à des transitions de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  centrées sur les ligands. Vu l’étendue du système  $\pi$  dans le complexe (**12**), il n’est finalement pas surprenant que les excitations 2h2p soient celles qui contribuent le plus à l’énergie de corrélation dynamique.

Comme le même jeu d’orbitales est utilisé pour décrire les 7 racines *spin-free* de l’ion ytterbium(III), l’énergie de corrélation des excitations 2h2p ne modifie pas la différence d’énergie entre ces 7 racines, mais uniquement leur énergie absolue. En effet, ces excitations ne font que *shifter* les termes diagonaux de la matrice de l’hamiltonien électronique. Ceci est d’ailleurs prouvé par un calcul de type CASSCF/PT2/SI-SO n’incluant pas la contribution de ces excitations (Fig. 7.7). Que l’énergie qui leur est associée soit ajoutée ou non aux énergies CASSCF, les courbes de susceptibilité restent en effet inchangées (Fig. 7.7). Egalement, l’éclatement énergétique et les fonctions d’onde des 4 doublets de Kramer du multiplet  $^2F_{7/2}$  ne sont pas modifiés par rapport aux énergies et fonctions d’onde du tableau (7.3).

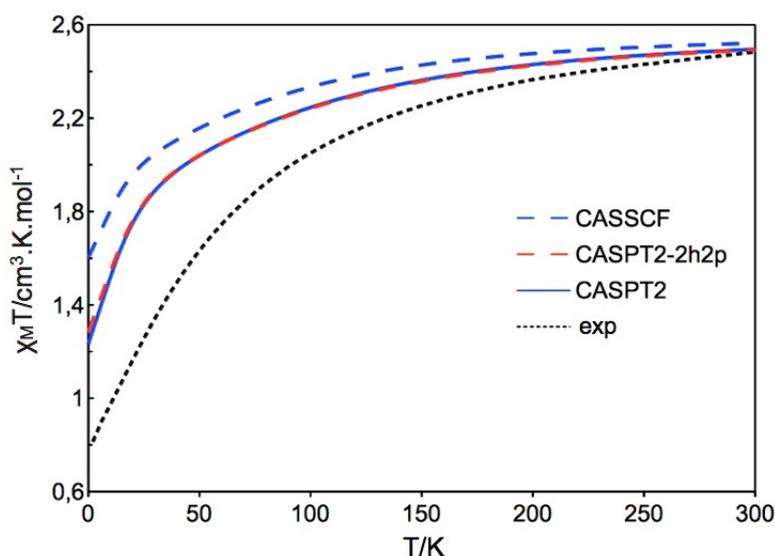


FIGURE 7.7 – Courbes de susceptibilité magnétique du complexes (**12**) calculées aux niveau CASSCF (courbe bleue pointillée), CASPT2 (courbe bleue pleine) et CASPT2 sans tenir compte des excitations 2h2p (courbe rouge pointillée). La courbe expérimentale est en noire pointillée.

Cependant, vue l’importance de la correction apportée par les excitations 2h2p en terme d’énergie absolue, on peut se demander si, d’une certaine façon, ces excitations n’écrantent pas la contribution d’autres excitations.

Dans ce contexte, comme les orbitales  $\pi^*$  impliquées dans les excitations 2h2p sont relativement hautes en énergie, et qu’à l’inverse les orbitales virtuelles de l’ion ytterbium(III) sont plutôt proches de l’espace actif (Fig. 7.8), on se propose d’éliminer les excitations 2h2p, en éliminant progressivement du calcul les orbitales que ces excitations impliquent, à savoir, les orbitales  $\pi^*$ . Pour ce faire, l’espace CASPT2, c’est-à-dire l’espace contenant les orbitales de l’espace actif, mais aussi toutes les orbitales inactives et virtuelles susceptibles d’être impliquées dans les différents types d’excitations de l’approche CASPT2 est modifié. Plus précisément, des orbitales inactives sont gelées et des orbitales virtuelles sont supprimées en utilisant les mots clés FROZEN et DELETE, respectivement. Le

mot clé FNO peut également être utilisé pour la suppression des orbitales virtuelles (voir l'annexe p. 198 pour les détails calculatoires). Pour le complexe (**12**), on gèle systématiquement les orbitales de cœur (voir l'annexe p. 198 pour plus de détails) et on supprime des orbitales virtuelles de façon à conserver 100%, 75%, 50%, 20% et enfin 10% (Fig. 7.8, à gauche).

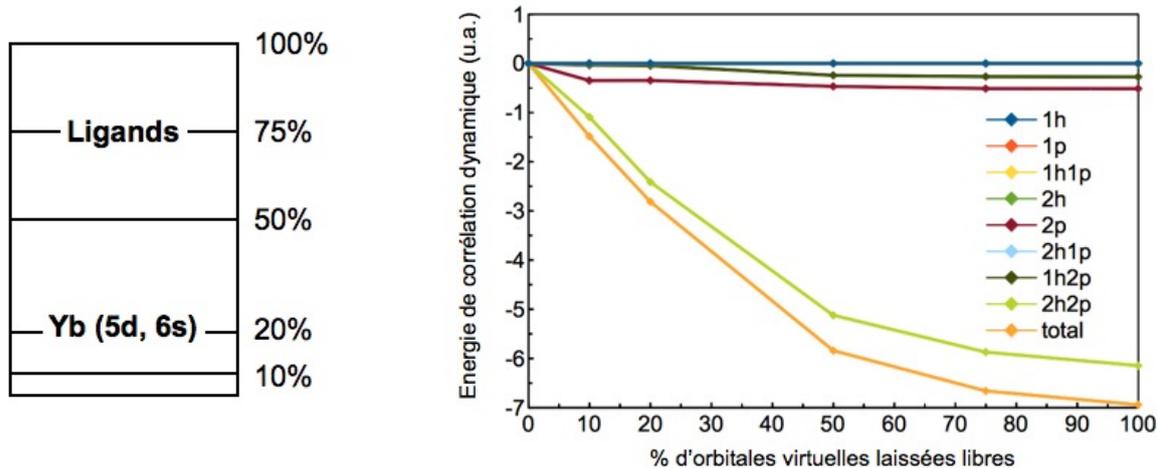


FIGURE 7.8 – A gauche : représentation schématique distribution énergétique des orbitales virtuelles. A droite : évolution de la contribution énergétique de chaque type d'excitation (1h, 1p, ..., 2h2p) dans l'énergie de corrélation dynamique, en fonction de l'espace CASPT2 considéré.

La décomposition de l'énergie de corrélation en terme de type d'excitation (i.e. 1h, 1p, 1h1p, 2h, 2p, 2h1p, 1h2p, 2h2p) pour chaque espace CASPT2 considéré montre bien que le poids des excitations 2h2p diminue lorsque le nombre d'orbitales virtuelles conservées dans l'espace CASPT2 diminue aussi (Fig. 7.8, à droite).

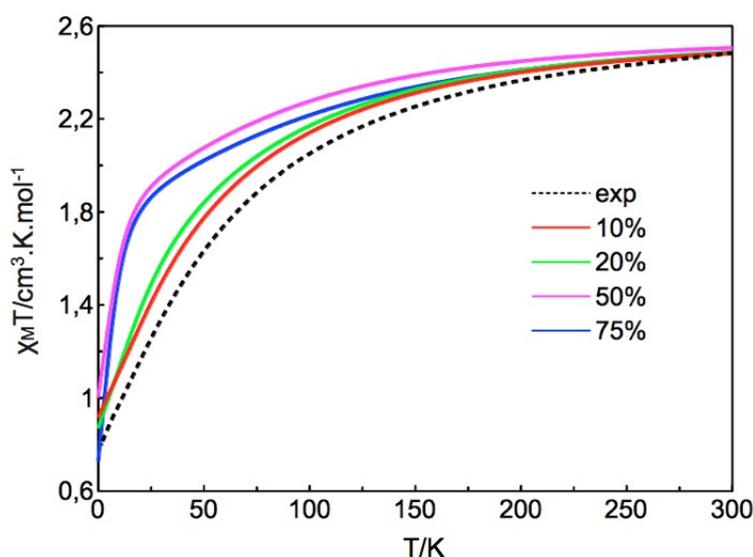


FIGURE 7.9 – Courbes de susceptibilité magnétiques calculées pour différents espaces CASPT2. La courbe expérimentale est représentée en noir pointillé.

On constate également que pour de petits espaces CASPT2, i.e. 10% et 20% d'orbitales virtuelles conservées, l'approche CASSCF/PT2/SI-SO parvient finalement à décrire correctement le comportement magnétique du complexe (**12**). En particulier, la forme de la courbe de susceptibilité magnétique est en bien meilleur accord avec l'expérience (Fig. 7.9), de même que la valeur du produit  $\chi T$  à basse température, reflètent finalement un état fondamental composé majoritairement de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 5/2\rangle$  (Tab. 7.4).

L'énergie de corrélation dynamique étant ajoutée directement aux énergies *spin-free* et non aux énergies spin-orbite, on décide de s'intéresser également à la composition des états spin-orbite en terme d'états *spin-free* pour améliorer notre compréhension du problème (Tab. 7.4).

Tableau 7.4 – Pour les différents espace CASPT2 considérés dans l'étude du complexe (**12**), ce tableau donne la différence d'énergie entre les deux premiers états spin-orbite du multiplet fondamental  $^2F_{7/2}$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ), ainsi que les fonctions d'onde associées en terme d'états propres  $|M_J\rangle$ , et en terme d'états *spin-free*. Pour le composé (**12**), les opérateurs de Stevens donnaient un état fondamental principalement composé de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 5/2\rangle$ , et un premier état excité principalement composé de l'état propre  $|M_J\rangle = |\pm 1/2\rangle$  (Tab. 7.3).

Différence d'énergie entre les deux premiers états spin-orbite						
	CASSCF	10%	20%	50%	75%	100%
	44	55	43	24	19	45
Fonction d'onde des deux premiers états spin-orbite						
	CASSCF	10%	20%	50%	75%	100%
1	$ \pm 7/2\rangle$	$ \pm 5/2\rangle$	$ \pm 5/2\rangle$	$ \pm 5/2\rangle,  \pm 1/2\rangle$	$ \pm 7/2\rangle,  \pm 3/2\rangle$	$ \pm 7/2\rangle$
2	$ \pm 5/2\rangle$	$ \pm 7/2\rangle$	$ \pm 7/2\rangle$	$ \pm 7/2\rangle,  \pm 3/2\rangle$	$ \pm 5/2\rangle,  \pm 1/2\rangle$	$ \pm 5/2\rangle$
Etats <i>spin-free</i> desquels ils sont composés						
1	$ 1\rangle,  3\rangle$	$ 2\rangle,  4\rangle$	$ 2\rangle,  4\rangle,  1\rangle$	$ 1\rangle,  3\rangle,  2\rangle$	$ 1\rangle,  2\rangle,  4\rangle,  3\rangle$	$ 1\rangle,  3\rangle$
2	$ 2\rangle,  4\rangle,  5\rangle$	$ 1\rangle,  3\rangle$	$ 3\rangle,  1\rangle$	$ 3\rangle,  2\rangle,  4\rangle$	$ 3\rangle,  2\rangle,  4\rangle,  1\rangle$	$ 2\rangle,  3\rangle,  4\rangle$

Pour de petits espaces CASPT2 (i.e. 10% et 20% d'orbitales virtuelles conservées), le premier doublet du multiplet  $^2F_{7/2}$  provient principalement de l'interaction des états *spin-free*  $|2\rangle$  et  $|4\rangle$ . Pour des espaces CASPT2 plus grands, il provient cette fois de l'interaction des états *spin-free*  $|1\rangle, |3\rangle$  et  $|2\rangle$ . Cette différence est directement corrélée à l'évolution de l'énergie des états *spin-free* avec l'espace CASPT2 (Fig. 7.10). En effet, pour les petits espaces CASPT2, on constate avec une certaine surprise que l'énergie de corrélation est telle qu'elle stabilise d'avantage le second état *spin-free* que le premier, entraînant l'inversion de ces deux niveaux par rapport à la référence CASSCF (Fig. 7.10, encadré noir). Une telle inversion est également observée entre les troisième et quatrième niveau *spin-free*, mais concerne cette fois tous les espaces CASPT2 considérés. Toutefois, l'effet est plus marqué pour les petits espaces CASPT2, où le quatrième niveau *spin-free* devient plus proche en énergie du premier niveau que du troisième (Fig. 7.10, encadré noir). Ce comportement assez inattendu est en corrélation directe avec le fait que pour les petits espaces CASPT2 (i.e. 10% et 20% d'orbitales virtuelles conservées) le comportement expérimental est finalement décrit correctement.

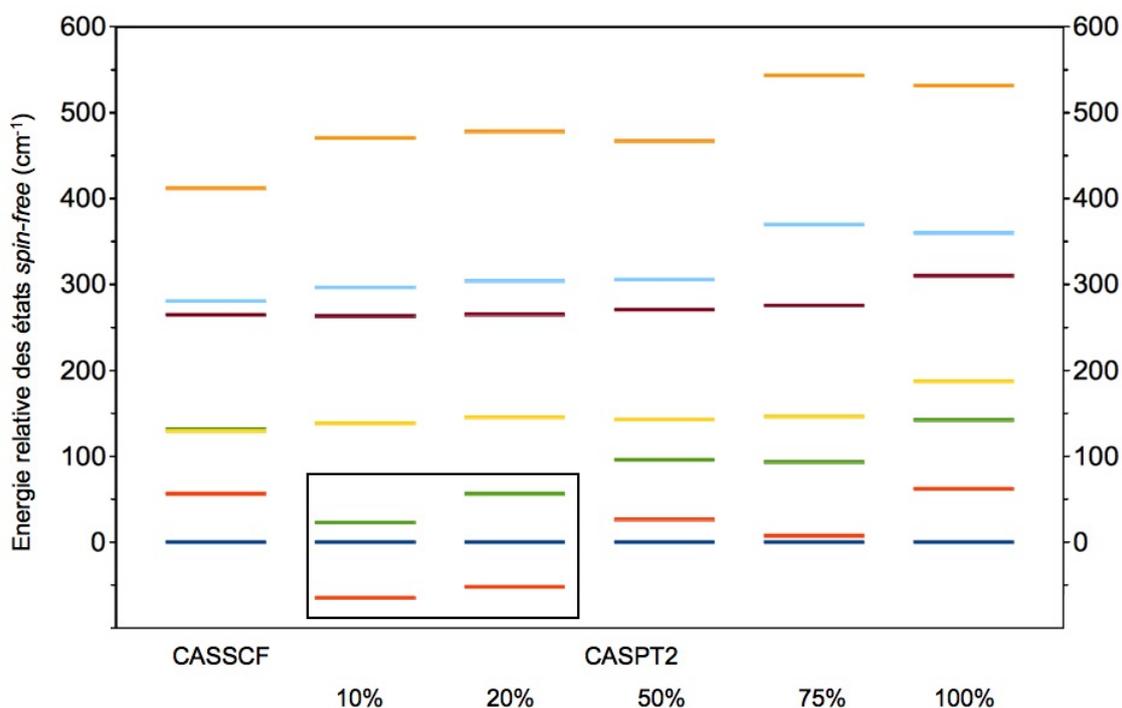


FIGURE 7.10 – Energies des 7 racines *spin-free* de l’ion ytterbium(III), en fonction de l’espace CASPT2. Les lignes bleues correspondent à l’état *spin-free* |1>, les lignes rouges, à l’état |2>, les lignes jaunes, à l’état |3>, les lignes vertes, à l’état |4>, les lignes marrons, à l’état |5>, les lignes bleues claires, à l’état |6) et les lignes oranges, à l’état |7),

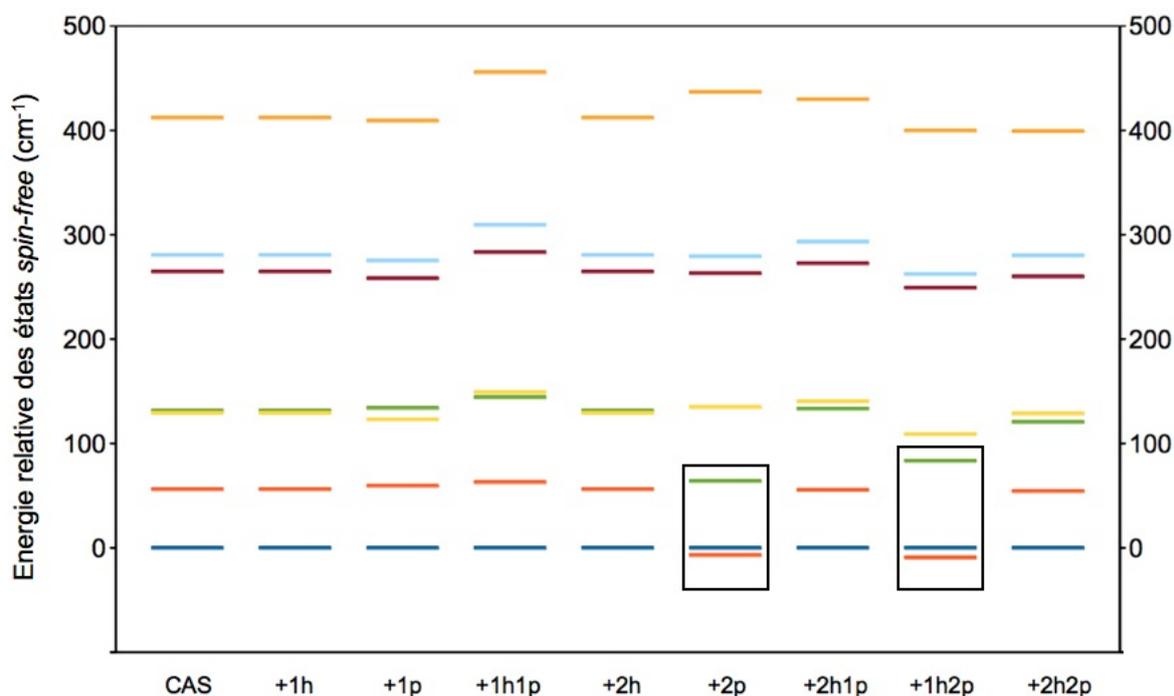


FIGURE 7.11 – Energies des 7 racines *spin-free* de l’ion ytterbium(III), par type d’excitation pour un espace CASPT2 avec 10% d’orbitales virtuelles conservées dans l’espace CASPT2. Le code couleur pour les états *spin-free* est le même que pour la figure (7.10).

Pour comprendre l'origine de ces évolutions énergétiques, on décide de pousser l'analyse à un niveau supérieur. En particulier, dans le cas d'un espace CASPT2 ne conservant que 10% des orbitales virtuelles, on décompose pour chaque racine *spin-free* l'énergie de corrélation par type d'excitation (Fig. 7.11). Il apparaît clairement que les inversions et stabilisations énergétiques affectant les premiers états *spin-free* est induite spécifiquement par les excitations de type 2p et 1h2p (Fig. 7.11, encadré noir). Ces excitations impliquent en particulier les orbitales vacantes 5d/6d et 6s de l'ytterbium(III) et peuvent donc être associées à des configurations électroniques de type  $(4f)^{12}(5d$  ou  $6d)^1$  ou  $(4f)^{12}(6s)^1$ . Dans le cas particulier de l'ion l'ytterbium(III) le fait de voir apparaître de telles configurations dans la fonction d'onde n'est pas complètement absurde. En effet, pour cet ion, les niveaux électroniques associés à la couche 5d sont relativement proches des niveaux électroniques de la couche 4f. L'existence de transitions de type  $(4f)^{13} \rightarrow (4f)^{12}(5d)^1$  a d'ailleurs été observée expérimentalement, en particulier par des mesures d'absorption. Elles possèdent cependant un temps de vie relativement court.

Finalement, pour le complexe **(12)**, la défaillance de l'approche CASSCF/PT2/SI-SO semble provenir du fait que la couche 5d influence de façon non négligeable le comportement magnétique du complexe. Il n'est donc tout simplement pas possible de décrire correctement le comportement magnétique de ce complexe avec un espace actif ne contenant que les orbitales et les électrons 4f. Plus précisément, des configurations excitées de type  $(4f)^{12}(5d)^1$  et  $(4f)^{12}(6s)^1$  influencent de façon non négligeable le comportement magnétique du complexe. Toutefois, ces dernières sont dans un premier temps masquées par les excitations de type 2h2p, qui à cause de la structure du complexe sont d'une intensité relativement importante. En éliminant artificiellement ces dernières du calcul, on parvient à faire émerger les contributions déterminantes, et donc le bon comportement magnétique du complexe.

### 7.3.2 Quid du complexe $\text{Yb}(\text{tta})_3\text{L}''$ ?

Pour le complexe **(11)**, une analyse par troncature des orbitales virtuelles est également réalisée. Cette dernière n'est malheureusement pas concluante, dans le sens où, peu importe le nombre d'orbitales virtuelles éliminées dans le calcul CASPT2, la description du comportement magnétique du complexe **(11)** reste inchangée et en désaccord avec l'expérience. Ceci peut s'expliquer soit par le fait que les raisons de l'échec de l'approche CASSCF/PT2/SI-SO ne sont pas les mêmes pour le complexe **(11)** que pour le complexe **(12)**, soit par le fait que la symétrie du complexe **(11)** est plus basse que celle du complexe **(12)**. Dans ce dernier cas, les orbitales virtuelles de l'ion ytterbium(III) ont tendance à être plus mélangées aux orbitales des ligands mais également plus distribuées en énergie que dans le complexe **(12)**. L'élimination des orbitales virtuelles par troncature de l'espace virtuel n'est donc pas la stratégie la plus adaptée pour éliminer correctement/complètement les excitations de type  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Une approche pour contourner ce problème consiste à localiser les orbitales virtuelles puis à éliminer, cette fois sélectivement, les orbitales de type  $\pi^*$ . La procédure de localisation implémentée dans MOLCAS [5] s'avère malheureusement peu efficace pour séparer les orbitales virtuelles de l'ion ytterbium(III) de celles des ligands.

Une alternative à la troncature de l'espace virtuel consiste à ne calculer l'énergie de corrélation que pour un ensemble d'orbitales moléculaires restreint. Dans le cas présent, cet ensemble est choisi de

façon à ne contenir que les orbitales de l'ion ytterbium(III) et de ses premiers voisins.<sup>c</sup> Malheureusement, ce traitement n'entraîne aucun changement dans la modélisation du comportement magnétique du complexe (**11**).

Une autre approche consiste à éliminer les orbitales  $\pi^*$  directement à la source, c'est-à-dire en éliminant, au moins en partie, les atomes qui constituent le système  $\pi$  du complexe. Pour le complexe (**11**), le ligand **L'** est donc remplacé par un simple ligand bipyridine. Cependant, dans ce cas également, aucun changement du comportement magnétique n'est observé avec la troncature de l'espace virtuel. Ceci suggère que contrairement au cas du complexe (**12**), les configurations excitées faisant intervenir des orbitales virtuelles de l'ion ytterbium(III) semblent ne jouer aucun rôle dans le comportement magnétique du complexe (**11**).

Au final, l'échec de toutes les approches proposées pour éliminer la contribution des excitations de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  dans le calcul de l'énergie de corrélation s'avère infructueuses. Ceci suggère que pour le complexe (**11**) les configurations de type  $(4f)^{12}(5d)^1$  et/ou  $(4f)^{12}(6s)^1$  ne sont pas impliquées dans le magnétisme de ce complexe.

Par contre, en raison de la présence du groupement TTF, le complexe (**11**) possède une certaine activité redox [6]. En particulier, l'oxydation du groupement TTF (eq. 7.1) libère un électron qui potentiellement peut être transféré à l'ion ytterbium(III), qui se retrouverait dans le degré d'oxydation formel (+II). L'ytterbium fait en effet partie des rares ions lanthanide à posséder une forme (+II) stable.



Dans cette hypothèse, l'ion ytterbium pourrait en fait posséder une valence mixte, intermédiaire entre les degrés d'oxydation (+III) et (+II) [7, 8]. Des configurations de type transfert de charge, i.e.  $(4f)^{14}\mathbf{L}'^{\circ}$  où  $\mathbf{L}'^{\circ}$  symbolise un ligand ayant perdu un électron, pourraient dans ce cas exister et affecter le comportement magnétique du complexe (**11**).

Cependant, on peut légitimement se demander comment un tel comportement peut se manifester dans le complexe (**11**) et pas dans le complexe (**10**) ? Très probablement, tous deux complexes possèdent une valence mixte, mais avec un *point d'équilibre* plus proche du degré d'oxydation (+III) pour le complexe (**10**) que pour le complexe (**11**). Une explication envisageable s'appuie sur la différence d'électronégativité entre les ligands  $hfac^-$  et  $tta^-$ . Les deux sont fortement attracteurs, mais le premier l'est plus que le second. Cette différence difficilement quantifiable, est peut-être, à elle seule, suffisante pour décaler la valence de l'ion ytterbium plutôt du côté (+III) ou plutôt du côté (+II). En effet, dans le domaine du magnétisme moléculaire, il existe de nombreux exemples (voir chapitre 1) où le simple fait de remplacer des ligands  $hfac^-$  par des ligands  $tta^-$  conduit à des différences notables dans le comportement magnétique [9, 10]. Dans le cas présent, aucune différence n'est cependant observée (Fig. 7.4). Peut-être est-ce simplement parce que la différence qui devrait être observée est absorbée par l'existence d'une valence mixte, plus ou moins déplacée vers le degré d'oxydation (+III) ?

Pour tester cette hypothèse, il faudrait avoir la démarche inverse de la troncature présentée pour le complexe (**12**), à savoir, tenter de ne conserver dans l'espace CASPT2 que les orbitales du ligand, et ensuite, *jouer* avec les contributions des différents types d'excitation.

c. Un tel choix est rendu possible par l'utilisation du mot-clés AFREEZE dans le calcul CASPT2.

## 7.4 Conclusion

Ce chapitre montre clairement que l'approche *ab initio* CASSCF/PT2/SI-SO ne peut être utilisée de façon aussi systématique pour étudier les complexes d'ytterbium(III) que pour étudier les complexes de dysprosium(III), par exemple.

Ceci vient du fait que pour l'ion ytterbium(III), la physique qui se cache derrière le comportement magnétique des complexes le contenant n'est pas la même que pour les complexes à base d'autres ions lanthanide trivalents. Plus précisément, des configurations électroniques autres que celles associées à la couche 4f semblent contribuer de façon non négligeable dans la fonction d'onde. Plus précisément, des configurations faisant intervenir les couches vacantes de l'ion ytterbium(III) peuvent contribuer, i.e. des configurations de type  $(4f)^{12}(5d)^1$  et/ou  $(4f)^{12}(6s)^1$ , mais également des configurations dites à transfert de charge faisant intervenir des orbitales des ligands, i.e. des configurations de type  $(4f)^{14}L^\circ$ . Ces configurations traduisent finalement la présence d'effets de covalence entre l'ion ytterbium(III) et les ligands qui l'entourent [11, 12]. Ces effets peuvent en effet affecter les orbitales vacantes 5d de l'ion ytterbium(III) [12], mais aussi dépendre du pouvoir redox des ligands [11].

Au final, la défaillance du traitement *ab initio* pour les complexes d'ytterbium(III) est propre à chaque système, puisqu'en fonction de la symétrie du complexe mais également du caractère donneur ou accepteur des ligands, l'origine du comportement magnétique peut *a priori* être différente.

Fondamentalement ce n'est pas l'approche CASSCF/PT2/SI-SO en tant que telle qui est responsable de cette défaillance. Elle est simplement incapable, avec un espace actif ne contenant que les électrons et les orbitales 4f, de décrire correctement la physique du système.

Dans ce contexte, la seule façon de rendre l'approche CASSCF aussi systématique que pour les autres ions lanthanide trivalents consiste à élargir l'espace actif, notamment avec les orbitales 5d, 6s et 6d de l'ion lanthanide trivalent, mais également avec des orbitales des ligands. A l'heure actuelle, l'approche CASSCF est bridée par la taille de l'espace actif qui ne peut pas dépasser les 14 électrons pour 14 orbitales. Une approche alternative permettant de contourner cette limite consiste à utiliser l'approche RASSCF [13]. La structuration du CAS en sous-espace permet notamment de garder en quelque sorte la main sur la physique de l'espace actif puisque les orbitales des espaces RAS1 et RAS sont choisies explicitement. Cependant, dans cette approche la convergence des différents sous-espaces est relativement compliquée. Une autre alternative, pour le coup très séduisante, consiste tout bonnement à abandonner l'approche CASSCF/CASPT2/SI-SO au profit d'approches plus élaborées de type DMRG [14, 15] ou encore CIPSI [16, 17]. Ces dernières rendent en effet possible l'utilisation d'espaces actifs de grande taille, notamment grâce à une sélection efficace des configurations les plus importantes du point de vue de la physique et de la chimie du système.

## Annexes

### Détails calculatoires : Yb(hfac)<sub>3</sub>L'' et Yb(tta)<sub>3</sub>L''

Pour les complexes Yb(hfac)<sub>3</sub>L'' et Yb(tta)<sub>3</sub>L'', les calculs *ab initio* (CASSCF/SI-SO et CASSCF/PT2/SI-SO) ont été réalisés avec la version 8.0 de MOLCAS [5], en utilisant un espace actif contenant uniquement les 13 électrons 4f et les 7 orbitales associées, i.e. CAS(13,7)SCF. Les calculs SA-CASSCF sont réalisés pour l'ensemble des 7 états *spin-free* doublets de l'ion ytterbium(III). Pour le calcul du couplage spin-orbite (CASSI-SO), ces 7 états *spin-free* doublets sont mis en interaction les uns avec les autres.

Dans les calculs CASPT2, les effets de la corrélation dynamique sont ajoutés à chacune des 7 racines *spin-free* de l'ion ytterbium(III). Le mot-clés FROZEN est utilisé pour éliminer les orbitales de cœur du calcul CASPT2 (i.e. les orbitales 1s pour les atomes de carbone, d'azote, d'oxygène et de fluor ; 1s et 2s pour les atomes de soufre, et jusqu'à l'orbitale 5s pour l'atome d'ytterbium). Dans le cas du complexe Yb(tta)<sub>3</sub>L'', où le calcul CASPT2 est également réalisé en éliminant des orbitales virtuelles de l'espace CASPT2, les mots-clés FNO et DELETE sont utilisés pour cette élimination d'orbitales. Pour ces complexes, les calculs CASPT2 sont d'abord réalisés avec une valeur de 0.25 pour l'*IMAGINARY SHIFT*, qui ne laisse apparaître aucun état intrus. Toutefois, par cohérence avec le complexe Yb(Murex)<sub>3</sub>, l'*IMAGINARY SHIFT* est fixé à 1.00. Enfin, la valeur de l'*IPEA SHIFT* (choix de l'hamiltonien de référence du traitement perturbatif) est fixée à 0.0. D'autres valeurs ont été testées mais n'ont conduit à aucun changement notable.

Les atomes sont décrits par des fonctions de base de type ANO-RCC [18, 19, 20]. Les contractions utilisées pour chaque atome sont données dans le tableau (7.5).

Tableau 7.5 – Contractions utilisées pour les fonctions de base ANO-RCC dans les complexes Yb(hfac)<sub>3</sub>L'' et Yb(tta)<sub>3</sub>L''.

Type d'atomes	Contraction
Yb	Yb.ano-rcc.Roos.25s22p15d11f4g2h.8s7p4d3f2g.
O*	O.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.4s3p2d.
O**	O.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
N*	N.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.4s3p2d.
N**	N.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
C	C.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
F	C.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
S	S.ano-rcc.Roos.17s12p5d4f2g.4s3p.
H	H.ano-rcc.Widmark.8s4p3d1f.2s.

\* Atomes contenus dans la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination (N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) autour de l'ion ytterbium(III).

\*\* Atomes autres que ceux de la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination autour de l'ion ytterbium(III).

Les calculs sont tous réalisés à partir des structures déterminées par diffraction des rayons X. Les positions des atomes d'hydrogène et de fluor sont optimisées par un calcul DFT (PBE0) avec Gaussian 09. Les ligands ( $L^+$ ,  $hfac^-$  et  $tta^-$ ) ne sont pas simplifiés.

## Détails calculatoires : $Yb(Murex)_3$

Pour le complexe  $Yb(Murex)_3$ , les calculs *ab initio* (CASSCF/SI-SO et CASSCF/PT2/SI-SO) ont été réalisés avec la version 8.0 de MOLCAS [5], en utilisant un espace actif contenant uniquement les 13 électrons 4f et les 7 orbitales associées, i.e. CAS(13,7)SCF. Le calcul SA-CASSCF est réalisé pour l'ensemble des 7 états *spin-free* doublets de l'ion ytterbium(III). Pour le calcul du couplage spin-orbite (CASSI-SO), les 7 états *spin-free* doublets sont mis en interaction les uns avec les autres.

Dans le calcul CASPT2, les effets de la corrélation dynamique sont ajoutés à chacune des 7 racines *spin-free*. Le mot-clés FROZEN est utilisé pour éliminer les orbitales de cœur du calcul CASPT2 (i.e. les orbitales 1s pour les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène, et jusqu'à l'orbitale 5s pour l'atome d'ytterbium). Le mot-clés FNO est utilisé pour éliminer les orbitales virtuelles du calcul CASPT2. Les états intrus sont éliminés avec une valeur de l'*IMAGINARY SHIFT* de 1.0. Cependant, peu importe la valeur donnée à l'*IMAGINARY SHIFT*, les corrections énergétiques sont identiques. Enfin, la valeur de l'*IPEA SHIFT* (choix de l'hamiltonien de référence du traitement perturbatif) est fixée à 0.0. D'autres valeurs ont été testées mais n'ont conduit à aucun changement notable.

Les atomes sont décrits par des fonctions de base de type ANO-RCC [18, 19, 20]. Les contractions utilisées pour chaque atome sont données dans le tableau (7.6).

Tableau 7.6 – Contractions utilisées pour les fonctions de base ANO-RCC dans le complexe  $Yb(Murex)_3$ .

Type d'atomes	Contraction
Yb	Yb.ano-rcc.Roos.25s22p15d11f4g2h.8s7p4d3f2g.
O*	O.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.4s3p2d.
O**	O.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
N*	N.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.4s3p2d.
N**	N.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
C	C.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
H	H.ano-rcc.Widmark.8s4p3d1f.2s.

\* Atomes contenus dans la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination ( $N_3O_6$ ) autour de l'ion ytterbium(III).

\*\* Atomes autres que ceux de la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination autour de l'ion ytterbium(III).

Le calcul est réalisé à partir de la structure déterminée par diffraction des rayons X, sans optimisation ni simplification des ligands.

## Bibliographie

- [1] Boulon, M.-E. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 350.
- [2] Singh, S. K., Gupta, T., and Rajaraman, G., *Chem. Commun.* **53** (2014) 10835.
- [3] Pointillart, F. et al., *Inorg. Chem.* **54** (2015) 5384.
- [4] Yi, X. et al., *Dalton Trans.* **42** (2013) 6728.
- [5] Aquilante, F. et al., *J. Comput. Chem.* **31** (2010) 224.
- [6] Bogart, J. A. et al., *Inorg. Chem.* **54** (2015) 2830.
- [7] Booth, C. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 17537.
- [8] Nocton, G., Booth, C. H., Maron, L., and Andersen, R. A., *Organometallics* **32** (2013) 5305.
- [9] Jung, J. et al., *Eur. J. Inorg. Chem* (2014) 3888.
- [10] Jung, J. et al., *Beilstein J. Nanotechnol.* **5** (2014) 2267.
- [11] Löble, M. W. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 2506.
- [12] Wang, Y., Schautz, F., Flad, H.-J., and Dolg, M., *J. Phys. Chem. A* **26** (1999) 5091.
- [13] Malmqvist, P. A., Rendell, A., and Roos, B. O., *J. Phys. Chem* **94** (1990) 5477.
- [14] White, S. R., *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 2863.
- [15] White, S. R., *Phys. Rev. B* **48** (1993) 10345.
- [16] Huron, B., Malrieu, J.-P., and Rancurel, P., *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 5745.
- [17] Evangelisti, S., Daudey, J.-P., and Malrieu, J.-P., *Chem. Phys.* **75** (1983) 91.
- [18] Roos, B. O., Lindh, R., Malmqvist, P.-A., Veryazov, V., and Widmark, P.-O., *J. Phys. Chem. A* **108** (2004) 2851.
- [19] Roos, B. O., Lindh, R., Malmqvist, P.-A., Veryazov, V., and Widmark, P.-O., *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 6575.
- [20] Roos, B. O. et al., *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 11431.



# Chapitre 8

## La luminescence des complexes d'ytterbium(III) comme outil de caractérisation du magnétisme

### Sommaire

---

<b>8.1</b>	<b>La luminescence des ions ytterbium(III) et le lien avec le magnétisme . . . . .</b>	<b>203</b>
<b>8.2</b>	<b>Etude comparative des propriétés de luminescence et du comportement magnétique . . . . .</b>	<b>204</b>
8.2.1	Les complexes $\text{Yb}(\text{hfac})_3\text{L}$ et $\text{Yb}(\text{hfac})_3\text{L}'$ . . . . .	204
8.2.2	Le dérivé $\text{Yb}(\text{Murex})_3$ . . . . .	208
8.2.3	Le dérivé $\text{Yb}(\text{tta})_3\text{L}''$ . . . . .	210
<b>8.3</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>212</b>
<b>Annexes</b>	<b>. . . . .</b>	<b>214</b>
	Détails calculatoires : $\text{Yb}(\text{hfac})_3\text{L}$ et $\text{Yb}(\text{hfac})_3\text{L}'$ . . . . .	214
	Détails calculatoires : $\text{Yb}(\text{tta})_3\text{L}''$ . . . . .	215
<b>Bibliographie</b>	<b>. . . . .</b>	<b>217</b>

---



## 8.1 La luminescence des ions ytterbium(III) et le lien avec le magnétisme

Comme la majorité des ions lanthanide trivalents, l'ion ytterbium(III) possède des propriétés optiques remarquables en plus de ses propriétés magnétiques (voir chapitre 1). En particulier, l'ion ytterbium(III) possède la capacité d'émettre des photons dans le proche infra-rouge par désexcitation radiative du multiplet  $^2F_{5/2}$  vers le multiplet  $^2F_{7/2}$ . Les transitions électroniques associées sont de type dipolaires électriques. Cette gamme de longueur d'onde correspondant à la fenêtre de transparence des milieux biologiques, la luminescence de l'ion ytterbium(III) est donc particulièrement adaptée pour des applications dans le domaine de l'imagerie médicale.

Avant de pouvoir observer cette désexcitation radiative, il faut cependant être capable d'exciter les électrons de l'ion ytterbium(III) ! En effet, d'après la loi de Laporte [1] les excitations directes f-f sont interdites. Elles sont donc peu efficace et conduisent à une émission d'intensité très faible. Une approche alternative pour amener les électrons du système dans le multiplet excité  $^2F_{5/2}$  de l'ion ytterbium(III) consiste à passer par un état intermédiaire. Si ce dernier appartient à un ligand donneur, on parle d'effet d'antenne (Fig. 8.1). Plus précisément, par absorption d'un photon dans le domaine du proche ultra-violet (autour de 450 nm), un électron est envoyé de l'état fondamental du système dans un état singulet excité du ligand (transition  $S_0 \rightarrow S_1$ ). Depuis cet état excité, l'électron peut soit retourner dans l'état fondamental  $S_1$  par fluorescence (émission rapide d'un photon car  $\Delta S = 0$ ), soit être transféré dans un état triplet excité  $T_1$  de plus basse énergie par un processus non radiatif. Depuis cet état triplet  $T_1$ , l'électron peut soit regagner l'état fondamental par phosphorescence cette fois (émission lente d'un photon car  $\Delta S \neq 0$ ), soit être finalement transféré dans l'un des micro-états associés au multiplet  $^2F_{5/2}$  de l'ion ytterbium(III). De là, l'électron gagne de façon non radiative le micro-état de plus basse énergie du multiplet  $^2F_{5/2}$  (loi de Kasha), avant de regagner le multiplet fondamental  $^2F_{7/2}$  par émission d'un photon dans le domaine du proche infra-rouge.

D'autres mécanismes sont également possibles tels que des mécanismes par transfert de charges entre les parties donneuse et acceptrice des ligands (i.e. type MLCT ou encore ILCT).

En terme de spectroscopie, le multiplet fondamental  $^2F_{7/2}$  de l'ion ytterbium(III) est caractérisé par le nombre quantique  $J = 7/2$  (et donc  $M_J = \pm 7/2, \pm 5/2, \pm 3/2$  ou  $\pm 1/2$ ). Par l'intermédiaire du champ cristallin, la dégénérescence des 8 micro-états associés est partiellement levée, conduisant à un ensemble de 4 doublets de Kramer (Fig. 8.1). De la même façon, la dégénérescence des 6 micro-états du multiplet  $^2F_{5/2}$  conduit à un ensemble de 3 doublets de Kramer. Dans le contexte de la luminescence et d'après la loi de Kasha, seul le doublet de plus basse énergie du multiplet  $^2F_{5/2}$  est capable de relaxer un électron vers les doublets du multiplet  $^2F_{7/2}$ . *A priori*, l'émission de l'ion ytterbium(III) ne peut conduire qu'à 4 pics de luminescence : un pic par doublet de Kramer du multiplet  $^2F_{7/2}$ . Dans le cas de complexe contenant un tel ion, cette particularité de son spectre d'émission peut être mise à profit pour remonter à l'énergie des 4 doublets de Kramer du multiplet fondamental, et donc à son comportement magnétique (formule de Van Vleck).

Dans le domaine du magnétisme moléculaire, les énergies des doublets de Kramer du multiplet fondamental  $^2F_{7/2}$  sont souvent déterminées par simulation des courbes de magnétisme à l'aide d'un hamiltonien modèle faisant intervenir des opérateurs de Stevens. Toutefois, cette approche repose sur d'importantes approximations concernant la symétrie du complexe étudié. Plus précisément, on consi-

dère généralement que la symétrie du complexe est déterminée uniquement par la première sphère de coordination. Ceci permet de réduire l'ensemble des 27 paramètres de champ cristallin à déterminer à seulement 3, pour un environnement de symétrie  $D_{4d}$  ( $B_2^0$ ,  $B_4^0$  et  $B_6^0$ ) ou à seulement 5, pour un environnement de symétrie  $D_{2d}$  ( $B_2^0$ ,  $B_4^0$ ,  $B_6^0$ ,  $B_4^4$  et  $B_6^4$ ). Toutefois, avec de telles approximations, seule l'énergie des premiers doublets du multiplet fondamental sont vraiment fiables.

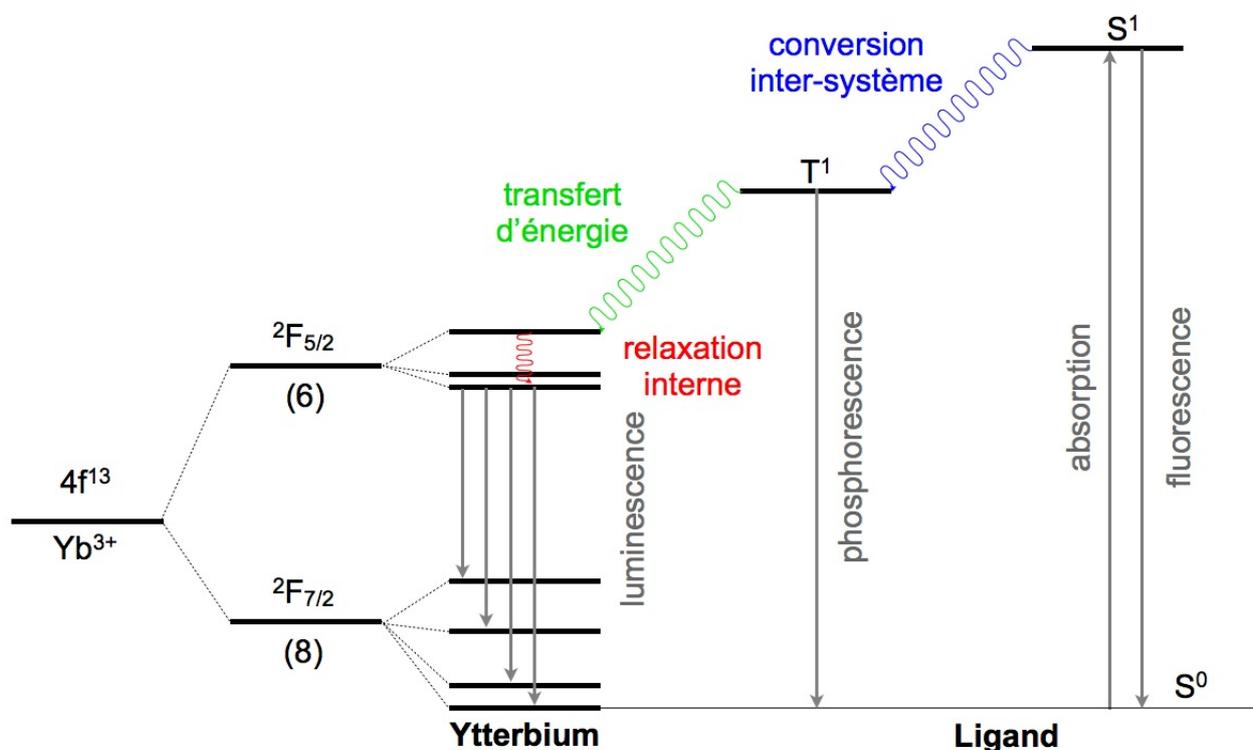


FIGURE 8.1 – Représentation schématique de l'effet d'antenne responsable de la luminescence des ions lanthanide trivalents, avec à gauche, la spectroscopie de l'ion ytterbium(III) et à droite, la spectroscopie du ligand associé à l'effet d'antenne.

Dans ce contexte, ce chapitre est dédié à l'étude des spectres d'émission de quatre complexes d'ytterbium(III), de structures plus ou moins différentes, pour lesquels on cherche à mettre en évidence le lien avec les énergies des doublets de Kramer du multiplet fondamental  $^2F_{7/2}$ , déterminées soit par l'intermédiaire d'un calcul *ab initio*, soit par simulation des courbes de magnétisme (Stevens).

## 8.2 Etude comparative des propriétés de luminescence et du comportement magnétique

### 8.2.1 Les complexes $Yb(hfac)_3L$ et $Yb(hfac)_3L'$

Les complexes  $Yb(hfac)_3L$  et  $Yb(hfac)_3L'$  [2], où  $L$  et  $L'$  sont les ligands dérivés du TTF représentés dans la figure (8.2), sont isostructuraux aux complexes (2) et (3), étudiés dans le chapitre 3 [3]. Ils sont notés (13) et (14) dans la suite. Pour le complexe (14), tout comme pour le complexe (3), le comportement magnétique est gouverné par l'existence d'une liaison hydrogène supramoléculaire.

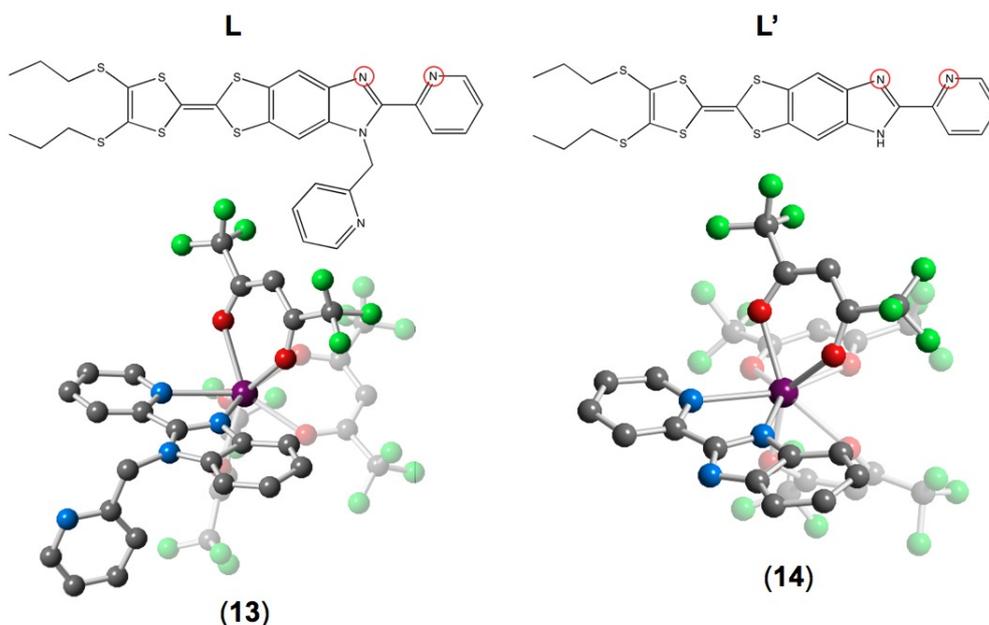


FIGURE 8.2 – Représentation de la structure chimique des ligands **L** et **L'** dérivés du TTF, ainsi qu'une version simplifiée des complexes **(13)** et **(14)**, i.e. sans la partie TTF des ligands **L** et **L'**. Les cercles rouges sur la structure des ligands notifient les atomes se liant à l'ion ytterbium(III). Les sphères grises correspondent aux atomes de carbone, les sphères bleues claires, aux atomes d'azote, les sphères rouges, aux atomes d'oxygène, les sphères vertes, aux atomes de fluor et la sphère violette, à l'atome d'ytterbium(III). Les atomes d'hydrogène sont omis par soucis de clarté.

En terme de luminescence, l'excitation des complexes **(13)** et **(14)** à une longueur d'onde de 465 nm conduit à des spectres d'émission caractéristiques de la transition  ${}^2F_{5/7} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  de l'ion ytterbium(III) (Fig. 8.3). Dans les deux cas, l'émission est garantie par effet d'antenne des ligands **L** et **L'**. A température ambiante, les deux spectres ont globalement la allure similaire (Fig. 8.3), même si l'émission est plus faible en intensité pour le complexe **(14)** que pour le complexe **(13)**. Ceci peut s'expliquer par la présence des liaisons hydrogène supramoléculaires, qui, à température ambiante, conduisent à l'apparition de vibrations de type N-H capable de *quencher* en partie l'émission du complexe **(14)**.

Toujours à température ambiante (Fig. 8.3), 4 pics et épaulements sont observés dans les spectres des deux complexes, avec des énergies de  $10214\text{ cm}^{-1}$ ,  $9930\text{ cm}^{-1}$ ,  $9766\text{ cm}^{-1}$  et  $9681\text{ cm}^{-1}$  pour le complexe **(13)**, et des énergies de  $10194\text{ cm}^{-1}$ ,  $9960\text{ cm}^{-1}$ ,  $9785\text{ cm}^{-1}$  et  $9690\text{ cm}^{-1}$  pour le complexe **(14)**. Les différences d'énergie tirées de ces pics sont en relativement bon accord avec les énergies obtenues par simulation des courbes de magnétisme (Stevens), mais également avec celles tirées du calcul *ab initio* (Tab. 8.1). Typiquement, pour un même doublet, les différences sont de l'ordre de la vingtaine de nombres d'onde.

Les spectres obtenus à 77 K possèdent quant à eux une structure fine plus complexe, avec un total d'au moins 6 pics pour le complexe **(13)**, et d'au moins 5 pics pour le complexe **(14)**. Les pics additionnels sont situés à  $9970\text{ cm}^{-1}$  et  $9715\text{ cm}^{-1}$  (i.e.  $244\text{ cm}^{-1}$  et  $457\text{ cm}^{-1}$ ) pour le complexe **(13)** (Fig. 8.3 à droite), et à  $9737\text{ cm}^{-1}$  (i.e.  $457\text{ cm}^{-1}$ ), pour le complexe **(14)**. Ces pics peuvent être attribués à des bandes d'émission provenant de doublets de Kramer autres que celui de plus basse énergie dans le multiplet  ${}^2F_{5/2}$  (Fig. 8.4, i), mais peuvent également provenir d'une contribution

vibrationnelle intra- ou inter-maille (Fig. 8.4, ii).

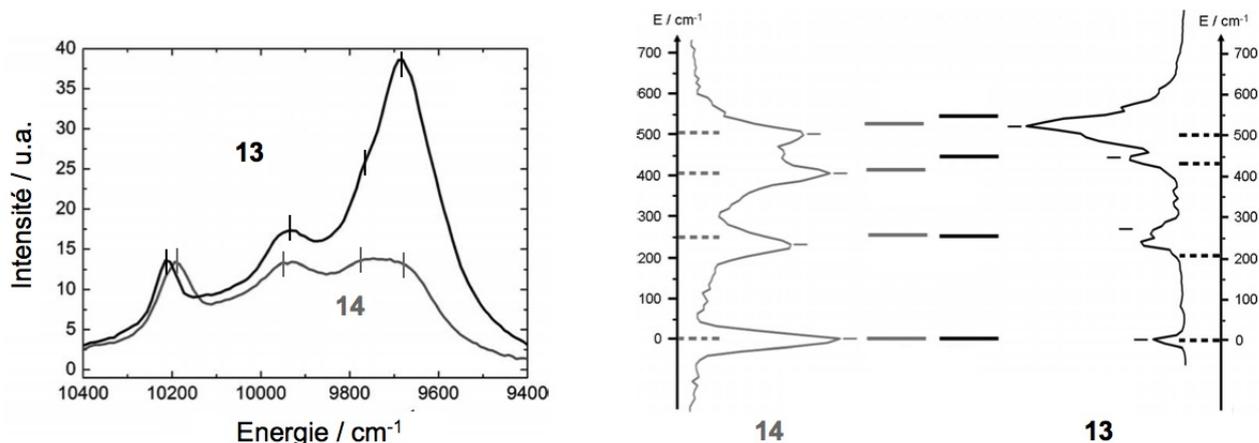


FIGURE 8.3 – Spectre de luminescence à l'état solide des complexes **(13)** (en noir) et **(14)** (en gris) à température ambiante (à gauche) et à 77 K (à droite). Les lignes pleines correspondent aux énergies tirées de la simulation des données expérimentales (Stevens), et les lignes pointillées, aux énergies *ab initio*. Les tirets fins au sommet des pics de luminescence correspondent aux énergies d'émission. Représentation tirée de la référence [3].

Tableau 8.1 – Energies relatives (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des doublets de Kramer du multiplet fondamental des complexes **(13)** et **(14)**, déterminées à partir du spectre d'émission, des opérateurs de Stevens<sup>1</sup> et du calcul *ab initio*<sup>2</sup>.

	<b>(13)</b>			<b>(14)</b>		
	émission	Stevens	<i>ab initio</i>	émission	Stevens	<i>ab initio</i>
${}^2F_{7/2}$	0	0	0	0	0	0
	284	251	210	234	259	252
	448	459	436	409	416	407
	533	544	503	504	522	504
${}^2F_{5/2}$	-	-	10401+0	-	-	10411+0
	-	-	10411+203	-	-	10401+253
	-	-	10411+409	-	-	10401+403

<sup>1</sup> Les opérateurs de Stevens utilisés sont les suivants :  $\hat{H} = B_2^0\hat{O}_2^0 + B_4^0\hat{O}_4^0 + B_6^0\hat{O}_6^0$ , pour l'environnement de symétrie  $D_{4d}$  du complexe  $\text{Yb}(\text{hfac})_3\mathbf{L}$  et  $\hat{H} = B_2^0\hat{O}_2^0 + B_4^0\hat{O}_4^0 + B_6^0\hat{O}_6^0 + B_4^4\hat{O}_4^4 + B_4^6\hat{O}_4^6$ , pour l'environnement de symétrie  $D_{2d}$  du complexe  $\text{Yb}(\text{hfac})_3\mathbf{L}'$ .

<sup>2</sup> Voir l'annexe p. 214 pour les détails calculatoires.

Dans le cas du complexe **(13)**, en se basant sur l'énergie de ces pics additionnels, on peut envisager de placer le second doublet de Kramer du multiplet  ${}^2F_{5/2}$  environ  $40 \text{ cm}^{-1}$  au-dessus du premier doublet (Fig. 8.4). Toutefois, cette différence d'énergie est loin d'être en accord avec celle déterminée tirée du calcul *ab initio* (Tab. 8.1), qui place plutôt le second doublet de Kramer environ  $200 \text{ cm}^{-1}$  au-dessus du premier. Ce désaccord peut s'expliquer soit par le fait le calcul n'est pas capable de

reproduire correctement l'énergie relative des différents doublets de Kramer du multiplet  ${}^2F_{5/2}$  (voir chapitre 7), soit par le fait que ces pics additionnels sont plutôt d'origine vibrationnelle.

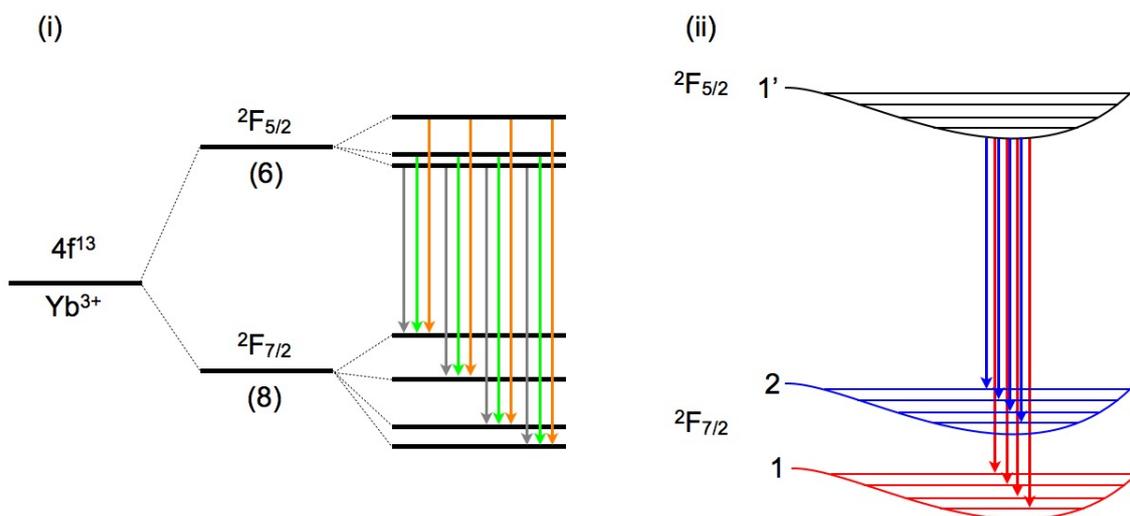


FIGURE 8.4 – Représentation schématique (i) de l'émission depuis des doublets de Kramer autres que celui de plus basse énergie du multiplet  ${}^2F_{5/2}$  (flèches oranges et vertes) et (ii) de contributions vibrationnelles des doublets de Kramer du multiplet  ${}^2F_{7/2}$  (deux doublets de Kramer représentés en rouge et bleu).

Pour trancher entre ces deux hypothèses, on se propose de calculer (*ab initio*) la force d'oscillateur de chacune des transitions envisageable<sup>a</sup> entre les doublets de Kramer des multiplets  ${}^2F_{5/2}$  et  ${}^2F_{7/2}$ . Puisque les forces d'oscillateur sont toutes du même ordre de grandeur, que ce soit pour le complexe (13) ou le complexe (14), toutes les transitions sont *a priori* possibles, et ce, dans les deux complexes. Toutefois, ce n'est pas parce qu'une transition est possible qu'elle est forcément observée. Tout dépend en fait du temps de vie de l'état excité impliqué dans le processus d'émission.<sup>b</sup> Plus son temps de vie est grand, plus la probabilité d'observer une raie d'émission est grande. Malheureusement, il n'est pas possible d'accéder simplement à ces temps de vie, que ce soit par l'expérience ou par le calcul.

Au final, que ce soit pour le complexe (13) ou le complexe (14), même si les temps de vie des

a. Pour l'ion ytterbium(III), les transitions entre les doublets de Kramer des multiplets  ${}^2F_{5/2}$  et  ${}^2F_{7/2}$  sont de nature dipolaire électrique. Il est donc possible de déterminer leur force d'oscillateur telle que :

$$f = \frac{2}{3} MTD^2 \Delta E \quad (8.1)$$

avec  $\Delta E$  la différence d'énergie entre les deux doublets de Kramer considérés et MTD, le moment de transition dipolaire associé, qui est défini tel que :

$$MTD = \langle \psi_a | (q_1 r_1 + q_2 r_2 + q_3 r_3 + \dots) | \psi_b \rangle \quad (8.2)$$

avec  $q_1, q_2, q_3, \dots$ , la charge de chaque atome de la molécule,  $r_1, r_2, r_3, \dots$  la distance de chaque charge au barycentre et  $|\psi_a\rangle$  et  $|\psi_b\rangle$  les fonctions d'onde des doublets de Kramer impliqués dans la transition considérée.

b. En réalité, l'émission peut également être *quenchée* par d'autres mécanismes. Typiquement, des mécanismes de conversion interne (radiatifs et non radiatifs) peuvent être considérés, de même que des mécanismes de collisions entre particules. Ces mécanismes ne seront pas abordés ici.

différents micro-états du multiplet  ${}^2F_{5/2}$  ne sont pas connus, comme toutes les transitions sont *a priori* possibles, on comprend bien que le nombre de pics devrait être un multiple de 4 dans le cas où le micro-état de plus basse énergie du multiplet  ${}^2F_{5/2}$  ne serait pas le seul à émettre. Or ce n'est clairement pas le cas ici. Très probablement, les pics additionnels proviennent donc de contributions vibrationnelles.

## 8.2.2 Le dérivé $\text{Yb}(\text{Murex})_3$

Ayant déjà été largement étudié dans le chapitre précédent, le complexe  $\text{Yb}(\text{Murex})_3$  (Fig. 8.5) [4], noté (**12**), n'est pas décrit dans les détails ici.

En terme de luminescence, l'excitation du complexe (**12**) à une longueur d'onde comprise entre 400 nm et 500 nm conduit à des bandes d'émission caractéristique de la transition  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  de l'ion ytterbium(III) et localisées principalement dans le domaine du proche infra-rouge (Fig. 8.6). Dans ce complexe, tout comme précédemment, la luminescence est assurée par effet d'antenne des ligands murexide. La déconvolution de ce spectre par un ensemble de fonctions gaussiennes conduit à un total de 8 pics, soit deux fois plus qu'attendu. Les énergies associées à ces pics sont les suivantes :  $10237 \text{ cm}^{-1}$ ,  $10202 \text{ cm}^{-1}$ ,  $10167 \text{ cm}^{-1}$ ,  $10129 \text{ cm}^{-1}$ ,  $10042 \text{ cm}^{-1}$ ,  $10000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $9876 \text{ cm}^{-1}$  et  $9836 \text{ cm}^{-1}$  (Tab. 8.2).

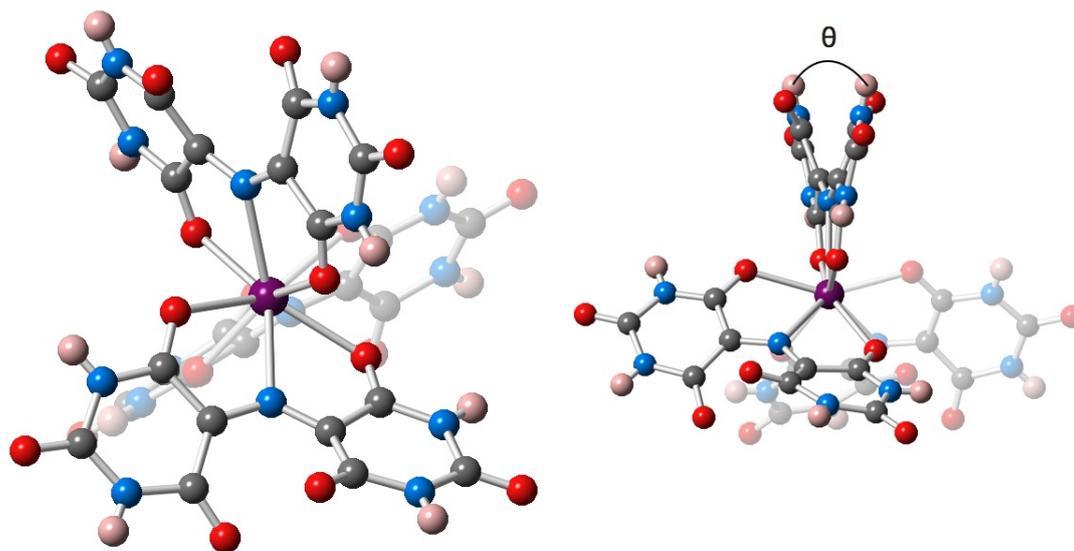


FIGURE 8.5 – Représentation de la structure du complexe (**12**).  $\theta$  correspond à l'angle dièdre entre les deux groupements barbituriques des ligands Murex. Les sphères grises correspondent aux atomes de carbone, les sphères bleues claires, aux atomes d'azote, les sphères rouges, aux atomes d'oxygène, les sphères roses pâles, aux atomes d'hydrogène et la sphère violette, à l'atome d'ytterbium.

Comme précédemment, ce nombre de pics peut être lié à des processus d'émission depuis plusieurs des doublets de Kramer du multiplet  ${}^2F_{5/2}$  (Fig. 8.4, i) ou encore à des effets vibrationnels (Fig. 8.4, ii). Mais dans le cas du complexe (**12**), une autre explication, basée sur des considérations structurales, est également envisageable. Du fait de l'enroulement des ligands murexide autour de l'ion ytterbium(III), et de la chiralité hélicoïdale que cet enroulement confère au complexe (**12**), il existe deux isomères, notés  $\Delta$  et  $\Lambda$ , pour ce complexe. De plus, chaque ligand murexide possède une forme

d'atropoisométrie de par la présence d'un angle dièdre entre ses deux groupements barbituriques (Fig. 8.5). Les deux formes possibles d'atropoisométrie sont notées  $\delta$  et  $\lambda$ . Comme la maille cristalline du composé possède un centre d'inversion, seules les isomères ( $\Delta$ ,  $\lambda 3$ ) et ( $\Lambda$ ,  $\delta 3$ ) sont présents. Ces derniers étant cependant énantiomères, ils possèdent les mêmes propriétés physiques, et donc les mêmes spectres d'émission (en terme d'énergies relatives). Toutefois, ces deux énantiomères peuvent émettre avec un léger décalage, et donc conduire à un dédoublement des pics de luminescence. Cependant, la détermination d'un unique temps de vie caractéristique pour l'émission du complexe (**12**) suggère qu'il n'existe qu'une seule espèce émettant, invalidant ainsi la thèse des espèces énantiomères.

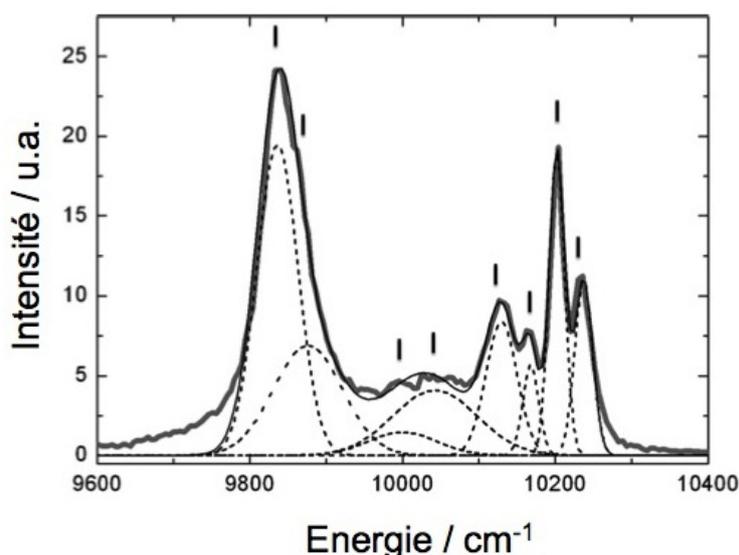


FIGURE 8.6 – Représentation du spectre d'émission du complexe (**12**) à l'état solide et à 77K, avec les fonctions gaussiennes de la déconvolution. Représentation tirée de la référence [5].

Tableau 8.2 – Energies relatives (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des doublets de Kramer du multiplet fondamental du composé (**12**), déterminées à partir du spectre d'émission, des opérateurs de Stevens<sup>1</sup> et du calcul *ab initio*<sup>2</sup>.

	émission	Stevens	<i>ab initio</i>
${}^2F_{7/2}$	0	0	0
	73	20	55
	202	143	193
	366	326	327
${}^2F_{5/2}$	10202 + 0	-	10342 + 0
	10202 + 39	-	10342 + 38
	10202 + ?	-	10342 + 234

<sup>1</sup> Les opérateurs de Stevens utilisés sont les suivants :  $\hat{H} = B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_6^0 \hat{O}_6^0 + B_6^6 \hat{O}_6^6$ , pour un environnement de symétrie  $D_{3h}$ .

<sup>2</sup> Voir l'annexe du chapitre précédent p. 196 pour les détails calculatoires.

Cependant, par comparaison des énergies des pics d'émission du complexe (**12**), on constate que celles-ci sont distantes deux à deux d'environ  $40\text{ cm}^{-1}$ . Ceci suggère que le dédoublement des pics provient de l'émission simultanée de deux doublets de Kramer du multiplet  ${}^2F_{5/2}$ , distants d'environ  $40\text{ cm}^{-1}$ . Les énergies relatives des pics de luminescence avec les énergies *ab initio* des 4 doublets de Kramer du multiplet  ${}^2F_{7/2}$  (voir l'annexe p. 198 pour les détails calculatoires) et les énergies tirées de la simulation des courbes de magnétisme (Stevens), sont d'ailleurs en très bon accord (Tab. 8.2). Les différences sont de l'ordre de la trentaine de nombres d'onde. Egalement, le calcul *ab initio* place le second doublet de Kramer du multiplet  ${}^2F_{5/2}$  exactement  $38\text{ cm}^{-1}$  au-dessus du premier doublet, suggérant que le nombre élevé de pics dans le spectre provient bel et bien de l'émission depuis deux doublets de Kramer du multiplet  ${}^2F_{5/2}$  (Tab. 8.2). Ceci est également confirmé par le calcul des forces d'oscillateur, qui sont cette fois encore du même ordre de grandeur pour toutes les transitions envisageables entre les doublets de Kramer des multiplets  ${}^2F_{5/2}$  et  ${}^2F_{7/2}$ .

### 8.2.3 Le dérivé $\text{Yb}(\text{tta})_3\text{L}'''$

Le complexe  $\text{Yb}(\text{tta})_3\text{L}'''$ , où  $\text{L}'''$  est le ligand dérivé du TTF représenté sur la figure (8.7) [6], est caractérisé par la relaxation lente de son moment magnétique (en champ non nul et jusqu'à une température de 4 K), mais également par des propriétés de luminescence. Il est noté (**15**) dans la suite.

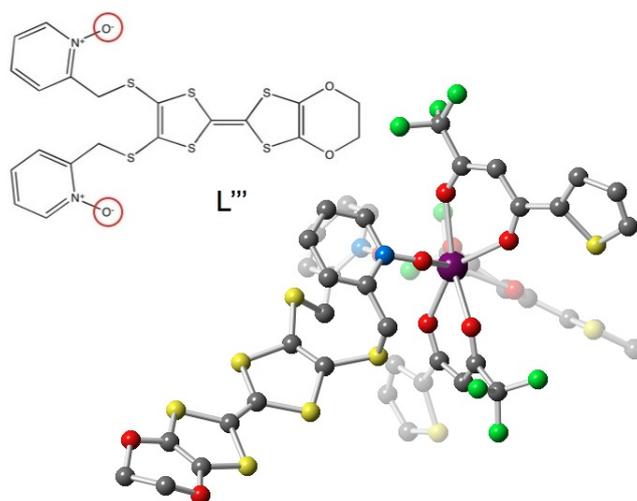


FIGURE 8.7 – Représentation de la structure chimique du ligand  $\text{L}'''$  dérivé du TTF et du complexe (**15**). Les sphères grises correspondent aux atomes de carbone, les sphères bleues claires, aux atomes d'azote, les sphères rouges, aux atomes d'oxygène, les sphères vertes, aux atomes de fluor, les sphères jaunes, aux atomes de soufre et la sphère violette, à l'atome d'ytterbium. Les atomes d'hydrogène sont omis par soucis de clarté.

Dans le complexe (**15**), l'ion ytterbium(III) possède un environnement  $\text{O}_8$  de symétrie  $D_{4d}$  (anti-prisme à base carrée) où deux atomes des 8 atomes d'oxygène proviennent du ligand  $\text{L}'''$ , et les six atomes d'oxygène restants, des 3 ligands  $\text{tta}^-$ . Ce complexe cristallise dans le groupe d'espace  $\text{P}\bar{1}$ . Dans le cristal, la plus petite distance Yb-Yb étant de  $9.747\text{ \AA}$ , les unités moléculaires sont considérées comme suffisamment éloignées les unes des autres pour ne pas interagir, malgré la formation de dimères en tête-bêche par  $\pi$ -stacking.

L'irradiation du complexe (**15**) à une longueur d'onde de 450 nm conduit à l'émission caractéristique de la transition  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  de l'ion ytterbium(III) (Fig. 8.8). Comme précédemment, la luminescence est assurée par effet d'antenne du ligand  $L''$ . Sur le spectre obtenu à 77 K (Fig. 8.8, i), 8 pics sont identifiés, sous forme de maxima et d'épaulements. Ils sont situés aux énergies suivantes :  $10230\text{ cm}^{-1}$ ,  $9980\text{ cm}^{-1}$ ,  $9940\text{ cm}^{-1}$ ,  $9900\text{ cm}^{-1}$ ,  $9860\text{ cm}^{-1}$ ,  $9756\text{ cm}^{-1}$ ,  $9722\text{ cm}^{-1}$  et  $9624\text{ cm}^{-1}$ . Tout comme pour le complexe (**12**), ce nombre de pics est deux fois plus important que celui attendu, i.e. 4 pics. Les raisons à cela peuvent être soit l'émission depuis un autre doublet de Kramer du multiplet  ${}^2F_{5/2}$  que celui de plus basse énergie (Fig. 8.4, i), soit la contribution de niveaux vibrationnels des doublets de Kramer du multiplet  ${}^2F_{7/2}$  (Fig. 8.4, ii), soit la combinaison de ces deux raisons.

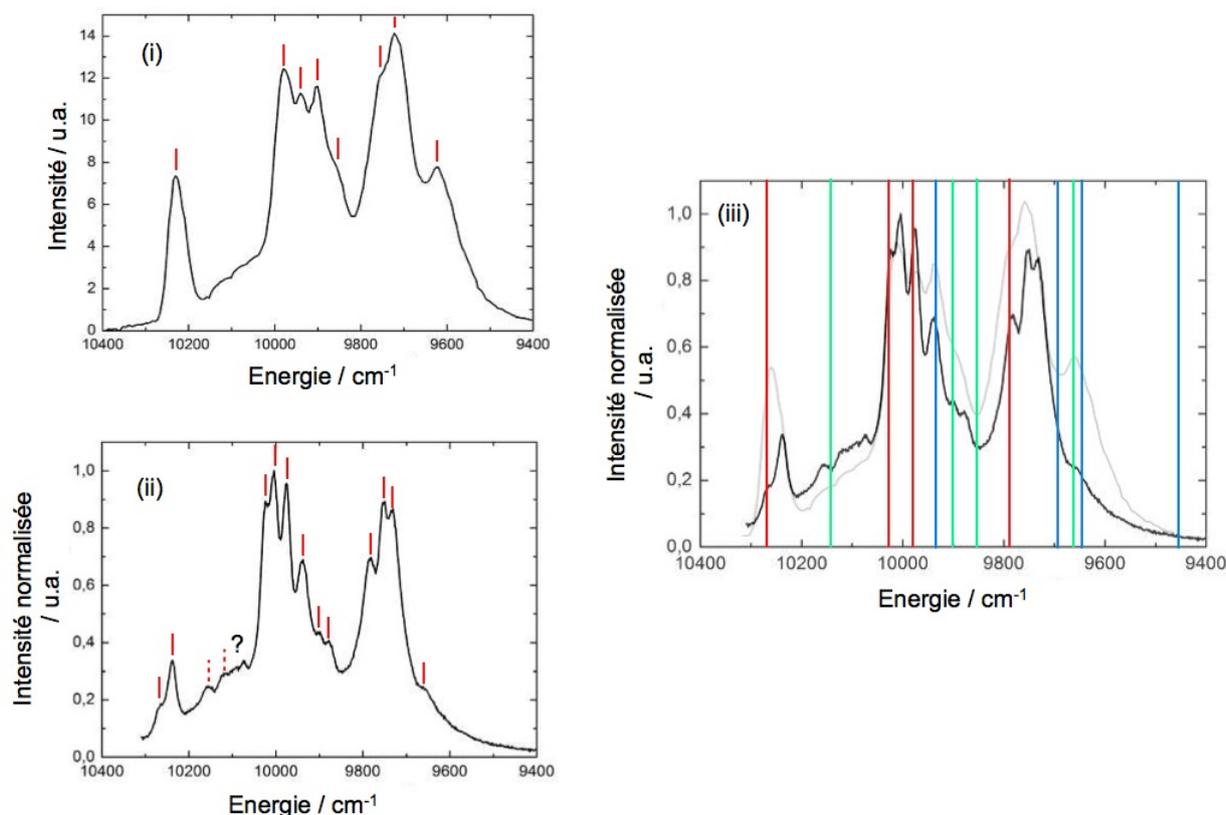


FIGURE 8.8 – Représentation du spectre de luminescence du complexe (**15**) obtenu pour un échantillon à l'état solide et à 77K, (i) par irradiation du ligand (effet d'antenne) et (ii) par excitation laser directe des bandes f-f. La superposition des spectres de luminescence avec les énergies ab initio est représentée en (iii) avec en rouge les énergies pour les transitions du doublet de Kramer de plus basse énergie du multiplet  ${}^2F_{5/2}$ , en vert, les transitions depuis le second doublet de Kramer, et en bleu, depuis le troisième doublet de Kramer. Représentation tirée de la référence [7].

Dans l'intention de discriminer l'origine des différents pics de luminescence, le spectre est également enregistré par excitation laser directe des bandes f-f (Fig. 8.8, ii). Le spectre ainsi obtenu couvre la même gamme d'énergie que le premier spectre à 77 K. Il présente également quelques différences notables notamment en ce qui concerne l'intensité et le nombre de pics observés. En effet, la structure fine de ce nouveau spectre fait apparaître non pas 8 mais au moins 14 pics et épaulement, soit même plus que les 12 pics attendus dans le cas où tous les doublets de Kramer du multiplet  ${}^2F_{5/2}$  émettent.

En prenant le pic le plus à gauche du spectre (Fig. 8.8, ii) comme origine du spectre, c'est-à-

dire, en lui associant le doublet de Kramer de plus basse énergie du multiplet  ${}^2F_{7/2}$ , il est possible de trouver une correspondance pour les trois autres doublets de Kramer du même multiplet en se basant sur les énergies *ab initio*. Ces correspondances sont représentées par des lignes rouges sur la figure (8.8, iii). Ces énergies ainsi que les énergies *ab initio* sont résumées dans le tableau (8.3). Les différences entre ces deux jeux d'énergies sont de l'ordre de la quinzaine de nombres d'onde. De la même façon, les énergies associées aux transitions depuis les second et troisième doublets de Kramer du multiplet  ${}^2F_{5/2}$  sont représentées respectivement par des lignes vertes et bleues sur la figure (8.8, iii). Pour ces transitions, malgré des forces d'oscillateur favorables à l'observation de transitions, la correspondance avec les pics de luminescence n'est pas concluante. En particulier, des transitions sont calculées autour de  $9850\text{ cm}^{-1}$  et de  $9425\text{ cm}^{-1}$ , alors qu'aucun pic n'est présent.

Tableau 8.3 – Energies relatives (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des doublets de Kramer du multiplet fondamental  ${}^2F_{7/2}$  pour le complexe (15), déterminées à partir du spectre d'émission et du calcul *ab initio*<sup>1</sup>.

	émission	<i>ab initio</i>
${}^2F_{7/2}$	0	0
	234	234
	300	298
	488	467
${}^2F_{5/2}$	-	10382 + 0
	-	10382 + 126
	-	10382 + 351

<sup>1</sup> Voir l'annexe p. 215 pour les détails calculatoires.

Le désaccord entre les pics effectivement observés et les transitions suggérées par les énergies *ab initio* signifie soit que les énergies calculées pour les doublets de Kramer du multiplet  ${}^2F_{5/2}$  ne sont pas fiables, soit que le spectre d'émission possède également une contribution vibrationnelle. Egalement, le fait même d'observer plus de 12 pics suggère fortement une contribution vibrationnelle non négligeable. Au final, aucune conclusion ne peut donc être tirée quant à l'origine de tous les pics observés par excitation directe f-f.

### 8.3 Conclusion

Ce chapitre a clairement mis en évidence le lien entre les pics de luminescence du spectre d'émission des complexes d'ytterbium(III) et l'énergie des doublets de Kramer du spectre spin-orbite. En effet, pour les quatre complexes étudiés dans ce chapitre, (12), (13), (14) et (15), il a été possible à chaque fois de trouver une correspondance quasi-parfaite entre les énergies de ces pics et l'énergie des 4 doublets de Kramer du multiplet fondamental  ${}^2F_{7/2}$  de l'ion ytterbium(III), qu'elles soient déterminée par un calcul *ab initio* ou par simulation des données de magnétométrie (Stevens). Le spectre d'émission des complexes d'ytterbium(III) peut donc être vu comme une photographie de

l'éclatement énergétique du multiplet  ${}^2F_{7/2}$  de l'ion ytterbium(III) dans le complexe en question, et donc comme un outil d'analyse du comportement magnétique de ces complexes.

En poussant l'analyse du spectre, comme pour le complexe (**12**), il est même possible d'obtenir des informations sur l'éclatement énergétique du multiplet excité  ${}^2F_{5/2}$ . Toutefois, pour la majorité des systèmes, la complexité de la structure fine du spectre d'émission rend une telle analyse non-triviale, même avec l'aide des énergies spin-orbite *ab initio* ou des forces d'oscillateur.

Dans ce contexte, la détermination des temps de vie des différents micro-états provenant du multiplet émettant (i.e. du multiplet  ${}^2F_{5/2}$ ) pourrait s'avérer d'une aide précieuse pour déterminer l'origine des pics de luminescence. Egalement, des mesures de spectroscopie à très basse température pourraient permettre d'affiner davantage l'allure de tels spectres, et donc éventuellement de faciliter l'identification des contributions vibrationnelles.

Les études présentées dans ce chapitre, i.e. où le spectre d'émission d'un complexe de lanthanide est analysé en corrélation directe avec ses données de magnétisme, n'ont rien d'avant-gardistes. Un certain nombre d'études de ce type sont en effet déjà présentes dans la littérature, aussi bien pour des complexes d'ytterbium(III) que de dysprosium(III). On doit d'ailleurs la première étude de ce type à Sessoli *et al.* [8] avec le fameux complexe  $\{\text{Na}[\text{DyDOTA}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ . Cependant, le nombre important de pics attendus pour l'ion dysprosium, i.e. au moins 8 pics, rend une telle étude encore moins triviale que pour les complexes d'ytterbium(III).

Malheureusement, il existe dans la littérature de plus en plus les études peu rigoureuses du point de vue de la luminescence [9, 10]. Dans de telles études, en plus de ne baser l'attribution des pics sur aucune considération scientifique, tel qu'un calcul *ab initio* ou une analyse des données expérimentales (Stevens), ces études font systématiquement état de *bandes chaudes* pour attribuer les pics additionnels. Toutefois aucune explication n'est jamais fournie quant à l'origine ni même la nature de ces *bandes chaudes*. Au final, dans ces études, le spectre d'émission n'est pas utilisé comme outil d'analyse mais plutôt comme faire valoir à qui, sans un minimum de rigueur, on peut faire dire tout et son contraire.

## Annexes

### Détails calculatoires : $\text{Yb}(\text{hfac})_3\text{L}$ et $\text{Yb}(\text{hfac})_3\text{L}'$

Pour les complexes  $\text{Yb}(\text{hfac})_3\text{L}$  et  $\text{Yb}(\text{hfac})_3\text{L}'$ , les calculs *ab initio* (CASSCF/SI-SO et CASSCF/PT2/SI-SO) ont été réalisés avec les versions 7.6 et 7.8 de MOLCAS [11], en utilisant un espace actif contenant uniquement les 13 électrons 4f et les 7 orbitales associées, i.e. CAS(13,7)SCF. Les calculs SA-CASSCF sont réalisés pour l'ensemble des 7 états *spin-free* doublets de l'ion ytterbium(III). Pour les calculs du couplage spin-orbite (CASSI-SO), les 7 états *spin-free* doublets sont mis en interaction les uns avec les autres.

Dans les calculs CASPT2, les effets de la corrélation dynamique sont ajoutés à chacune des 7 racines *spin-free*. Le mot clé FROZEN est utilisé pour éliminer les orbitales de cœur du calcul CASPT2 (i.e. les orbitales 1s pour les atomes de carbone, d'azote, d'oxygène et de fluor, et jusqu'à l'orbitale 5s pour l'ion ytterbium(III)). Pour ces complexes, le calcul CASPT2 avec la valeur par défaut de 0.25 pour l'*IMAGINARY SHIFT* ne laisse apparaître aucun état intrus. Enfin, la valeur de l'*IPEA SHIFT* (choix de l'hamiltonien de référence du traitement perturbatif) est fixée à 0.0. D'autres valeurs ont été testées mais n'ont conduit à aucun changement notable. Pour ces deux complexes, les calculs CASPT2 conduisent à une description satisfaisante du comportement magnétique sans éliminer aucune orbitale virtuelle de l'espace CASPT2 [2].

Le calcul est réalisé à partir de la structure déterminée par diffraction des rayons X. Les positions des atomes d'hydrogène et de fluor sont optimisées par un calcul DFT sur le dérivé yttrium (fonctionnelle PBE0 [12]) avec Gaussian09 [13]. Des fonctions de base SVP et pseudo-potentiels "Stuttgart/Dresden" sont utilisés pour décrire l'atome d'yttrium, et des bases SVP, pour les autres atomes. Les ligands **L** et **L'** sont simplifiés de façon à accélérer le calcul CASPT2 (Fig. 8.9). Pour le complexe (**14**), tout comme c'était le cas pour le complexe (**3**) (voir le chapitre 3 de cette première partie), la meilleure description du comportement magnétique est obtenue lorsque l'atome d'hydrogène impliqué dans la liaison H est placé en position intermédiaire.

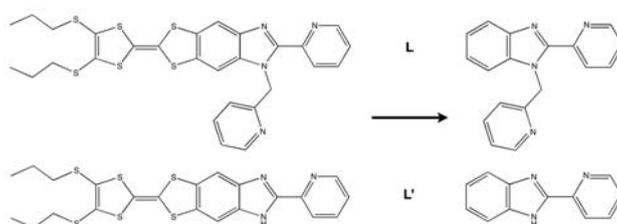


FIGURE 8.9 – Représentation des simplifications structurales sur les ligands **L** et **L'**.

Les atomes sont décrits par des fonctions de base de type ANO-RCC [14, 15, 16]. Les contractions utilisées pour chaque atome sont données dans le tableau (8.4).

Tableau 8.4 – Contractions utilisées pour les fonctions de base ANO-RCC dans les complexes Yb(hfac)<sub>3</sub>L et Yb(hfac)<sub>3</sub>L’.

Yb(hfac) <sub>3</sub> L	
Type d’atomes	Contraction
Yb	Yb.ano-rcc.Roos.25s22p15d11f4g2h.9s8p5d4f3g1h.
O*	O.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.4s3p2d.
O**	O.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
N*	N.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.4s3p2d.
N**	N.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
C	C.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
F	C.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
H	H.ano-rcc.Widmark.8s4p3d1f.2s.
Yb(hfac) <sub>3</sub> L’	
Type d’atomes	Contraction
Yb	Yb.ano-rcc.Roos.25s22p15d11f4g2h.9s8p5d4f3g1h.
O*	O.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.4s3p2d.
O**	O.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
N*	N.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.4s3p2d.
N**	N.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
C	C.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
F	C.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
H	H.ano-rcc.Widmark.8s4p3d1f.2s.
H***	H.ano-rcc.Widmark.8s4p3d1f.3s2p1d.

\* Atomes contenus dans la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination (N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) autour de l’ion ytterbium(III).

\*\* Atomes autres que ceux de la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination autour de l’ion ytterbium(III).

\*\*\* Atome d’hydrogène impliqué dans la liaison hydrogène entre l’atome d’oxygène d’un des ligands hfac<sup>-</sup> et l’atome d’azote du groupement imidazole de la molécule voisine.

### Détails calculatoires : Yb(tta)<sub>3</sub>L’’

Pour le complexe Yb(tta)<sub>3</sub>L’’, les calculs *ab initio* (CASSCF/SI-SO et CASSCF/PT2/SI-SO) ont été réalisés avec les versions 8.0 de MOLCAS, en utilisant un espace actif contenant uniquement les 13 électrons 4f et les 7 orbitales associées, i.e. CAS(13,7)SCF. Le calcul SA-CASSCF est réalisé pour l’ensemble des 7 états *spin-free* doublets de l’ion ytterbium(III). Pour le calcul du couplage spin-orbite (CASSI-SO), les 7 états *spin-free* doublets sont mis en interaction les uns avec les autres.

Dans le calcul CASPT2, les effets de la corrélation dynamique sont ajoutés à chacune des 7 racines *spin-free*. Le mot clé FROZEN est utilisé pour éliminer les orbitales de cœur du calcul CASPT2 (i.e.

les orbitales 1s pour les atomes de carbone, d'azote, d'oxygène et de fluor, et jusqu'à l'orbitale 5s pour l'ion ytterbium(III)). Pour ces complexes, le calcul CASPT2 avec la valeur de l'*IMAGINARY SHIFT* doit être fixée à 0.75 pour éliminer les états intrus. La valeur de l'*IPEA SHIFT* (choix de l'hamiltonien de référence du traitement perturbatif) est fixée à 0.0. D'autres valeurs ont été testées mais n'ont conduit à aucun changement notable. Pour le complexe  $\text{Yb}(\text{tta})_3\text{L}''$ , le calcul CASPT2 conduit à une description satisfaisante du comportement magnétique sans éliminer aucune orbitale virtuelle de l'espace CASPT2 [6]. Le ligand  $\text{L}''$  est simplifié de façon à accélérer le calcul CASPT2 (Fig. 8.10). Cette simplification n'engendre, pour le dérivé dysprosium, aucun changement notable dans la description du comportement magnétique. Il en est attendu de même pour le dérivé ytterbium(III) étudié ici.

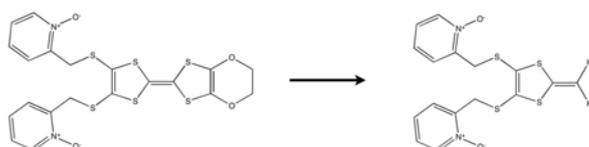


FIGURE 8.10 – Représentation de la simplification structurale opérée sur le ligand  $\text{L}''$ .

Les calculs sont réalisés à partir de la structure déterminée par diffraction des rayons X. Les positions des atomes d'hydrogène et de fluor sont optimisées par un calcul DFT sur le dérivé yttrium (fonctionnelle PBE0 [12]) avec Gaussian09 [13]. Des fonctions de base SVP et pseudo-potentiels "Stuttgart/Dresden" sont utilisés pour décrire l'atome d'yttrium, et des bases SVP, pour les autres atomes.

Les atomes sont décrits par des fonctions de base de type ANO-RCC [14, 15, 16]. Les contractions utilisées pour chaque atome sont données dans le tableau (8.5).

Tableau 8.5 – Contractions utilisées pour les fonctions de base ANO-RCC dans le complexe  $\text{Yb}(\text{tta})_3\text{L}''$ .

Type d'atomes	Contraction
Yb	Yb.ano-rcc.Roos.25s22p15d11f4g2h.9s8p5d4f3g1h.
O*	O.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.4s3p2d.
N**	N.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p1d.
C**	C.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p1d.
C	C.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
F	F.ano-rcc.Roos.14s9p4d3f2g.3s2p.
S	S.ano-rcc.Roos.17s12p5d4f2g.4s3p.
H	H.ano-rcc.Widmark.8s4p3d1f.2s.

\* Atomes contenus dans la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination ( $\text{O}_8$ ) autour de l'ion ytterbium(III).

\*\* Atomes contenus dans la 2<sup>nde</sup> sphère de coordination ( $\text{C}_9\text{N}_2$ ) autour de l'ion ytterbium(III).

## Bibliographie

- [1] Hänninen, P. and Härmä, H., *Lanthanide Luminescence : Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, Springer, 2011.
- [2] Cosquer, G. et al., *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 7895.
- [3] Cosquer, G. et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2014) 69.
- [4] Yi, X. et al., *Dalton Trans.* **42** (2013) 6728.
- [5] Yi, X. et al., *Chem. Eur. J.* **20** (2014) 1569.
- [6] Soussi, K. et al., *Inorg. Chem. Front.* (2015) *accepted*.
- [7] Pointillart, F. et al., *Inorg. Chem.* **54** (2015) 5384.
- [8] Cucinotta, G. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 1606.
- [9] Long, J. et al., *Chem. Comm.* **48** (2012) 9974.
- [10] Li, Q.-W. et al., *Chem. Comm.* **51** (2015) 10291.
- [11] Aquilante, F. et al., *J. Comput. Chem.* **31** (2010) 224.
- [12] Adamo, C. and Barone, V., *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 6158.
- [13] Frisch, M. J. et al., *Gaussian09 revision d01*, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [14] Roos, B. O., Lindh, R., Malmqvist, P.-A., Veryazov, V., and Widmark, P.-O., *J. Phys. Chem. A* **108** (2004) 2851.
- [15] Roos, B. O., Lindh, R., Malmqvist, P.-A., Veryazov, V., and Widmark, P.-O., *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 6575.
- [16] Roos, B. O. et al., *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 11431.



**Deuxième partie**

**L'échange magnétique**



# Introduction

Dans la première, on s'est intéressé en particulier aux complexes de lanthanide dont le comportement magnétique est avant tout gouverné par la présence de ces ions 4f. En fonction de la symétrie de leur environnement [1], les ions lanthanide peuvent en effet conduire à des complexes avec une anisotropie magnétique fortement axiale, mais également à une relaxation lente du moment magnétique associé. Sous réserve d'être suffisamment lente, cette relaxation du moment magnétique peut finalement conduire au phénomène d'hystérèse magnétique, caractéristique des molécules aimants.

Dans cette seconde partie, on décide maintenant de s'intéresser aux édifices moléculaires contenant plusieurs centres magnétiques pouvant se coupler entre eux par le biais d'interactions de type *échange magnétique* [2, 3, 4]. Ces interactions sont médiées par le spin (ou moment magnétique de spin) des électrons non appariés du système, et peuvent conduire, elles aussi, à l'apparition d'une hystérèse magnétique.

Les interactions d'échange magnétique trouvent leur origine dans la répulsion électronique (voir chapitre 2). Elles sont caractérisées, en terme d'intensité, par une constante de couplage, notée  $J$ , et peuvent être de nature ferromagnétique (FM) - alignement parallèle du spin des électrons - ou antiferromagnétique (AFM) - alignement anti-parallèle du spin des électrons. Intrinsèquement, ces interactions ne sont pas soit FM soit AFM mais résultent plutôt de la somme (ou de la compétition) de plusieurs contributions, FM et AFM ( $J = J_{FM} + J_{AFM}$ ). En fonction de la nature des centres magnétiques que ces interactions couplent entre eux, ces interactions peuvent posséder des contributions isotrope, anisotrope et/ou antisymétrique. Typiquement, pour des complexes à base d'ions lanthanide trivalents, les centres magnétiques auxquels ils sont le plus fréquemment couplés sont (i) un autre ion lanthanide trivalent (ou un métal f en général), (ii) un métal d ou (iii) un radical organique.

En terme de calcul, du fait du caractère contracté des orbitales 4f, les interactions de couplage impliquant un ou plusieurs ions lanthanide trivalents restent relativement faibles en intensité. Elles nécessitent donc l'utilisation d'approches quantiques de grande précision. De plus, comme certains des états impliqués dans l'échange peuvent posséder une ou plusieurs couches ouvertes, des approches multidéterminantales sont finalement requises.

Dans ce contexte, cette seconde partie est consacrée en particulier à l'étude des interactions d'échange magnétique dans les complexes de lanthanide trivalents contenant en particulier un ou plusieurs ligands radicalaires. La limitation des approches de type CAS en terme de taille de l'espace actif (i.e. 14 électrons et 14 orbitales) mais également en terme de ressources calculatoires rend en effet compliqué, voire impossible, l'étude *ab initio* des interactions de couplage magnétique dans des complexes contenant plusieurs ions lanthanide trivalents et/ou métaux d. Pour tenir compte explicitement de telles interactions, il faudrait *a priori*, et peut-être naïvement, inclure dans l'espace actif tous les électrons et orbitales associés aux couches ouvertes de chaque centre paramagnétique en présence,

à savoir, pour un ion lanthanide trivalent, les électrons 4f et pour un métal de transition, les électrons et orbitales d et d' [11]. Pour le couplage de deux ions lanthanide trivalents, il faudrait un CAS(X,14), avec X allant de 1 à 27. Pour le couplage d'un ion lanthanide trivalent à un métal d, il faudrait, en première approximation, un CAS(Y,12), avec Y allant de 1 à 23. Cependant, si l'ajout d'une seconde couche d devient nécessaire, c'est un CAS(Y,24) qu'il faudra envisager. Il existe à l'heure actuelle quelques approches qui permettent cependant de repousser ces limites tout en conservant la précision du calcul CASSCF. On peut notamment citer les approches de type RASSCF (*Restricted Active Space*) [12] et GASSCF (*Generalized Active Space*) [13] ou encore DMRG (*Density Matrix Renormalization Group*) [14, 15], CIPSI (*Configuration Interaction using a Perturbatively Selection done Iteratively*) [16, 17] et bien d'autres (Tensor decomposition, QMC-FCI, etc.). Si les deux premières sont relativement bien établies, elles peuvent poser des problèmes en terme de convergence des différents espaces RAS et GAS. La DMRG, quant à elle, est toujours en cours de développement mais annonce d'ores et déjà des espaces actifs à 40 électrons et 40 orbitales.

Dans le détail, cette partie aborde, dans un premier temps, quelques uns des modèles développés pour élucider les mécanismes microscopiques associés aux interactions d'échange magnétique ainsi que les différentes approches quantiques disponibles pour étudier ces interactions aussi bien en terme de valeurs de  $J$  que de mécanismes. Vient ensuite une revue exhaustive de l'échange magnétique dans les complexes de lanthanide contenant des ligands radicalaires. Enfin, l'étude *ab initio* détaillée des interactions d'échange magnétique dans la série de composés  $\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{NIT-R})_2$ , avec  $\text{Ln}$ , un ion trivalent de la série des lanthanides,  $\text{NIT}$ , le ligand radicalaire nitronyl nitroxide, et  $-R$ , un groupement carboné de type PhOMe, PhOEt ou PhOPh est présentée. Le choix de cette famille de complexes est justifié à la fois par son aspect historique, mais également par la quantité de données disponibles. En effet, depuis leur découverte à la fin des années 1980 [18], jusqu'à aujourd'hui [19], ces complexes sont parmi les plus étudiés par la communauté du magnétisme moléculaire. Pour s'en convaincre, il suffit de voir le nombre de posters consacrés à ce type de systèmes présentés lors du dernier *International Conference on Molecule-based Magnets* (2014). Pour ces complexes, on cherche en particulier à mettre en corrélation les paramètres structuraux de ces complexes et les grandeurs caractéristiques des interactions d'échange auxquelles ils sont soumis. Une telle rationalisation a pour objectif la conception de molécule voire de dispositifs moléculaires dont les propriétés - magnétiques et autres - sont parfaitement maîtrisées, avec des applications possibles aussi bien dans le domaine de la spintronique [5, 6, 7, 8, 9] que du biomédical [10].

## Bibliographie

- [1] Rinehart, J. D. and Long, J. R., *Chem. Sci.* **2** (2011) 2078.
- [2] Rajeshkumar, T. and Rajaraman, G., *Chem. Commun.* **48** (2012) 7856.
- [3] Blagg, R. J., Murny, C. A., McInnes, E. J. L., Tuna, F., and Winpenny, R. E. P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 6530.
- [4] Guo, Y.-N., Xu, G.-F., Guo, Y., and Tang, J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2011) 9953.
- [5] Yamashita, M., Frontier of quantum molecular spintronics based on single-molecule magnets : Giant and tunneling magnetoresistance of smms, The 14<sup>th</sup> International Conference on Molecule-based Magnets, July 5-10, 2014, Saint Petersburg, Russia.
- [6] Rovira, C., Intramolecular electronic transport studied with organic radicals, The 14<sup>th</sup> International Conference on Molecule-based Magnets, July 5-10, 2014, Saint Petersburg, Russia.
- [7] Awaga, K., Molecular magnetism and organic electronics under solid-state electrochemistry, The 14<sup>th</sup> International Conference on Molecule-based Magnets, July 5-10, 2014, Saint Petersburg, Russia.
- [8] Burzuri, E., Gaudenzi, R., Cornia, A., and van der Zant, H., Spin transistors based on single-molecule magnets, The 14<sup>th</sup> International Conference on Molecule-based Magnets, July 5-10, 2014, Saint Petersburg, Russia.
- [9] Novak, M. A., Vaz, M. G. F., Cassaro, R. A. A., and Lahti, P. M., Magnetic switching of co-nit single chain magnets, The 14<sup>th</sup> International Conference on Molecule-based Magnets, July 5-10, 2014, Saint Petersburg, Russia.
- [10] Palacio, F., Molecular magnetic systems for biomedical applications, The 14<sup>th</sup> International Conference on Molecule-based Magnets, July 5-10, 2014, Saint Petersburg, Russia.
- [11] Chibotaru, L. F. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 12445.
- [12] Malmqvist, P. A., Rendell, A., and Roos, B. O., *J. Phys. Chem* **94** (1990) 5477.
- [13] Ma, D., Manni, G. L., and Gagliardi, L., *J. Chem. Phys.* **135** (2011) 044128.
- [14] White, S. R., *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 2863.
- [15] White, S. R., *Phys. Rev. B* **48** (1993) 10345.
- [16] Huron, B., Malrieu, J.-P., and Rancurel, P., *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 5745.
- [17] Evangelisti, S., Daudey, J.-P., and Malrieu, J.-P., *Chem. Phys.* **75** (1983) 91.
- [18] Benelli, C., Caneschi, A., Gatteschi, D., Laugier, J., and Rey, P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **26** (1987) 913.
- [19] Li, L., Liu, S., Li, H., Shi, W., and Cheng, P., *Chem. Commun.* **51** (2015) 10933.



# Chapitre 9

## Introduction à l'échange magnétique

### Sommaire

---

<b>9.1</b>	<b>Considérations générales</b>	<b>227</b>
9.1.1	L'hamiltonien modèle de spin	227
9.1.2	Quid des mécanismes d'échange ?	231
<b>9.2</b>	<b>L'approche <i>ab initio</i></b>	<b>235</b>
9.2.1	L'approche DDCI	236
9.2.2	L'analyse des mécanismes dans l'approche DDCI	237
9.2.3	Un mot sur la DFT <i>Broken-Symmetry</i>	239
<b>Annexes</b>		<b>242</b>
	Determination de la constante de couplage entre deux spins 1/2	242
<b>Bibliographie</b>		<b>243</b>

---



## 9.1 Considérations générales

### 9.1.1 L'hamiltonien modèle de spin

Par définition, l'échange magnétique est une interaction de couplage entre les électrons non-appariés de différents centres atomiques d'une même molécule ou de molécules voisines, via leur spin. D'origine purement quantique, cette interaction modifie le spectre énergétique du système de façon analogue à un champ externe (effet Zeeman) affectant par la même occasion son comportement magnétique. Pour décrire et donc étudier cette interaction, en terme d'amplitude et de signe, il est indispensable de faire appel à un hamiltonien modèle. Ce dernier peut être construit soit sur la base de l'intuition chimique, soit en utilisant la théorie de l'hamiltonien effectif [4]. Dans l'approximation où  $S$  est un bon nombre quantique, i.e. où les états électroniques sont des fonctions de spin pures, et en ne considérant que les termes d'interaction bilinéaires d'ordre zéro, l'hamiltonien modèle pour l'échange magnétique s'écrit :

$$\hat{H}^{echange} = \sum_{i < j}^N \sum_{\alpha\beta} \mathcal{M}_{\alpha\beta}^{ij} \hat{S}_{i\alpha} \hat{S}_{j\beta} \quad (9.1)$$

Dans cette équation,  $\alpha$  et  $\beta$  correspondent à deux composantes cartésiennes x,y,z,  $N$ , au nombre de centres magnétiques présents dans le système,  $\hat{S}_i$  et  $\hat{S}_j$ , aux opérateurs de spin associés aux porteurs  $i$  et  $j$ , et  $\mathcal{M}_{\alpha\beta}^{ij}$ , aux éléments du tenseur  $\mathcal{M}^{ij}$ . Ce tenseur d'ordre 2 caractérise de façon macroscopique l'intensité et le type, FM ou AFM, de couplage magnétique entre les centres  $i$  et  $j$ . Chaque tenseur  $\mathcal{M}$  peut se décomposer en (i) un tenseur multiple de la matrice identité (i.e. un scalaire), (ii) un tenseur antisymétrique (i.e. trois composantes différentes) et (iii) un tenseur symétrique de trace nulle (i.e. 5 composantes différentes). Ces trois termes donnent respectivement accès aux contributions isotrope, antisymétrique (parfois appelée interaction de Dzyaloshinskii-Moriya) et anisotrope (parfois appelée interaction pseudo-dipolaire) de l'échange magnétique.

En fonction du nombre de centres magnétiques en présence, mais aussi de la nature isotrope ou anisotrope de ces derniers, les différentes contributions isotrope, anisotrope et antisymétrique de l'échange sont plus ou moins importantes. L'intensité relative de ces contributions dépend également des autres interactions auxquelles les centres magnétiques peuvent être soumis (couplage spin-orbite, champ cristallin, champ magnétique externe, etc.) et de la symétrie du système. De plus, des termes d'ordres supérieurs ou à plus de deux spins peuvent venir s'ajouter à l'hamiltonien modèle (9.1).

Pour en revenir au cas des complexes de lanthanide contenant des ligands radicalaires, comme les radicaux sont des centres isotropes, ils interagissent de façon purement isotrope entre eux. Les ions lanthanides possèdent quant à eux une forte anisotropie intrinsèque, exception faite de l'euprimum(III), qui est non magnétique ( $J=0$ ), et du gadolinium(III), dont la densité électronique est isotrope ( $L=0$ ).<sup>a</sup> Ces ions sont également soumis au couplage spin-orbite et au champ cristallin. En terme d'échange magnétique, ils interagissent donc de façon anisotrope et antisymétrique (en l'absence de centre d'inversion dans la structure) avec les autres porteurs de spin en présence.

---

a. On peut noter également que l'ion yttrium(III), qui fait partie de la famille des terres rares avec les ions lanthanide, est également isotrope.

## L'échange isotrope

A l'ordre zéro, l'interaction d'échange isotrope est caractérisée par une constante scalaire d'échange ou de couplage, notée  $J$ , et peut être décrite par l'hamiltonien de Heisenberg-Van Vleck-Dirac (HDVV) :

$$\hat{H}_{iso} = - \sum_{i < j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (9.2)$$

Sous cette forme,<sup>b</sup> si la valeur de  $J$  est positive, l'échange est antiferromagnétique. Par contre, si la valeur de  $J$  est négative, l'échange est ferromagnétique. Dans la grande majorité des systèmes, cette interaction d'échange isotrope prédomine. Lorsque le système contient plus de deux porteurs de spin, des termes correctifs peuvent/doivent être ajoutés à cet hamiltonien (9.2). Typiquement des termes d'interaction multi-centres d'ordres supérieurs sont à considérer. Egalement, lorsqu'au moins l'un des centres paramagnétiques en présence possède un spin supérieur à 1 ( $S \geq 1$ ), des termes d'interaction biquadratiques peuvent/doivent être ajoutés, au cas par cas, en fonction du système. On ne rentre pas dans les détails de ces termes ici.

## L'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya

L'échange antisymétrique ou interaction de Dzyaloshinskii-Moriya peut, quant à elle, être décrite à l'ordre zéro par l'hamiltonien :

$$\hat{H}_{DM} = - \sum_{i < j} \vec{D}_{ij} \hat{S}_i \times \hat{S}_j \quad (9.3)$$

avec  $\vec{D}_{ij}$  un vecteur, caractérisant l'interaction d'échange dans chaque couple de porteurs  $i$ - $j$ . Cette interaction est liée à la fois au caractère anisotrope des centres magnétiques en interaction et à la présence du couplage spin-orbite. A partir du moment où les deux centres en interaction sont reliés par un centre de symétrie ou par un axe  $C_{nv}$  ( $n \geq 2$ ), cette interaction devient nulle. Elle est toujours en compétition au moins avec l'interaction d'échange isotrope. Cette compétition est d'ailleurs à l'origine du phénomène de *spin-canting* mis en évidence dans certaines chaînes magnétiques [1, 2] : alors que l'interaction isotrope a tendance à orienter les moments de spin (anti)parallèlement les uns aux autres, l'interaction antisymétrique, elle, a tendance à les orienter à  $90^\circ$  les uns des autres, conduisant finalement à un basculement intermédiaire (entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$ ) des moments de spin les uns par rapport aux autres.

## L'échange anisotrope

En première approximation et dans le cas le plus général, l'hamiltonien modèle pour l'interaction d'échange anisotrope peut s'écrire :

$$\hat{H}_{aniso} = \sum_{i < j} \hat{S}_i^\top \mathbf{D} \hat{S}_j \quad (9.4)$$

---

b. Les formes  $\hat{H}_{iso} = 2 \sum J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$ ,  $\hat{H}_{iso} = -2 \sum J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$  et  $\hat{H}_{iso} = \sum J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$  existent aussi et sont équivalentes à l'hamiltonien (9.2).

avec  $\mathbf{D}$ , un tenseur d'ordre 2, symétrique et de trace nulle. Comme pour l'hamiltonien de *zero field spitting*, dont la formulation est identique, l'expression de l'hamiltonien pour l'échange anisotrope dépend fortement de la symétrie du système. Egalement, comme pour l'échange isotrope, des termes d'ordre supérieur doivent être ajoutés à l'hamiltonien (9.4) 9.4, dès lors que le spin d'au moins un des porteurs devient supérieur à 1. L'interaction d'échange anisotrope, tout comme l'interaction d'échange antisymétrique, est liée au couplage spin-orbite qui affecte au moins l'un des centres magnétiques impliqués dans l'échange. Dans le repère d'axes tel que le tenseur  $\mathbf{D}$  est diagonal, l'hamiltonien modèle 9.4 peut s'écrire :

$$\hat{H}_{aniso} = \sum_{i<j} D_{ij}^{xx} \hat{S}_{ix} \cdot \hat{S}_{jx} + D_{ij}^{yy} \hat{S}_{iy} \cdot \hat{S}_{jy} + D_{ij}^{zz} \hat{S}_{iz} \cdot \hat{S}_{jz} \quad (9.5)$$

avec  $D_{ij}^{xx}$ ,  $D_{ij}^{yy}$  et  $D_{ij}^{zz}$  les différents termes diagonaux caractéristiques de l'échange anisotrope ; ou encore

$$\hat{H}_{aniso} = \sum_{i<j} D \hat{S}_{iz} \cdot \hat{S}_{jz} + E (\hat{S}_{ix} \cdot \hat{S}_{jx} - \hat{S}_{iy} \cdot \hat{S}_{jy}) + K \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (9.6)$$

avec  $D$ ,  $E$  et  $K$ , un autre jeu de paramètres caractéristiques de l'échange anisotrope.

Remarque : l'interaction ou couplage dipolaire n'est pas une interaction d'échange à proprement parlé puisqu'elle n'est pas d'origine quantique mais classique, couplant les centres magnétiques anisotropes entre eux via leur moment magnétique de spin  $\vec{S}$  et non via leur spin  $\hat{S}$ . L'hamiltonien décrivant le couplage dipolaire s'écrit :

$$\hat{H}_{dip} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{ij} \left[ \frac{3(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{S}_i)(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{S}_j)}{r_{ij}^5} - \frac{\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j}{r_{ij}^3} \right] \quad (9.7)$$

avec  $\vec{S}_i$  et  $\vec{S}_j$ , les moments magnétiques de spin des porteurs  $i$  et  $j$ , et  $r_{ij}$ , la distance entre ces deux moments. Cette interaction devient prépondérante à longue portée, i.e. lorsque l'échange devient faible, en particulier dans les systèmes polynucléaires avec des centres fortement anisotropes mais faiblement couplés (par l'interaction d'échange).

## Hamiltonien modèle vs. hamiltonien effectif

Par définition, un hamiltonien modèle est un hamiltonien phénoménologique dont l'objectif est de reproduire au mieux les états propres (énergies et fonctions d'onde) de l'hamiltonien électronique exact pour un nombre limité de déterminants (i.e. une base tronquée par rapport à la base de l'hamiltonien électronique exact). Un tel hamiltonien modèle peut être construit soit *avec les mains*, i.e. sur la base de l'intuition chimique (typiquement, c'est le cas de l'hamiltonien de HDVV), soit en utilisant la théorie de l'hamiltonien effectif [3, 4]. Dans ce dernier cas, la procédure est la suivante (elle est également résumée dans la figure 9.1) :

- (i) Tout d'abord, en fonction du problème considéré, un espace cible  $S'$  est choisi. Dans le cas du magnétisme moléculaire et des problématiques d'échange, cet espace  $S'$  correspond à l'ensemble des  $\mathcal{N}$  états électroniques de plus basse énergie, i.e.  $\{|\psi_i\rangle, \mathcal{E}_i\}$ . Cet espace contient *a priori* toute la physique du problème.

(ii) Ensuite, la matrice de l'hamiltonien effectif  $\hat{H}^{eff}$  est construite, de façon à conserver les mêmes valeurs propres que l'hamiltonien électronique exact. Pour ce faire, les états propres  $\{|\psi_i\rangle\}$  sont projetés sur l'espace modèle  $S_0$ . Cet espace  $S_0$  est constitué de l'ensemble orthonormal des déterminants  $\{|I\rangle\}$ , qui correspondent en fait aux déterminants avec les poids les plus importants dans les fonctions d'onde  $\{|\psi_i\rangle\}$ . L'opérateur de projection  $\hat{P}$  est défini tel que :

$$\hat{P} = \sum_{I \in S_0} |I\rangle\langle I| \quad (9.8)$$

et les fonctions propres de  $\hat{H}^{eff}$ , telles que :

$$|\tilde{\psi}_i\rangle = \hat{P}|\psi_i\rangle \quad (9.9)$$

Avec cette approche, du fait de la troncature de l'espace des déterminants, il est possible d'obtenir des termes d'interaction hors diagonaux, i.e. entre des configurations qui diffèrent de plus de deux électrons. Ces derniers correspondent à des termes d'interaction biquadratiques et/ou d'ordres supérieurs.

- (iii) Parallèlement, dans la même base de déterminants  $\{|I\rangle\}$ , l'hamiltonien modèle est dérivé de façon analytique. L'ensemble des fonctions et valeurs propres est noté  $\{|\psi'_i\rangle, \mathcal{E}'_i\}$ .
- (iv) Finalement, par comparaison terme à terme des deux hamiltoniens, i.e. l'hamiltonien effectif et l'hamiltonien modèle, il est possible de remonter à tous les paramètres d'interactions présents dans l'hamiltonien modèle. L'hamiltonien effectif ainsi construit n'est autre qu'une image de l'hamiltonien électronique exact, qu'il est possible de comparer directement à l'hamiltonien modèle.

Lorsque l'expression de l'hamiltonien modèle n'est pas trop complexe,<sup>c</sup> il est possible d'utiliser cette théorie pour dériver une expression analytique simple pour chaque grandeur caractéristique de l'échange, en ne faisant intervenir que les valeurs propres de l'hamiltonien modèle. Par exemple, pour l'échange isotrope entre deux porteurs de spin 1/2, si seuls les états triplet et singulet de plus basse énergie sont pris comme espace cible, l'espace modèle associé ne contiendra que les déterminants neutres associés au système. Si l'interaction d'échange est décrite par l'hamiltonien de HDVV (9.2), la valeur de la constante d'échange  $J$  sera finalement déterminée par la différence d'énergie singulet-triplet (voir annexe p. 242 pour plus de détails).

Pour les hamiltoniens modèles plus complexes, il est nécessaire de tenir compte aussi bien des énergies que des fonctions d'onde pour déterminer les paramètres de l'hamiltonien modèle. Egalement, en allant au-delà des simples différences d'énergie, il est possible de contrôler rigoureusement la validité de l'espace et de l'hamiltonien modèle (i.e. de contrôler que toutes les interactions opérationnelles sont bien présentes dans l'hamiltonien modèle). En effet, grâce aux termes hors diagonaux de l'hamiltonien effectif, il est possible de déduire des termes d'interaction à plus de deux centres qui ne peuvent être anticipés par la simple intuition chimique (ou physique). Dans ce contexte, l'utilisation de la théorie de l'hamiltonien effectif pour construire un hamiltonien modèle se fait par *essai-erreur*.

c. C'est le cas par exemple lorsque le nombre d'états électroniques contenus dans l'espace cible, et donc calculés pour l'espace modèle, permet de déterminer au moins autant de différences d'énergies entre états qu'il y a de paramètres dans l'hamiltonien modèle.

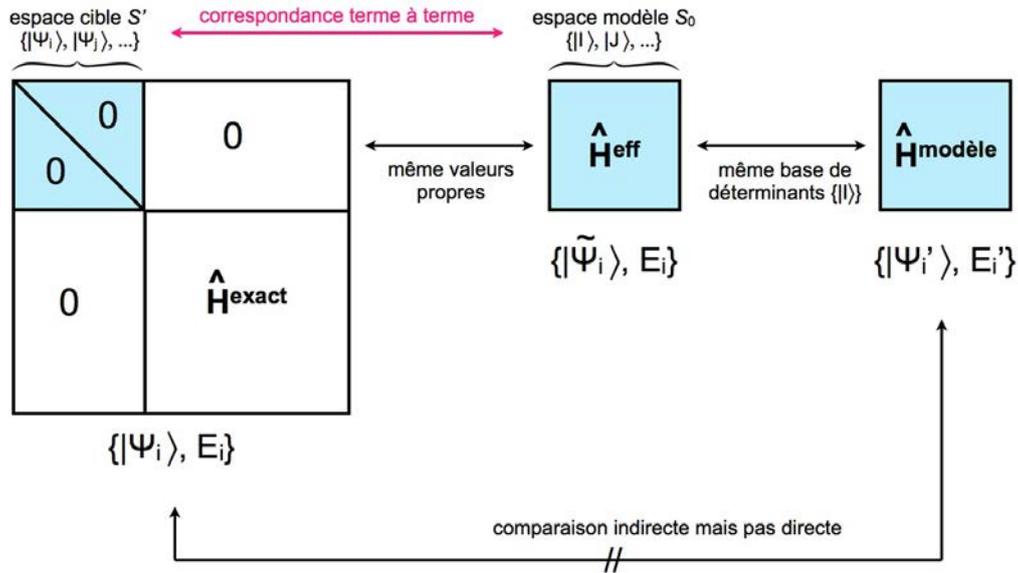


FIGURE 9.1 – Schéma de principe de la théorie de l'hamiltonien effectif.

### 9.1.2 Quid des mécanismes d'échange ?

L'utilisation d'hamiltoniens modèles et effectifs permet d'accéder efficacement aux caractéristiques de l'échange magnétique (signe et intensité), mais qu'en est-il des mécanismes responsables de ces interactions au niveau microscopique ?

Depuis le début des années 1970 [5, 6], plusieurs modèles relativement simples en terme de mise en œuvre et d'analyse ont été développés pour comprendre les interactions d'échange<sup>d</sup> du point de vue mécanistique, principalement sur la base de considérations structurales (i.e. distances inter-centres et/ou angles) et de recouvrement orbitalaire. Pour aller au-delà de ces modèles *avec les mains* et dériver des modèles plus rigoureux et plus complets, il est possible de faire appel à l'hamiltonien de Hubbard (9.10). Comme cet hamiltonien n'est pas restreint aux déterminants neutres, il incorpore, à l'ordre zéro, l'essentiel de la physique des interactions d'échange (isotropes). L'application d'un traitement perturbatif (*quasidegenerate perturbation theory*) à des ordres supérieurs permet donc de faire apparaître analytiquement des termes de couplage avec des déterminants extérieurs à l'espace modèle, apportant des informations complémentaires sur les mécanismes microscopiques de l'interaction d'échange isotrope.

$$\hat{H}^{\text{Hubbard}} = \sum_{i < j} t_{ij} (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_{\bar{j}}) + \sum_i U_i (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_{\bar{i}}^\dagger \hat{a}_{\bar{i}} \hat{a}_i) - \sum_{i < j} K_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (9.10)$$

avec  $i/\bar{i}$  et  $j/\bar{j}$  des orbitales de spin  $\alpha$  et  $\beta$ , respectivement,  $\hat{a}$  et  $\hat{a}^\dagger$ , les opérateurs création et annihilation, respectivement,  $t_{ij}$ , l'intégrale de saut du centre  $i$  vers le centre  $j$ ,  $U_i$ , l'énergie de répulsion entre deux électrons dans la même orbitale, et  $K_{ij}$ , un terme d'échange à deux spins.

Dans la suite de ce chapitre, quelques modèles simples sont présentés sur la base de ces considérations, avec dans un premier temps, le modèle pour l'échange isotrope dans un système à 2 centres magnétiques et 2 électrons (par extension, valide également pour 2 centres et  $2n$  électrons, lorsque

d. En particulier, pour ce qui est de l'échange isotrope.

chacun des centres possède plusieurs orbitales magnétiques), suivi du modèle pour un système à 3 centres magnétiques et 4 électrons.

Dans la majorité des cas, ces modèles ont été développés uniquement pour la contribution isotrope de l'échange magnétique, mais peuvent, dans une certaine mesure, être *utilisés* également pour des systèmes où des contributions anisotropes et/ou antisymétriques sont présentes. Notamment, pour une série de composés isostructuraux (en terme de terres rares), il est possible dans un premier temps d'analyser le ou les mécanismes isotropes pour le ou les dérivés isotropes de la série, puis de se servir des conclusions de cette analyse pour étudier ensuite les dérivés anisotropes de la série [7], i.e. où des contributions anisotropes et/ou antisymétriques existent. Dans le cas de systèmes couplés à base d'ions lanthanide trivalents, cette démarche est souvent mise en application par les expérimentateurs, avec l'étude dans un premier temps des dérivés yttrium(III), europium(III) et/ou gadolinium(III), respectivement diamagnétique, non magnétique et isotrope, puis des dérivés dont l'ion lanthanide trivalent présente une forte anisotropie intrinsèque. Bien évidemment, des modèles pour l'échange anisotrope et antisymétrique ont également été développés, mais ne seront pas abordés dans le cadre de cette thèse [8].

### Le modèle à 2 centres magnétiques et 2 électrons

Le modèle à 2 centres magnétiques et 2 électrons permet de décrire les mécanismes d'échange les plus simples dans un système contenant deux centres paramagnétiques,  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$ , avec chacun une orbitale magnétique (i.e. un électron non-apparié). Ce modèle est développé en terme d'orbitales magnétiques orthonormales et localisées,  $a$  et  $b$ , mais peut l'être également en terme d'orbitales moléculaires, liante et anti-liante, i.e. de symétrie  $g$  ou  $u$  :

$$g = \frac{a+b}{\sqrt{2}} \quad u = \frac{a-b}{\sqrt{2}} \quad (9.11)$$

ou

$$a = \frac{g+u}{\sqrt{2}} \quad b = \frac{g-u}{\sqrt{2}} \quad (9.12)$$

Avec deux électrons dans deux orbitales, l'espace d'interaction de configuration ou IC (voir chapitre 2) contient quatre déterminants, aussi appelés configurations d'interaction de valence (VCI), tels que  $M_S = 0$ . Parmi ces déterminants, deux sont neutres,  $|a\bar{b}\rangle$  et  $|\bar{b}a\rangle$ , et deux sont ioniques,  $^e |a\bar{a}\rangle$  et  $|\bar{b}\bar{b}\rangle$ . Sur la base de l'hamiltonien modèle de Hubbard (9.10), il est possible de dériver un modèle analytique permettant de rationaliser les mécanismes de l'interaction d'échange isotrope entre les centres  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$ . Dans la base des 4 déterminants de l'espace IC, la matrice de cet hamiltonien s'écrit (en prenant pour référence l'énergie d'interaction des déterminants neutres) :

$$\begin{bmatrix} 0 & K_{ab} & t_{ab} & t_{ab} \\ K_{ab} & 0 & t_{ab} & t_{ab} \\ t_{ab} & t_{ab} & U & K_{ab} \\ t_{ab} & t_{ab} & K_{ab} & U \end{bmatrix} \quad (9.13)$$

e. On parle de configurations ioniques car elles laissent un trou dans l'une des deux orbitales.

avec  $t_{ab}$ , l'intégrale de saut qui correspond au couplage entre les formes neutre et ionique ( $t_{ab} = \langle a\bar{b} | \hat{H} | a\bar{a} \rangle$ ),  $U$ , la différence d'énergie entre les formes neutre et ionique, et  $K_{ab}$ , l'intégrale d'échange direct entre les orbitales  $a$  et  $b$  ( $K_{ab} = \langle a\bar{b} | \frac{1}{r_{ab}} | b\bar{a} \rangle$ ). Les états propres de cet hamiltonien sont de symétrie  $u$  avec pour l'état triplet, purement neutre, et pour l'état singulet purement ionique :

$$\begin{aligned} |T_u\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\bar{b}\rangle - |b\bar{a}\rangle) & \text{avec} & & {}^3E_u &= -K_{ab} \\ |S_u\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\bar{a}\rangle - |b\bar{b}\rangle) & \text{avec} & & {}^1E_u &= U - K_{ab} \end{aligned} \quad (9.14)$$

et de symétrie  $g$  avec pour les deux autres états singulet :

$$\begin{aligned} |S_g^1\rangle &= \delta(|a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle) + \gamma(|a\bar{a}\rangle + |b\bar{b}\rangle) & \text{avec} & & {}^1E_g^1 &= K_{ab} + \frac{U - \sqrt{U^2 + 16t_{ab}^2}}{2} \\ |S_g^2\rangle &= -\gamma(|a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle) + \delta(|a\bar{a}\rangle + |b\bar{b}\rangle) & \text{avec} & & {}^1E_g^2 &= K_{ab} + \frac{U + \sqrt{U^2 + 16t_{ab}^2}}{2} \end{aligned} \quad (9.15)$$

avec  $|S_g^1\rangle$ , principalement neutre et  $|S_g^2\rangle$ , principalement ionique. Dans ce cas, la différence d'énergie singulet-triplet, i.e. la constante de couplage  $J$ , est donnée par :

$$J = E(S_g^1) - E(T_u) = {}^1E_g^1 - {}^3E_u = 2K_{ab} + \frac{U - \sqrt{U^2 + 16t_{ab}^2}}{2} \quad (9.16)$$

Or, si  $U \gg |t_{ab}|^2$ , en faisant un expansion de Taylor en puissance de  $U$ , à l'ordre 2,

$$J = 2K_{ab} - \frac{4t_{ab}^2}{U} \quad (9.17)$$

avec  $2K_{ab}$ , le terme d'ordre zéro, qui correspond à l'échange direct (Fig. 9.2) et contribue de façon ferromagnétique à l'interaction d'échange (signe "+"), et  $-\frac{4t_{ab}^2}{U}$ , le terme d'ordre deux, aussi appelé échange cinétique qui contribue de façon antiferromagnétique (signe "-"). Par combinaison linéaire des énergies associées aux quatre états propres de l'espace IC, il est possible de remonter aux valeurs des trois paramètres  $K_{ab}$ ,  $t_{ab}$  et  $U$ , et donc de quantifier la contribution des mécanismes de l'échange directe et de l'échange cinétique.

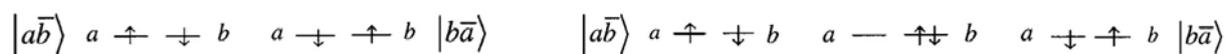


FIGURE 9.2 – Représentation schématique des mécanismes d'échange direct (à gauche) et d'échange cinétique (à droite). Représentation tirée de la référence [9].

### Le modèle à 3 centres magnétiques et 4 électrons

Dans le modèle à 3 centres magnétiques et 4 électrons, en plus des deux orbitales déjà considérées dans le modèle à 2 centres et 2 électrons, une troisième orbitale, doublement occupée et localisée sur un ligand (de préférence, pontant entre les deux centres paramagnétiques), est intégrée au modèle. Dans ce formalisme, les deux déterminants équivalents aux formes  $|a\bar{b}\rangle$  et  $|b\bar{a}\rangle$  prennent la forme suivante :

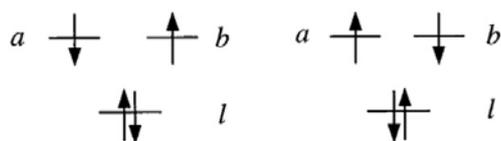


FIGURE 9.3 – Représentation schématique des deux déterminants neutres. Représentation tirée de la référence [9]

Ce modèle permet de considérer des mécanismes d'échange indirect par transfert de charge entre le ligand et l'un des deux centres magnétiques (LMCT), mais également des mécanismes par double transfert de charge LMCT :

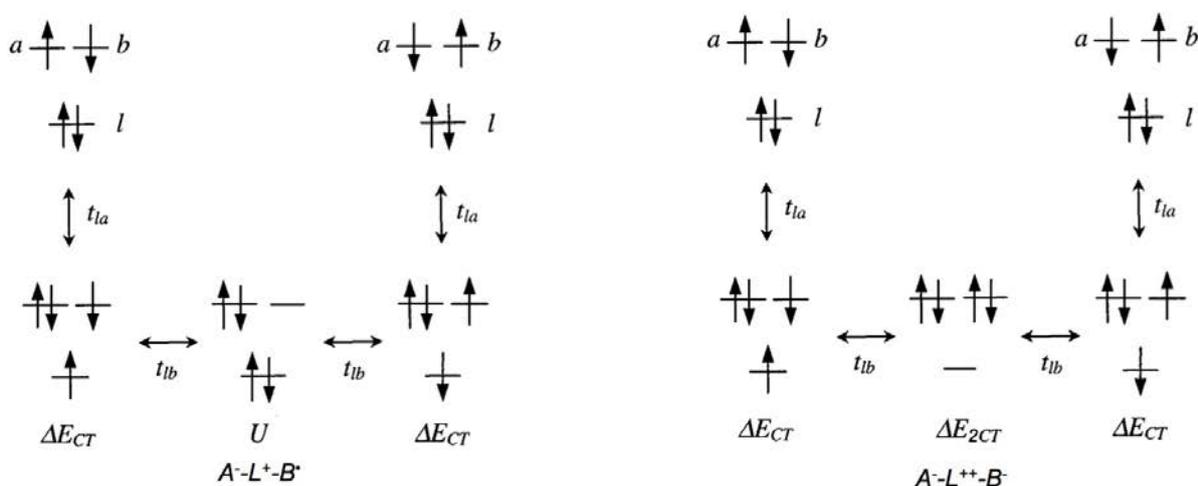


FIGURE 9.4 – A gauche : représentation schématique du mécanisme de couplage par transfert de charge (i.e. super-échange), avec  $\Delta E_{CT}$ , l'énergie des états de transfert de charge  $A^- - L^+ - B^\bullet$  ou  $A^\bullet - L^+ - B^-$ , et  $t_{la}$  et  $t_{lb}$ , les intégrales de saut entre les orbitales  $l$  et  $a$ , et  $l$  et  $b$ . A droite : représentation schématique du mécanisme de couplage par double transfert de charge, avec  $\Delta E_{2CT}$ , l'énergie de l'état de double transfert de charge  $A^- - L^{++} - B^-$ . Représentation tirée de la référence [9]

Le premier mécanisme correspond à un mécanisme dit de super-échange. Il intervient à l'ordre 4 et contribue de façon antiferromagnétique à l'interaction d'échange (9.18).

$$J \leftarrow -\frac{4t_{la}^2 t_{lb}^2}{\Delta E_{CT}^2 U} \quad (9.18)$$

Le second mécanisme, i.e. le mécanisme à double transfert de charge aussi connu sous le nom de mécanisme de Goodenough (Fig. 9.4) passe par un état intermédiaire de type  $A^- - L^{++} - B^-$ , et possède une contribution antiferromagnétique également (9.19). Toutefois, dans l'hypothèse où  $\Delta E_{2CT} \gg U$ , cette contribution reste faible par rapport à celle évoquée juste avant.

$$J \leftarrow -\frac{8t_{la}^2 t_{lb}^2}{\Delta E_{CT}^2 \Delta E_{2CT}} \quad (9.19)$$

Il existe bien entendu d'autres modèles possibles, intégrant un nombre plus ou moins important d'orbitales et permettant d'écrire d'autres mécanismes de couplage. Le nombre et le type de ces orbitales dépendent des mécanismes dont on souhaite étudier la contribution. La figure 9.5, donne une petite idée des mécanismes nécessitant en plus d'inclure dans l'espace IC une orbitale pontante inoccupée.

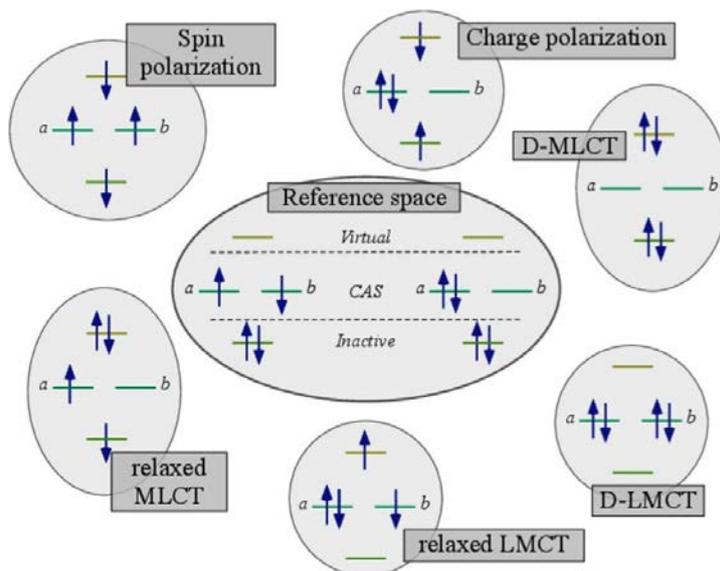


FIGURE 9.5 – Schéma pour différents mécanismes d'échange possibles dans un système contenant deux porteurs de spin 1/2 avec chaque électron non-apparié localisé dans une orbitale, mais également une orbitale doublement occupée d'un ligand pontant, et une orbitale inoccupée du même type. Représentation tirée de la référence [10].

## 9.2 L'approche *ab initio*

La corrélation électronique, dynamique et non dynamique, est un ingrédient indispensable pour décrire correctement et avec précision l'échange magnétique. Ainsi, en terme de chimie quantique, le calcul des constantes d'échange et l'étude des mécanismes associés nécessitent l'utilisation d'approches relativement élaborées, telles que les approches CASSCF [11, 12] ou CASPT2 [13, 14], dérivées de l'interaction de configuration (voir chapitre 2). Toutefois, malgré leur précision, ces approches ne sont pas toujours capables de conduire à une analyse quantitative, ni même qualitative des interactions d'échange. Au niveau CASSCF, c'est notamment l'absence de la corrélation dynamique qui pose problème, tandis qu'au niveau CASPT2, c'est le caractère perturbatif du traitement qui est mis en cause. Egalement, dans les complexes à base d'ions lanthanide trivalents contenant des ligands radicalaires, les constantes d'échange attendues (lanthanide-radical et radical-radical) sont relativement faibles en intensité (au maximum, de l'ordre de la vingtaine de nombres d'onde), et nécessitent donc une précision de calcul, en terme d'énergies et de fonctions d'onde, que les approches CASSCF et CASPT2 ne garantissent pas. L'approche *Difference Dedicated Configuration Interaction* (DDCI) leur est finalement préférée [15, 16].

## 9.2.1 L'approche DDCI

L'approche DDCI [15, 16] est une approche *multidéterminantale* dans laquelle la fonction d'onde est définie par une combinaison linéaire de déterminants de Slater/configurations électroniques, un peu comme dans l'approche CASPT2 (voir p. 68). Dans cette approche, c'est la fonction d'onde CASSCF qui est utilisée comme référence pour construire les déterminants excités, dont les coefficients dans la fonction d'onde DDCI sont optimisés de façon variationnelle, tandis que les coefficients des orbitales ne sont pas re-optimisés. Tous les déterminants excités ne sont pas considérés, mais seuls ceux jugés pertinents à l'ordre 2 de la théorie de la perturbation (Fig. 2.2 - partie 1). Ces derniers sont désignés par le type d'excitation à partir duquel ils sont générés. Par exemple, les déterminants de type  $1h$  sont ceux générés par création d'un trou dans les orbitales inactives, les déterminants  $1p$ , par création d'une particule dans les orbitales virtuelles, etc. (Fig. 9.6).

Au final, seuls les déterminants de type  $1h$ ,  $1p$ ,  $1h1p$ ,  $2h$ ,  $2p$ ,  $2h1p$  et  $1h2p$  sont considérés. Les déterminants de type  $2h2p$  (très coûteux à calculer car très nombreux) ne sont quant à eux pas considérés. En effet, comme ces excitations ne modifient pas l'énergie relative d'états décrits avec un même jeu d'orbitales, elles ne modifient pas la différence d'énergie singulet/triplet dans un calcul DDCI. Dans cette méthode, avec la hiérarchisation des excitations, quatre niveaux de calcul sont disponibles :

- (i) le niveau CAS ou CASCI, que l'on pourrait qualifier de niveau zéro et qui consiste en un simple calcul de type CAS avec tous les états de spin décrits par le même jeu d'orbitales.<sup>f</sup>
- (ii) le niveau CAS+DDCI-1 ou CAS+S, où seules les excitations de type  $1h$ ,  $1p$  et  $1h1p$  sont considérées.
- (iii) le niveau CAS+DDCI-2 ou DDC2, où les excitations de type  $2h$  et  $2p$  sont ajoutées.
- (iv) le niveau CAS+DDCI-3 ou DDCI, où les excitations de type  $2h1p$  et  $1h2p$  sont ajoutées. Ces dernières sont indispensables pour avoir un résultat quantitatif.

Le fait de décrire tous les états de spin du système avec le même jeu d'orbitales, peut introduire une sorte de biais dans le calcul des énergies. Par exemple, pour le cas de deux spins 1/2 en interaction : la constante d'échange  $J$  est définie par la différence d'énergie singulet-triplet. Choisir les orbitales du triplet (singulet) au dépens de celles du singulet (triplet) aura tendance à destabiliser artificiellement l'état singulet (triplet), et donc, à modifier le caractère ferromagnétique (antiferromagnétique) de l'interaction. Le choix des orbitales de référence est donc stratégique. Il est d'ailleurs discuté en détails dans le troisième chapitre de cette seconde partie.

Malgré sa grande précision, cette approche devient rapidement coûteuse du point de vue numérique. Elle est donc limitée en terme de taille des systèmes qu'il est possible d'étudier. Par exemple, pour un espace actif contenant deux électrons et deux orbitales et un système décrit pas un peu moins de 500 orbitales, ce sont plus de 200 millions de déterminants qui sont générés au niveau DDCI, pour un calcul qui peut durer jusqu'à plusieurs semaines malgré l'utilisation de la décomposition de Cholesky [17].<sup>g</sup>

f. Pour rappel, dans un calcul de type SA-CASSCF, seuls les états de même symétrie de spin sont décrits avec les mêmes orbitales.

g. La décomposition de Cholesky permet d'accélérer notablement le calcul, par décomposition des intégrales biélectroniques en vecteurs de Cholesky.

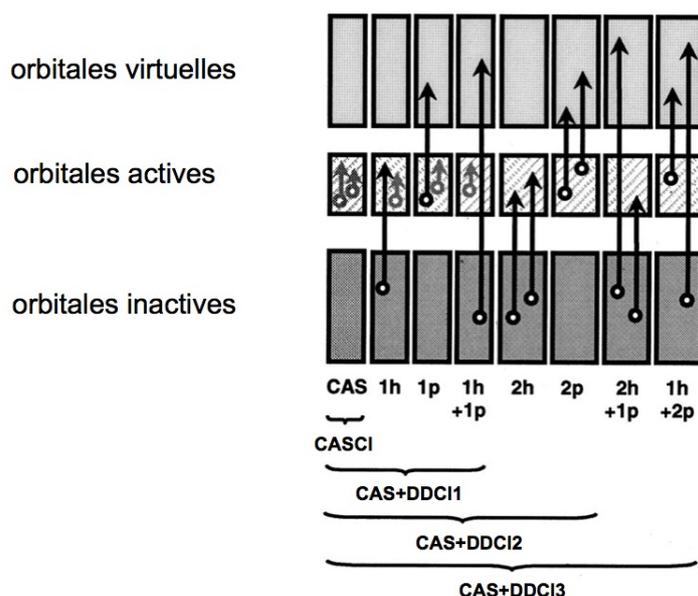


FIGURE 9.6 – Représentation schématique de l’approche DDCI avec les différents types d’excitation considérés aux différents niveaux de calcul. Représentation tirée de la référence [9]

## 9.2.2 L’analyse des mécanismes dans l’approche DDCI

Dans l’approche DDCI, la hiérarchisation des déterminants excités peut également être mise à profit pour analyser les mécanismes associés à l’interaction d’échange au niveau microscopique. Dans ce contexte, au début des années 2000, Calzado *et al.* ont proposé, dans une série d’articles [9, 18, 19], une analyse des contributions des différentes classes d’excitations (on parle de la procédure/analyse *class-partitioned DDCI*), dans le cas de deux spins 1/2 en interaction, pour lesquels la constante de couplage est déterminée par la différence d’énergie entre les états singulet et triplet (voir annexe p. 242).

La discussion qui suit n’est valable que si le calcul DDCI est réalisé sur la base des orbitales de l’état triplet.

### Les déterminants *1h* et *1p*

Au niveau CAS+S, les déterminants *1h* et *1p* n’interagissent pas avec l’état triplet, à cause du théorème de Brillouin, mais interagissent par contre avec l’état singulet. En particulier, si l’orbitale des déterminants *1h* et *1p* contenant le trou ou la particule est localisée sur un ligand pontant entre les deux centres magnétiques, alors ces déterminants correspondent à des configurations de transfert de charge LMCT (*ligand-to-metal*) et MLCT (*metal-to-ligand*), respectivement (Fig. 9.4). Ces configurations sont associées au mécanisme dit de super-échange et apportent une contribution antiferromagnétique. Toutefois, l’intensité de cette contribution dépend fortement de la nature des orbitales. Par exemple, pour des orbitales "optimisées", c’est-à-dire qui diffèrent peu entre le triplet et le singulet, cette contribution est quasi-nulle. Par contre, pour des orbitales fortement localisées, elle doit être ajoutée explicitement au modèle.

## Les déterminants $1h1p$

Lorsque les excitations  $1h1p$  sont de type singulet (Fig. 9.7, à gauche), i.e. qu'elles laissent l'espace actif inchangé, les déterminants associés n'interagissent à nouveau pas avec l'état triplet, mais pas non plus avec l'état singulet, encore une fois à cause du théorème de Brillouin. Elles n'affectent donc pas directement la différence d'énergie singulet-triplet.

Par contre, en affectant les états singulet ioniques (Fig. 9.7, au milieu), ce type d'excitation peut contribuer indirectement, notamment en diminuant la différence d'énergie entre les états singulets ionique et neutre,  $U$ . Cette contribution provient de la relaxation des formes ioniques, et correspond en fait à la réponse dynamique des électrons inactifs, à la fluctuation de charge dans les états singulets. Elle permet d'introduire les effets de la polarisation de charge dynamique.

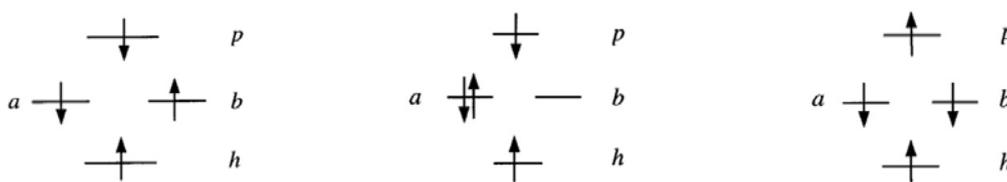


FIGURE 9.7 – Représentation schématique des configurations de type  $1h1p$ . A gauche, les excitations de type singulet sur la forme neutre ; au milieu, les excitations de type singulet sur les formes ioniques ; à droite, les excitations de type triplet. Représentation tirée de la référence [9]

Lorsque les excitations  $1h1p$  sont de type triplet (Fig. 9.7, à droite), et n'affectent toujours que la partie inactive, les déterminants associés conduisent à des états triplets dans l'espace actif. Ces déterminants portent la polarisation de spin des orbitales inactives, et, en terme de contribution énergétique, viennent corriger l'intégrale d'échange direct (voir §9.1.2). Leur contribution est relativement importante, en particulier lorsque les orbitales inactives ont un poids important autour des centres magnétiques. Elle peut être de nature ferro- ou antiferromagnétique, en fonction de l'architecture du système.

## Les déterminants $2h$ et $2p$

Les déterminants issus des excitations  $2h$  possèdent 4 électrons dans l'espace actif de l'IC tandis que les déterminants  $2p$  n'en possèdent aucun (Fig. 9.8). Les déterminants de type  $2p$  ont tendance à stabiliser l'état singulet d'avantage que l'état triplet, et donc à apporter une contribution antiferromagnétique. Les orbitales virtuelles pour lesquelles ces déterminants contribuent le plus sont celles centrées sur les centres magnétiques. Ces excitations affectent en particulier les déterminants ioniques intervenant dans l'écriture de la fonction d'onde de l'état singulet (9.14), et permettent d'introduire les effets de la corrélation électronique lorsque les deux électrons magnétiques sont localisés dans la même orbitale.

De la même façon, les déterminants de type  $2h$  apportent une contribution antiferromagnétique, et contribuent principalement par les déterminants ioniques de l'état singulet, par le transfert d'électrons inactifs et localisés sur les centres magnétiques vers l'espace actif. Ces contributions restent cependant faibles en intensité.

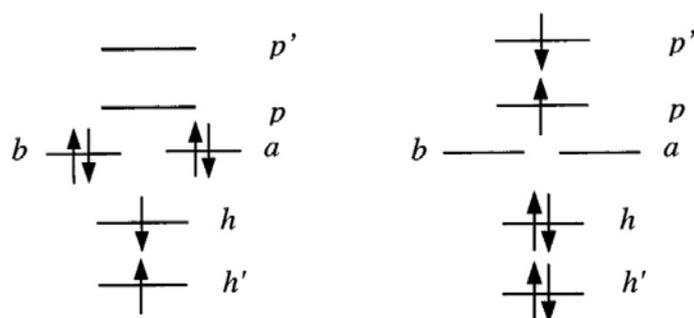


FIGURE 9.8 – Représentation schématique des configurations de type  $2h$  (à gauche) et  $2p$  (à droite). Représentation tirée de la référence [9]

### Les déterminants $2h1p$ et $1h2p$

Les excitations de type  $2h1p$  et  $1h2p$  jouent un rôle clé dans la détermination quantitative et qualitative de l'interaction d'échange. En effet, il n'y a qu'avec ces excitations qu'il est possible d'avoir une analyse correcte du comportement magnétique des systèmes étudiés. Leur contribution majoritaire n'est cependant pas directe, mais indirecte, et donc non-additive. Les déterminants associés se couplent notamment aux configurations de type LMCT (dont le poids augmente lorsque l'on tient compte des excitations de type  $2h1p$  et  $1h2p$ ) et aux déterminants de type  $1h1p$ , conduisant à une délocalisation des orbitales magnétiques sur les ligands. Cette dernière affecte directement les intégrales de saut  $t_{ij}$  entre les centres magnétiques et les ligands, contribuant ainsi à augmenter la part de l'échange direct et des mécanismes de super-échange, en conséquence de quoi, la contribution antiferromagnétique devient plus importante. En considérant des mécanismes par des excitations successives à partir de configurations LMCT ou MLCT, les excitations de type  $2h1p$  et  $1h2p$  peuvent contribuer à augmenter les effets de la polarisation de spin. Pour un système où ces effets sont importants, les excitations  $2h1p$  et  $1h2p$  auront tendance à augmenter la part ferromagnétique de l'échange. De façon générale, que le système soit ferro- ou antiferromagnétique, ces excitations amplifient le couplage.

Au final, cette décomposition des contributions montre la nécessité d'aller jusqu'au niveau de calcul DDCI pour avoir une interprétation qualitative et quantitative correcte de l'échange magnétique, et donc, avoir un bon accord avec les valeurs de constantes obtenues expérimentalement.

### 9.2.3 Un mot sur la DFT *Broken-Symmetry*

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est certainement la méthode de chimie quantique la plus utilisée pour étudier la structure électronique de la matière. Particulièrement performante, même pour les systèmes de grande taille (plusieurs milliers d'atomes), cette dernière constitue une alternative aux méthodes basées sur la fonction d'onde, certes plus rigoureuses, mais également beaucoup plus coûteuses.

La DFT est une approche monodéterminantale basée sur la densité électronique puisque d'après le théorème de Hohenberg et Kohn, l'énergie totale d'un système polyélectronique à l'état fondamental est une fonctionnelle de sa densité. Le fait de remplacer la fonction d'onde par la densité permet

de simplifier le problème électronique, aussi bien du point de vue conceptuel - contrairement à la fonction d'onde, la densité électronique est une observable - que du point de vue mathématique - le problème à  $N$  corps, i.e.  $N$  électrons, devient un problème à un corps, i.e. la densité électronique. Malheureusement, il n'existe aucune expression analytique pour cette fonctionnelle. Toute la difficulté de la DFT réside donc dans le choix d'une approximation pour cette fonctionnelle (parmi un très large panel).

Malheureusement, de par son caractère monodéterminantal, la DFT n'est *a priori* pas la méthode la plus adaptée pour étudier des systèmes magnétiques. Par exemple, pour un système contenant deux porteurs ( $a$  et  $b$ ) de spin  $1/2$ , l'état triplet peut raisonnablement s'écrire sous forme monodéterminantale ( $|T\rangle = |ab\rangle$ ), et donc être décrit correctement par la DFT. L'état singulet couches ouvertes, par contre, est de nature multidéterminantale, s'écrivant comme une combinaison linéaire des déterminants  $|a\bar{b}\rangle$  et  $|b\bar{a}\rangle$ . Il ne peut donc être décrit par la DFT, et, dans l'hypothèse d'un système où la constante d'échange est donnée par la différence d'énergie singulet-triplet (voir l'annexe p. 242 pour plus de détails), il n'est donc pas possible de calculer cette constante par un calcul DFT.

Pour pallier ce problème, la méthode de symétrie brisée, dite *Broken-Symmetry* (BS) [20, 21], a été développée dans deux formalismes différents par Noodleman *et al* d'une part et Yamaguchi *et al* d'autre part. Cette méthode repose sur le formalisme *unrestricted*, dans lequel le traitement des électrons  $\alpha$  est dissocié du traitement des électrons  $\beta$ . De cette façon, en partant des orbitales de l'état triplet, qui sont telles que la densité des électrons  $\alpha$  n'est localisée que sur l'un des deux porteurs de spin et la densité des électrons  $\beta$ , sur l'autre, il est possible de générer artificiellement un état singulet monodéterminantal simplement en brisant la symétrie de spin du système (dans l'état triplet).

De façon générale, en DFT-BS, la constante d'échange  $J$  est déterminée par :

$$J = \frac{2(E_{BS} - E_T)}{1 + S_{ab}^2} \quad (9.20)$$

avec  $E_{BS}$ , la solution *broken symmetry*,  $E_T$ , la solution *unrestricted* pour l'état triplet, et  $S_{ab}^2$ , l'intégrale de recouvrement entre les deux centres magnétiques. Dans le formalisme de Noodleman, la constante d'échange est redéfinie telle que

$$J = \frac{E_{HS} - E_{BS}}{2S_A S_B} \quad (9.21)$$

avec  $HS$ , pour *high spin* et  $BS$ , pour *broken symmetry*, tandis que dans le formalisme de Yamaguchi, elle est redéfinie telle que :

$$J = \frac{2(E_{HS} - E_{BS})}{\langle S^2 \rangle_{HS} - \langle S^2 \rangle_{SS}} \quad (9.22)$$

Bien que très séduisante, cette approche n'est pas retenue pour étudier l'échange magnétique dans les complexes à base d'ions lanthanide trivalents, tout simplement parce qu'elle n'est pas adaptée ! En effet, les constantes que l'on cherche à déterminer sont *a priori* très faibles en intensité, i.e. au maximum, de l'ordre de la vingtaine de nombres d'onde, comme on le verra au chapitre suivant. Or dans un calcul DFT, les énergies obtenues dépendent fortement du choix de la fonctionnelle, ce qui pose un réel problème, en particulier si les variations d'énergie d'une fonctionnelle à l'autre sont du même ordre de grandeur que les constantes calculées. Egalement, comme la DFT est une approche monodéterminantale, elle n'intègre pas les effets de la corrélation statique, qui est indispensable pour

décrire correctement les systèmes magnétiques, en particulier si ceux-ci contiennent des ions lanthanide trivalents (voir le chapitre 2 de la première partie). De même, cette méthode est une méthode de l'état fondamental. Elle est donc d'autant plus inappropriée pour étudier les systèmes magnétiques à base d'ions lanthanide trivalents que le comportement magnétique de ces derniers est directement corrélé à leur spectre énergétique (i.e. aux états excités). Enfin, comme elle repose sur la densité électronique et non la fonction d'onde, la DFT ne permet pas d'avoir accès aux mécanismes associés à l'échange magnétique ni à leur contribution (signe et intensité).

Toutes ces raisons font que dans le cadre de cette thèse, l'approche DDCI sera préférée à la DFT-BS pour étudier l'échange magnétique dans les complexes de lanthanide contenant des ligands radicalaires.

## Annexes

### Determination de la constante de couplage entre deux spins 1/2

Dans le cas particulier de deux porteurs de spin 1/2 interagissant de façon purement isotrope, l'interaction d'échange est décrite par l'hamiltonien modèle de HDVV,

$$\hat{H}_{iso} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$$

où

$$\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 = \hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z} + \frac{1}{2}(\hat{S}_1^+\hat{S}_2^- + \hat{S}_1^-\hat{S}_2^+)$$

avec

$$\begin{aligned}\hat{S}^+|S, m_S\rangle &= \sqrt{S(S+1) - m_S(m_S+1)}|S, m_S+1\rangle \\ \hat{S}^-|S, m_S\rangle &= \sqrt{S(S+1) - m_S(m_S-1)}|S, m_S-1\rangle\end{aligned}$$

et

$$\hat{S}_z|S, m_S\rangle = m_S|S, m_S\rangle$$

Si on prend pour espace modèle l'ensemble des déterminants neutres tels que  $m_S = 0$ , i.e.  $\{|+1/2, -1/2\rangle, |-1/2, +1/2\rangle\}$ , la matrice d'interaction s'écrit :

$$\hat{H}_{iso} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}J & -J \\ -J & \frac{1}{2}J \end{pmatrix}$$

La résolution du déterminant  $|\hat{H}_{iso} - E \cdot \hat{I}| = 0$ , avec  $\hat{I}$  l'identité :

$$\begin{aligned}\begin{vmatrix} \frac{1}{2}J - E & -J \\ -J & \frac{1}{2}J - E \end{vmatrix} &= 0 \\ \Rightarrow (\frac{1}{2}J - E)^2 - (J)^2 &= 0\end{aligned}$$

conduit aux valeurs propres  $E = \frac{3}{2}J$  et  $E = -\frac{1}{2}J$ , associées respectivement aux états propres

$$|S\rangle = \frac{|+1/2, -1/2\rangle - |-1/2, +1/2\rangle}{\sqrt{2}}$$

et

$$|T\rangle = \frac{|+1/2, -1/2\rangle + |-1/2, +1/2\rangle}{\sqrt{2}}.$$

Comme  $J$  quantifie l'intensité du couplage magnétique entre porteurs de spin,  $J$  est par définition une grandeur scalaire et donc positive. Or, avec l'hamiltonien  $\hat{H}_{iso} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ , il est possible de relier cette constante à la différence d'énergie singulet-triplet, telle que  $\Delta E = E(S) - E(T) = 2J$ .

Au final, il apparait clairement qu'une différence d'énergie négative caractérise un système dont l'état fondamental est singulet et dont le couplage est par conséquent antiferromagnétique. A l'inverse, une différence d'énergie positive caractérise un système couplé de façon ferromagnétique.

## Bibliographie

- [1] Cinti, F. et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **322** (2010) 1259.
- [2] Cinti, F. et al., *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 057203.
- [3] Maurice, R., de Graaf, C., and Guihéry, N., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 18784.
- [4] Malrieu, J.-P., Caballol, R., Calzado, C. J., de Graaf, C., and Guihéry, N., *Chem. Rev.* **114** (2014) 429.
- [5] Anderson, K., *Phys. Rev.* **79** (1950) 350.
- [6] Kahn, O. and Briat, B., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **72** (1976) 268.
- [7] Lukens, W. W. and Walter, M. D., *Inorg. Chem.* **49** (2010) 4458.
- [8] Kahn, O., *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, 1993.
- [9] Calzado, C. J., Cabrero, J., Malrieu, J.-P., and Caballol, R., *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 2728.
- [10] de Graaf, C. and Reguero, M., *Int. J. Quantum Chem.* **114** (2014) 481.
- [11] Roos, B. O., Taylor, P. R., and Siegbahn, P. E. M., *Chem. Phys.* **48** (1980) 157.
- [12] Roos, B. O., *Adv. Chem. Phys.* **69** (1987) 399.
- [13] Andersson, K., Malmqvist, P.-A., Roos, B. O., Sadlej, A. J., and Wolinski, K., *J. Chem. Phys.* **94** (1990) 5483.
- [14] Ghigo, G., Roos, B. O., and Malmqvist, P.-A., *Chem. Phys. Lett.* **396** (2004) 142.
- [15] Miralles, J., Castell, O., Caballol, R., and Malrieu, J.-P., *Chem. Phys.* **172** (1993) 33.
- [16] Miralles, J., Daudey, J.-P., and Caballol, R., *Chem. Phys. Lett.* **198** (1992) 555.
- [17] Aquilante, F., Malmqvist, P.-A., Pedersen, T. B., Ghosh, A., and Roos, B. O., *J. Chem. Theory Comput.* **4** (2008) 694.
- [18] Calzado, C. J., Cabrero, J., Malrieu, J.-P., and Caballol, R., *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 3985.
- [19] Calzado, C. J., Angeli, C., Taratiel, D., Caballol, R., and Malrieu, J.-P., *J. Chem. Phys.* **131** (2009) 044327.
- [20] Caballol, R., Castell, O., Illas, F., de P. R. Moreira, I., and Malrieu, J.-P., *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 7860.
- [21] Ruiz, E., Cano, J., Alvarez, S., and Alemany, P., *J. Comput. Chem.* **20** (1999) 1391.



# Chapitre 10

## L'échange magnétique dans les complexes de lanthanide contenant des ligands radicalaires

### Sommaire

---

<b>10.1 Introduction</b>	<b>247</b>
<b>10.2 Les ligands O-radicalaires</b>	<b>247</b>
10.2.1 Les ligands de type Nitronyl-Nitroxide (NIT)	247
10.2.2 Les ligands de type imino-nitroxide (IM)	255
10.2.3 Les ligands de type nitroxyde (NO)	256
10.2.4 Les ligands semiquinone (SQ)	258
<b>10.3 Les ligands N-radicalaires</b>	<b>260</b>
10.3.1 Les ligands verdazyl (Vd)	260
10.3.2 Les ligands thiazyl	260
10.3.3 Les ligands azotés pontants	261
<b>10.4 Conclusion</b>	<b>263</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>265</b>

---



## 10.1 Introduction

Depuis l'étude initiale par Benelli *et al.* du dérivé  $\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NITPh})_2$  (avec NIT, le radical nitronyl-nitroxide) en 1987 [1], plus d'une centaine de complexes moléculaires à base d'ions lanthanide<sup>a</sup> et dont le comportement magnétique est en partie sinon complètement déterminé par la présence d'interactions d'échange ont été rapportés dans la littérature [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]. Dans de tels complexes, les interactions d'échange ou de couplage magnétique sont de type lanthanide-radical ( $J_{Ln-rad}$ ), radical-radical ( $J_{rad-rad}$ ) et lanthanide-lanthanide ( $J_{Ln-Ln}$ ).<sup>b</sup>

Dans ce chapitre, on se propose de passer en revue ces complexes, aussi bien en terme de valeurs de  $J$ , que de mécanismes, en commençant par ceux contenant un radical de type NIT, qui restent aujourd'hui encore les plus étudiés [11, 12, 13], sans oublier les ligands plus récemment utilisés dans le domaine du magnétisme moléculaire, tel que le radical  $\text{N}_2^{3-}$ . En effet, la combinaison de ce dernier avec des ions terbium(III) a conduit à la molécule aimant avec la température de fonctionnement la plus importante rapportée à ce jour, i.e. 14 K [14]. Dans le cadre de cette revue, les complexes sont divisés en deux catégories : ceux dont le ligand radicalaire est *O-radicalaire*, i.e. où c'est un atome d'oxygène qui porte formellement l'électron célibataire dans le radical, et ceux dont il est *N-radicalaire*.

Une grande partie des complexes de lanthanide rapportés dans cette revue possèdent un analogue 3d. Cependant, comme cette thèse est consacrée aux molécules aimants à base d'ions lanthanide, ces dérivés 3d ne seront pas inclus dans cette revue.

## 10.2 Les ligands O-radicalaires

### 10.2.1 Les ligands de type Nitronyl-Nitroxide (NIT)

Du point de vue structural, les ligands de type nitronyl nitroxide, notés NIT, sont constitués d'un squelette 4,4,5,5-tetraméthyl-1H-imidazole-3-oxide-1-oxyl sur lequel vient se greffer, en position - 2, un groupement carboné (ou un ion  $\text{I}^-$  [15]) plus ou moins complexe (Fig. 10.1). La coordinence du ligand NIT dépend directement de la nature de ce groupement : avec un groupement carboné simple de type méthyl, ethyl, phenyl ou autre, le ligand NIT sera monodente<sup>c</sup> tandis qu'avec un groupement contenant une partie azotée et/ou carboxylate, la coordinence pourra être bidente voire tridente (Fig. 10.1). Les ligands NIT conduisent ainsi à une large variété de complexes, allant des systèmes monométalliques<sup>d</sup> (Tab. 10.1) aux dimères (Tab. 10.2) en passant par des chaînes (Tab. 10.3).

Pour les dérivés monométalliques (Tab. 10.1), la structure la plus fréquemment rencontrée est

---

a. Pour être plus exacte, il faudrait parler de terres rares au sens large, car bien souvent, les complexes de lanthanide soumis à des interactions d'échange existent également sous la forme yttrium(III).

b. Les interactions de type radical-radical ne peuvent se manifester que dans les complexes possédant plusieurs ligands radicalaires, et les interactions lanthanide-lanthanide, que dans les dérivés polynucléaires.

c. Le ligand NIT est à proprement parlé bis-monodente. Lorsqu'il est ici qualifié de monodente, ceci sous-entend que seule une des deux positions est utilisée.

d. Ces systèmes monométalliques sont parfois appelés *monomères* du fait qu'ils peuvent constituer l'unité de base de dimères et/ou de chaînes.

de type  $\text{Ln}(\text{L})_3(\text{NIT})_2$ , avec  $\text{Ln}$ , un ion lanthanide et  $\text{L}$ , un ligand de type  $\beta$ -diketonate ou nitrate. Dans ces structures, le ligand NIT peut être soit monodente, soit bidente. D'autres structures, de type  $\text{Ln}(\text{L})_3(\text{NIT})$ ,  $\text{Ln}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{NIT})$  voire  $\text{Ln}(\text{NIT})_4$ , existent également, mais uniquement pour des ligands NIT bidentes. Enfin, les structures  $\text{Ln}(\text{L})_3(\text{NIT})_3$  [16] et  $\text{Ln}(\text{NIT})_3$  [17] sont des exemples uniques de complexes avec des ligands NIT monodente et tridente, respectivement.

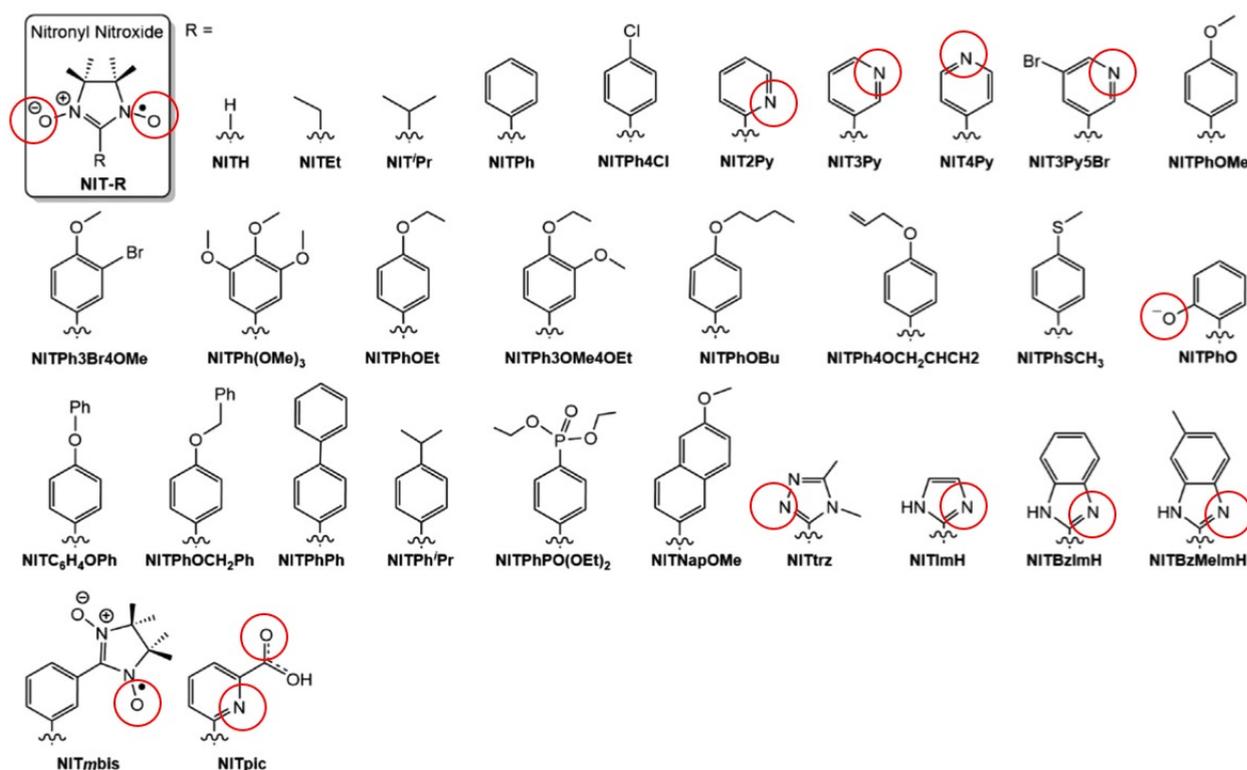


FIGURE 10.1 – Représentation de la structure chimique du squelette NIT (en haut à gauche) avec les différents types de groupements carbonés pouvant se greffer sur ce dernier. Les atomes pouvant se lier à une ou plusieurs terres rares sont entourés en rouge. Représentation tirée de la référence [3].

## Les complexes monométalliques

Pour l'essentiel de ces complexes, l'interaction lanthanide-radical est antiferromagnétique lorsque la terre rare appartient à la première moitié de la série des lanthanides ( $n < 7$  avec  $n$ , le nombre d'électrons 4f), et ferromagnétique pour l'autre partie (Tab. 10.1). Pour les dérivés gadolinium(III), plus largement étudiés du fait qu'ils n'interagissent que de façon isotrope, le mécanisme avancé par Benelli *et al.* [1, 18, 19] pour expliquer l'échange lanthanide-radical repose sur le recouvrement efficace de l'orbitale  $\pi$  simplement occupée (SOMO) du ligand NIT et des orbitales vacantes 5d et/ou 6s du gadolinium(III). Le transfert de charge associé à ce recouvrement ayant tendance à stabiliser les états à multiplicité de spin élevée, il contribue donc de façon plutôt ferromagnétique à l'interaction d'échange gadolinium-radical<sup>e</sup>.

e. Pour rappel, l'interaction d'échange entre deux porteurs de spin ne doit pas être considérée comme intrinsèquement ferro- ou antiferromagnétique, mais plutôt comme la somme de contributions ferro- et antiferromagnétiques.

Pour les complexes  $\text{Gd}(\text{NITBzImH})_4$ ,  $\text{Gd}(\text{NITMeBzImH})_4$  et  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{NITBzImH})_2$  [20, 21, 22], étonnamment, l'interaction d'échange gadolinium-radical est par contre trouvée antiferromagnétique (Tab. 10.1). Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer ce comportement. Notamment, Lescop *et al.* l'associe à des effets de ligand, i.e. donneur ou attracteur, aussi bien de la part des radicaux NIT que des ligands non-radicalaires qui auraient tendance à modifier les distances lanthanide-NIT. Cependant, ces effets de structure restent faibles. Lescop *et al.* concluent donc en disant que cette interaction antiferromagnétique résulte d'un équilibre subtil entre des contributions ferro- et antiferromagnétiques, provenant de mécanismes complexes [22].

Tableau 10.1 – Valeur (en  $\text{cm}^{-1}$ ) pour les constantes de couplage magnétiques isotropes  $J_{\text{Ln-rad}}$  et  $J_{\text{rad-rad}}$  dans des complexes monométalliques de lanthanide et d'yttrium(III) contenant des ligands radicalaires de type NIT. Ces constantes sont obtenues en simulant la courbe de susceptibilité magnétique expérimentale avec un hamiltonien modèle de type HDVV.

Composé	$J_{\text{Ln-rad}}$	$J_{\text{rad-rad}}$	ref.
$\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NITPh})_2$	-1.02	1.65	[1] <sup>1</sup>
$\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NITPh})_2$	-1.23	5.17	[18] <sup>1</sup>
$\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NITEt})_2$	-0.50	4.36	[18] <sup>1</sup>
$\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{NITPh})_2$		17.6	[18] <sup>1</sup>
$\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{NITEt})_2$		16.3	[18] <sup>1</sup>
$\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NIT}^i\text{Pr})(\text{H}_2\text{O})$	-0.83		[23] <sup>1</sup>
$\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NIT-}o\text{-Py})$	-3.05		[24] <sup>1</sup>
$\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})_2$		15.6	[25] <sup>1</sup>
$\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOEt})_2$		15.8	[25] <sup>1</sup>
$\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOEt})_2$	-13.5	15.8 / Y	[25] <sup>1</sup>
$\text{Y}(\text{picNN})_3$		-3.8	[17] <sup>2</sup>
$\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NITPh-3-Br-4-OH})_2$	3.14	-12.19	[26] <sup>2</sup>
$\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NITPh}^i\text{Pr})_2$	2.42	-8.42	[27] <sup>2</sup>
$\text{Gd}(\text{tfa})_3(\text{NITBzImH})$	1.97		[28] <sup>2</sup>
$\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NITC}_3\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})$	3.48		[29] <sup>2</sup>
$\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NITH})_3$	3.86		[16] <sup>2</sup>
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3(\text{NITTrz})_2$		-3.1	[30, 31] <sup>2</sup>
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{NITTrz})_2$		-3.19	[30] <sup>2</sup>
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{NITTrz})_2$	6.1	-7.0	[30, 31] <sup>2</sup>
$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3(\text{NITTrz})_2$	8	-6.8 / La	[30, 32] <sup>2</sup>
$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3(\text{NITTrz})_2$	4.5	-6.8 / La	[32, 33] <sup>2</sup>
$\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{NITTrz})_2$		-6.8	[30, 31] <sup>2</sup>
$\text{Gd}(\text{NITBzImH})_4$	-1.8	-7.2	[20] <sup>2</sup>
$\text{Gd}(\text{NITMeBzImH})_4$	-3.8	-5.6	[20] <sup>2</sup>
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{NITBzImH})_2$	-4.05	-1.1	[21] <sup>2</sup>
$\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NITBzImH})$	1.7		[22] <sup>2</sup>

Gd(hfac) <sub>3</sub> (NITPhCOOMe) <sub>2</sub>	0.67	-10.95	[11] <sup>2</sup>
Gd(hfac) <sub>3</sub> (NITThioPh) <sub>2</sub>	1.83	-6.96	[34] <sup>2</sup>
Gd(hfac) <sub>3</sub> (NIT-4PhAlIO) <sub>2</sub>	4.16	-14.41	[35] <sup>2</sup>
Gd(acac) <sub>3</sub> (NIT-2-Py)	4.45		[36] <sup>2</sup>
Gd(hfac) <sub>3</sub> (NITPh- <i>p</i> -Cl) <sub>2</sub>	0.62		[37] <sup>2</sup>
Gd(hfac) <sub>3</sub> (NITPhOCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.0	-8.5	[38] <sup>2</sup>
Gd(hfac) <sub>3</sub> (NITR*) <sub>2</sub>	2.7	-9.3	[39] <sup>2</sup>
Eu(hfac) <sub>3</sub> (NITR*) <sub>2</sub>		-6.0	[39] <sup>2</sup>
Gd(hfac) <sub>3</sub> (NITPhSCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.09	-1.85	[40] <sup>2</sup>
Gd(hfac) <sub>3</sub> (NITPhOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	0.19	-1.91	[41] <sup>2</sup>
Gd(hfac) <sub>3</sub> (NITNapOMe) <sub>2</sub>	3.59	-11.89	[42] <sup>2</sup>
Gd(hfac) <sub>3</sub> (NITEtV) <sub>2</sub>	2.33	-5.66	[37] <sup>2</sup>
Gd(hfac) <sub>3</sub> (NITPh-3-Br-4-OMe) <sub>2</sub>	5.69	-17.08	[43] <sup>2</sup>
Gd(hfac) <sub>3</sub> (NITPh-Ph) <sub>2</sub>	0.1	-0.31	[44] <sup>2</sup>
Gd(hfac) <sub>3</sub> (NITPh- <i>p</i> -Cl) <sub>2</sub>	0.38	-3.00	[45] <sup>2</sup>
Gd(hfac) <sub>3</sub> (NITPh(OMe) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.46	-1.89	[46] <sup>2</sup>
Gd(hfac) <sub>3</sub> (NITPh- <i>p</i> -OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1.40	-4.89	[47]
Y(hfac) <sub>3</sub> (NITPhOMe) <sub>2</sub>		-3.10	[48] <sup>2</sup>
Gd(hfac) <sub>3</sub> (NITPhOMe) <sub>2</sub>	1.48	-1.82	[48] <sup>2</sup>
Gd(hfac) <sub>3</sub> (NITPhOEt) <sub>2</sub>	0.27	-2.97	[49] <sup>2</sup>
Gd(hfac) <sub>3</sub> (NITPhOCH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub>	0.62	-7.01	[49] <sup>2</sup>
Lu(hfac) <sub>3</sub> (NITPhOCH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub>		-7.72	[49] <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Le formalisme suivant est utilisé :  $J_{FM} < 0$  et  $J_{AFM} > 0$ .

<sup>2</sup> Le formalisme suivant est utilisé :  $J_{FM} > 0$  et  $J_{AFM} < 0$ .

\* R = 1-(4-méthylquinoline-2-yl)-1*H*-pyrazol-4-yl.

Dans le cas des complexes contenant plusieurs ligands radicalaires, en plus de l'interaction lanthanide-radical, l'interaction radical-radical est présente également. Cette dernière est toujours de nature antiferromagnétique, et généralement plus intense que l'interaction lanthanide-radical, avec des valeurs de l'ordre de la dizaine voire de la vingtaine de nombres d'onde (Tab. 10.1). Pour cette interaction, Benelli *et al.* [50] avancent trois mécanismes possibles : (i) un recouvrement direct entre les orbitales des deux ligands NIT, (ii) un mécanisme dit de super-échange à travers les orbitales du métal et (iii) un autre mécanisme dit de super-échange à travers les orbitales des ligands non-radicaux (i.e.  $\beta$ -diketonates).

- (i) Le mécanisme par recouvrement direct entre les orbitales des deux ligands NIT reste peu probable car les radicaux NIT sont en général trop éloignés (i.e. autour d'une dizaine d'angstroms) pour pouvoir conduire à un recouvrement efficace de leurs orbitales.
- (ii) Le mécanisme dit de super-échange à travers les orbitales du métal peut quant à lui contribuer soit de façon ferromagnétique soit de façon antiferromagnétique, en fonction des orbitales qui se recouvrent avec les SOMO des ligands. Par exemple, si ce sont les orbitales 4f de la terre rare qui sont impliquées, alors, c'est la contribution ferromagnétique qui est favorisée. En effet,

dû à l'effet polarisant des électrons f, le recouvrement efficace des orbitales favorise les états à multiplicité de spin élevée, et donc l'échange ferromagnétique. Par contre, si ce sont les orbitales vacantes 5d ou 6s de la terre rare - 4d ou 5s pour l'yttrium(III) - qui sont impliquées, c'est plutôt la contribution antiferromagnétique qui est favorisée (recouvrement peu ou pas efficace). Dans ce cas, c'est bien un mécanisme de polarisation de spin par transfert de charge qui est opérationnel (super-échange).

(iii) Le mécanisme dit de super-échange à travers les orbitales des ligands non-radicalaires (i.e.  $\beta$ -diketonates) aura tendance à contribuer de façon plutôt antiferromagnétique : comme les SOMO des ligands sont *a priori* orthogonales aux orbitales  $\pi$  des ligands non-radicalaires (comme voulu par la structure), le recouvrement de ces orbitales est très peu efficace et la contribution ferromagnétique/antiferromagnétique est donc considérablement diminuée/amplifiée.

Du fait de la distance qui sépare ces ligands des radicaux NIT, le second mécanisme, i.e. par super-échange à travers les orbitales du métal, reste le plus prisé des expérimentateurs. A ce jour, il n'existe cependant aucune preuve expérimentale directe que ce mécanisme est bien opérationnel.

### Les dimères de lanthanide

Du point de vue structural, les dimères naissent de l'utilisation de ligands NIT bidentes qui servent de pont entre les ions lanthanide en présence. En général, la liaison entre ce pont est les ions lanthanide se fait, d'une part, par l'intermédiaire d'un des deux groupements -NO, et d'autre part, par l'intermédiaire du groupement greffé en position -2- du squelette NIT. Il peut également se former de façon plus exotique, comme dans la série de complexes  $\{Ln(hfac)_3(NIT-mbis)\}_2$  ( $Ln = La, Nd, Gd, Tb$  et  $Dy$ ) [51, 52], où le pont est plutôt *électrostatique*, i.e. formé par  $\pi$ -stacking entre les ligands NIT bidentes de deux unités monomériques adjacentes. Enfin, comme dans le complexe  $\{Gd(dca)_2(OH)(NIT-p-Py)\}_2$  [53], les ligands NIT peuvent ne jouer aucun rôle dans la formation du dimère.

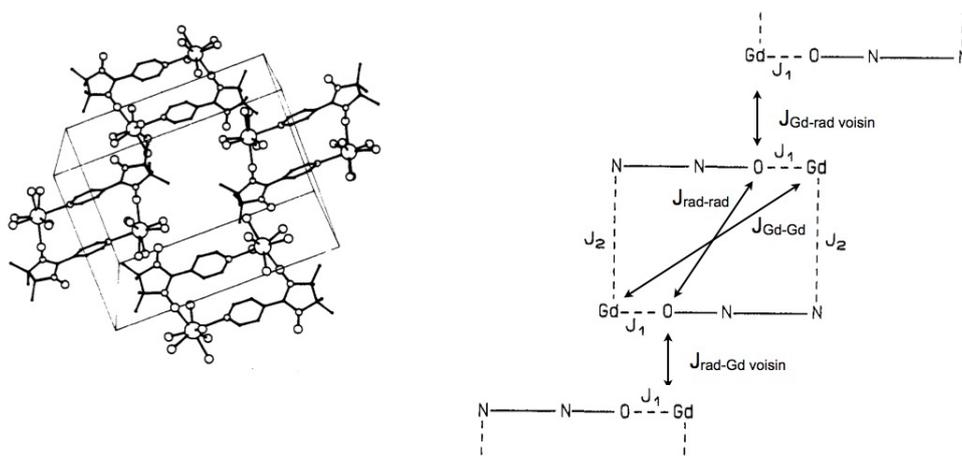


FIGURE 10.2 – Structure chimique du complexe  $\{Gd(hfac)_3(NIT-p-Py)\}_2$ , avec le schéma des différents chemins de couplage magnétique possibles [24].

Dans les structures en dimère, le schéma des interactions de couplage peut très vite devenir complexe, faisant intervenir un nombre important de chemins de couplage (Fig. 10.2). Les constantes associées deviennent donc plus compliquées à extraire, comme le prouvent le peu de valeurs numériques dans le tableau (10.2). En particulier si les ions lanthanide et/ou les ligands ne sont pas équivalents deux à deux, le nombre de chemins de couplage possibles augmente rapidement. Des interactions dites *croisées* (à travers l'espace) peuvent également apparaître.

Tableau 10.2 – Valeur (en  $\text{cm}^{-1}$ ) ou tendance (FM ou AFM) pour les constantes de couplage magnétiques isotropes  $J_{\text{Ln-rad}}$  et  $J_{\text{rad-rad}}$  dans des dimères de lanthanide contenant des ligands radicalaires de type NIT. Ces constantes sont obtenues en simulant la courbe de susceptibilité magnétique expérimentale avec un Hamiltonien modèle de type HDVV.

Composé	$J_{\text{Ln-rad}}$	$J_{\text{rad-rad}}$	ref.
$\{\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NIT-}p\text{-Py})\}_2$	-1.78	0.02	[24] <sup>1</sup>
$\{\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{NIT-}mbis)\}_2$	FM	FM	[51]
$\{\text{Gd}(\text{dca})_2(\text{OH})(\text{NIT-}p\text{-Py})_2\}_2$	11.56		[53] <sup>2</sup>
$\{\text{Dy}(\text{hfac})_2(\text{NITPhO})\}_2$	FM		[54]
$\{\text{Dy}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOSBr})\}_2$	FM		[54]
$\{\text{Tb}(\text{hfac})_2(\text{NIT-2PhO})\}_2$	FM		[55]
$\{\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NIT-}p\text{-Py})\}_2$	1.85		[56] <sup>2</sup>
$\{\text{Dy}(\text{tfa})_3(\text{NIT-2-Py})\}_2$	FM		[36]
$\{\text{Gd}(\text{acac})_2(\text{NITPhO})\}_2$	2.75		[57] <sup>2</sup>
$\{\text{Dy}(\text{acac})_2(\text{NITPhO})\}_2$	FM		[57]
$\{\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NITPhPO}(\text{OEt})_2)\}_2$	3.46		[58] <sup>1</sup>
$\{\text{Tb}(\text{hfac})_3(\text{NITPhPO}(\text{OEt})_2)\}_2$	FM	AFM	[58]
$\{\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{NITPhPO}(\text{OEt})_2)\}_2$	FM	AFM	[58]
$\{\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{NIT-}p\text{-Py})\}_2$	13.5		[59] <sup>2</sup>
$\{\text{Tb}(\text{hfac})_3(\text{NIT-3-Py})\}_2$	FM		[60]
$\{\text{Tb}(\text{hfac})_3(\text{NIT-4-Py})\}_2$	FM		[60]
$\{\text{La}(\text{hfac})_3(\text{NITPhmbis})\}_2$		-1.2	[52] <sup>2</sup>
$\{\text{Nd}(\text{hfac})_3(\text{NITPhmbis})\}_2$	AFM		[52]
$\{\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NITPhmbis})\}_2$	3.68	-1.2 / La	[52] <sup>2</sup>
$\{\text{Tb}(\text{hfac})_3(\text{NITPhmbis})\}_2$	FM		[52]
$\{\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NIT-5-Br-3Py})\}_2$	2.60 / -0.24 <sup>3</sup>		[61] <sup>5</sup>

<sup>1</sup> Le formalisme suivant est utilisé :  $J_{FM} < 0$  et  $J_{AFM} > 0$ .

<sup>2</sup> Le formalisme suivant est utilisé :  $J_{FM} > 0$  et  $J_{AFM} < 0$ .

<sup>3</sup> Les deux ions gadolinium(III) et les deux ligands radicalaires ne sont pas équivalents du point de vue magnétique, d'où l'existence de deux constantes  $J_{\text{Ln-rad}}$  différentes.

## Les chaînes magnétiques

Les chaînes sont construites par répétition à l'infinie d'un maillon élémentaire de type  $\text{Ln}(\text{hfac})_3$  (NIT), où les ions lanthanide trivalents sont reliés entre eux par les groupements -NO des ligands NIT. Du point de vue magnétique, le long des chaînes, les interactions entre premiers voisins (lanthanide-radical) sont ferromagnétiques alors que celles entre seconds voisins (radical-radical et lanthanide-lanthanide) sont antiferromagnétiques (Tab. 10.3). En terme d'intensité, elles sont du même ordre de grandeur que dans leurs analogues monométalliques, et peuvent être interprétées par les mêmes mécanismes. En première approximation, si on ne considère que des spins parallèles ou antiparallèles, cette alternance d'interactions ferro- et antiferromagnétiques conduit à de la frustration de spin. Cependant, Gatteschi *et al.* [62, 63, 64, 65, 66] ont montré que lorsque la terre rare en présence est faiblement anisotrope voire isotrope (tel que l'ion gadolinium(III)), cette frustration est contournée par un arrangement hélicoïdal des moments magnétiques de spin le long de la chaîne, tandis que lorsque la terre rare est fortement anisotrope, les moments magnétiques sont forcés de s'orienter dans la seule direction donnée par l'anisotropie de la terre rare, les interactions à l'origine de l'anisotropie magnétique étant plus intenses que l'interaction d'échange. Le système adopte alors un comportement ferrimagnétique. Dans ces chaînes, en fonction de l'encombrement des groupements carbonés greffés aux ligands NIT, et de la distance qui les sépare dans le cristal, des interactions inter-chaînes peuvent apparaître. Ces dernières restent cependant très faibles, i.e. de l'ordre du centième de nombre d'onde, et peuvent donc être assimilées à un champs moyen.

Tableau 10.3 – Valeur (en  $\text{cm}^{-1}$ ) ou tendance (FM ou AFM) pour les constantes de couplage magnétiques isotropes  $J_{\text{Ln-rad}}$ ,  $J_{\text{rad-rad}}$  et  $J_{\text{Ln-Ln}}$  dans des chaînes d'ions lanthanide trivalents et d'yttrium(III) contenant des ligands radicalaires de type NIT. Ces constantes sont obtenues en simulant la courbe de susceptibilité magnétique avec un hamiltonien modèle de type HDVV.

Composé	$J_{\text{Ln-rad}}$	$J_{\text{rad-rad}}$	$J_{\text{Ln-Ln}}$	ref.
$\{\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NITet})\}_\infty$	0.28	10.2		[19] <sup>1</sup>
$\{\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{NITet})\}_\infty$		$\approx 12$		[19] <sup>1</sup>
$\{\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NITet})\}_\infty$		4.51		[67] <sup>1</sup>
$\{\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NITet})\}_\infty$		$\approx 10$		[68] <sup>1</sup>
$\{\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NITet})\}_\infty$	-0.41	5.08	0.98	[68] <sup>1</sup>
$\{\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NIT}^i\text{Pr})\}_\infty$	-0.42	5.32	0.38	[68] <sup>1</sup>
$\{\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NITet})\}_\infty$		4.5		[50] <sup>1</sup>
$\{\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{NITet})\}_\infty$		$\approx 12$		[50] <sup>1</sup>
$\{\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NITet})\}_\infty$	-1.4	13.5	0.7	[50] <sup>1</sup>
$\{\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{NITet})\}_\infty$	-0.30	8.1	6.8	[50] <sup>1</sup>
$\{\text{Ho}(\text{hfac})_3(\text{NITet})\}_\infty$	-2.6	7.7	3.5	[50] <sup>1</sup>
$\{\text{Er}(\text{hfac})_3(\text{NITet})\}_\infty$	-0.15	17.5	4.7	[50] <sup>1</sup>
$\{\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NITet})\}_\infty$		4.5		[69] <sup>1</sup>
$\{\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{NITet})\}_\infty$		12.0		[69] <sup>1</sup>

$\{\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NITet})\}_\infty$	11.5/33.5 <sup>3</sup>			[69] <sup>1</sup>
$\{\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NITet})\}_\infty$	-0.41	5.0	0.98	[69] <sup>1</sup>
$\{\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{NITet})\}_\infty$	$\approx 0$	10.4	8.3	[69] <sup>1</sup>
$\{\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NITet})\}_\infty$	$\approx 1$	$\approx -10$	-0.5	[70] <sup>2</sup>
$\{\text{Tb}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})\}_\infty$	6.3			[71] <sup>2</sup>
$\{\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})\}_\infty$	-12.7			[71] <sup>2</sup>
$\{\text{Ho}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})\}_\infty$	2.4			[71] <sup>2</sup>
$\{\text{Er}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})\}_\infty$	3.2			[71] <sup>2</sup>
$\{\text{Tm}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})\}_\infty$	2.6			[71] <sup>2</sup>
$\{\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})\}_\infty$	-16.7			[72] <sup>2</sup>
$\{\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})\}_\infty$	13.2	-4.5	-2.8	[73] <sup>1</sup>
$\{\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NITet})\}_\infty$	3.51	-5.33	-0.68	[74] <sup>2</sup>
$\{\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NIT}^i\text{Pr})\}_\infty$	1.29	-3.2	-0.23	[75] <sup>2</sup>
$\{\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})\}_\infty$	4.7	-1.1	-0.56	[75] <sup>2</sup>
$\{\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{NITThienPh})\}_\infty$	FM	AFM	AFM	[76]
$\{\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NITet})\}_\infty$		-4.67		[77] <sup>2</sup>
$\{\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{NITet})\}_\infty$	FM	AFM	AFM	[77]
$\{\text{Ln}^*(\text{hfac})_3(\text{NITet})\}_\infty$	FM	AFM	AFM	[78]
$\{\text{Tb}(\text{hfac})_3(\text{NIT2Thien})\}_\infty$	FM	AFM	AFM	[79]
$\{\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NITPhIm}_2)\}_\infty$	3.53	-8.93		[80] <sup>2</sup>
$\{\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{NITPhIm}_2)\}_\infty$	FM			[80]
$\{\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NIT-3BrThien})\}_\infty$	2.30	AFM	AFM	[81] <sup>2</sup>
$\{\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{NIT2Thien})\}_\infty$	FM			[82]
$\{\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{NIT-3BrThien})\}_\infty$	FM			[82]
$\{\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{NITPhIm})\}_\infty$		-7.72		[83] <sup>2</sup>
$\{\text{Tb}(\text{hfac})_3(\text{NITPhIm})\}_\infty$	FM			[83]
$\{\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{NIT-3BrThien})\}_\infty$		-11.45		[84] <sup>2</sup>
$\{\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NIT-I})\}_\infty$	FM	AFM	AFM	[15]
$\{\text{Tb}(\text{hfac})_3(\text{NIT-I})\}_\infty$	FM	AFM	AFM	[15]
$\{\text{Tb}(\text{hfac})_3(\text{NITPhSCH}_3)\}_\infty$	FM	AFM	AFM	[85]
$\{\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NITPh(OMe)}_2)\}_\infty$	FM	AFM	AFM	[12]
$\{\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{NITPh(OMe)}_2)\}_\infty$	FM	AFM	AFM	[12]
$\{\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NITPhNO}_2)\}_\infty$	2.84	-9.95		[13] <sup>2</sup>
$\{\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{NITPhNO}_2)\}_\infty$	FM			[13] <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Le formalisme suivant est utilisé :  $J_{FM} < 0$  et  $J_{AFM} > 0$ .

<sup>2</sup> Le formalisme suivant est utilisé :  $J_{FM} > 0$  et  $J_{AFM} < 0$ .

<sup>3</sup> Les deux radicaux ne sont pas équivalents.

\* Ln = Nd, Sm, Gd, Tb, Dy.

## 10.2.2 Les ligands de type imino-nitroxyde (IM)

Les ligands de type imino-nitroxyde ont une structure très proche de celle des ligands NIT. Ils sont en effet composés d'un squelette 4,4,5,5-tetraméthyl-1H-imidazole-1-oxyl, noté IM, sur lequel vient se greffer en position -2- un groupement carboné, plus ou moins complexe (Fig. 10.3), et qui de façon analogue aux ligands NIT, gouverne la coordinence du ligand. A l'heure actuelle, seuls des complexes monométalliques avec un seul ligand IM bidentate (Fig. 10.3) ont été rapportés (Tab. 10.4). Dans ces complexes, seule l'interaction de couplage entre la terre rare et le ligand radicalaire est donc opérationnelle ( $J_{L_n-rad}$  dans le tableau (10.4)).

Du point de vue magnétique, étonnamment et contrairement aux ligands NIT, le couplage Gd-radical est antiferromagnétique pour les ligands IM (Tab. 10.4). Par exemple, pour le complexe  $Gd(hfac)_3(IM2Py)$ , la constante de couplage vaut  $-3.00\text{ cm}^{-1}$  tandis que pour l'analogue NIT, i.e. le complexe  $Gd(hfac)_3(NIT2Py)$ , elle vaut  $1.51\text{ cm}^{-1}$  (Tab. 10.1).

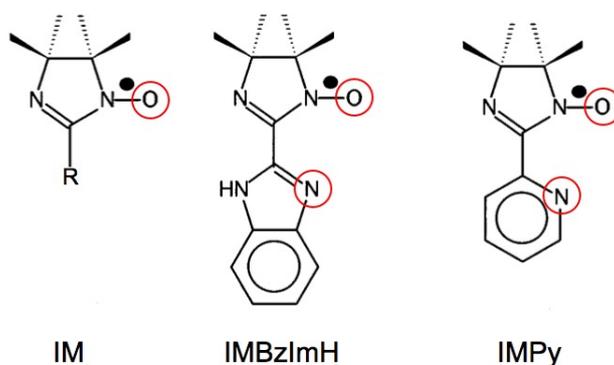


FIGURE 10.3 – Représentation de la structure chimique du squelette IM et de deux ligands bidentates de type IM, i.e. IMBzImH et IMPy. Les atomes se liant à la terre rare sont entourés en rouge.

Dans le cas des ligands NIT, le couplage ferromagnétique est interprété en terme de recouvrement orbitalaire efficace de la SOMO du ligand et des orbitales vacantes du gadolinium(III), conduisant à un transfert de charge qui stabilise l'état de multiplicité de spin le plus élevé. Ce transfert de charge est lui même favorisé par une différence d'énergie faible entre les orbitales associées.

Dans le cas des ligands IM, Lescop *et al.* [22] ont constaté que cette différence d'énergie est plus grande que pour les ligands NIT. Ils tentent donc de rationaliser la nature antiferromagnétique de l'échange pour les ligands IM en postulant que si la différence d'énergie entre la SOMO du ligand et les orbitales vacantes de la terre rare devient suffisamment grande, alors, au lieu d'être ferromagnétique la contribution principale de l'interaction d'échange entre les deux centres devient antiferromagnétique. Tsukuda *et al.* [86, 87] ont quant à eux observé que pour le ligand IM, le groupement greffé en position -2- devient plus planaire que pour le ligand NIT. Or cette différence structurale a tendance à rendre la SOMO du ligand plus orthogonale aux orbitales 5d vacantes de la terre rare, ce qui diminue l'efficacité de leur recouvrement et contribue à diminuer/augmenter la contribution ferromagnétique/antiferromagnétique de l'interaction d'échange, au point que cette dernière devient majoritairement antiferromagnétique. En 2007, avec les complexes de la forme  $Ln(hfac)_3(IM2Py)$ , Tsukuda *et al.* sont également parvenus à montrer que cette interaction d'échange conserve son ca-

ractère antiferromagnétique, du dérivé gadolinium(III) au dérivé ytterbium(III) [88].

Tableau 10.4 – Valeur (en  $\text{cm}^{-1}$ ) ou tendance (FM ou AFM) pour la constante de couplage magnétique isotrope  $J_{\text{Ln-rad}}$  dans des complexes de lanthanide contenant un ligand de type IM. Ces constantes sont obtenues en simulant la courbe de susceptibilité magnétique avec un hamiltonien modèle de type HDVV ( $J_{\text{FM}} > 0$  et  $J_{\text{AFM}} < 0$ ).

Composé	$J_{\text{Ln-rad}}$	ref.
Gd(hfac) <sub>3</sub> (IMBzImH)	-2.6	[22]
Gd(hfac) <sub>3</sub> (IMPy)	-1.9	[22]
Gd(hfac) <sub>3</sub> (IM2Py)	-3.00	[86]
Gd(hfac) <sub>3</sub> (IM6Me-2Py)	-4.0	[86]
Gd(hfac) <sub>3</sub> (IM5Me-2Py)	-3.8	[86]
Gd(hfac) <sub>3</sub> (IM4Me-2Py)	-3.8	[86]
Gd(hfac) <sub>3</sub> (IM2imH)	-2.59	[87]
Tb(hfac) <sub>3</sub> (IM2Py)	AFM	[88]
Yb(hfac) <sub>3</sub> (IM2Py)	AFM	[88]

### 10.2.3 Les ligands de type nitroxyde (NO)

En terme de structure, les ligands nitroxyde constituent en quelque sorte l'étape de simplification ultime du ligand NIT, puisque seule la partie radicalaire nitroxyde du squelette, notée NO, est conservée (Fig. 10.4). Sur cette dernière, ce n'est pas un mais deux groupements carbonés qui peuvent venir se greffer, et qui, cette fois encore, gouvernent la coordinence du ligand (Fig. 10.4). Les ligands ainsi obtenus peuvent être monodentes [89, 90, 91], bidentes [92, 93] ou tridentes [94].

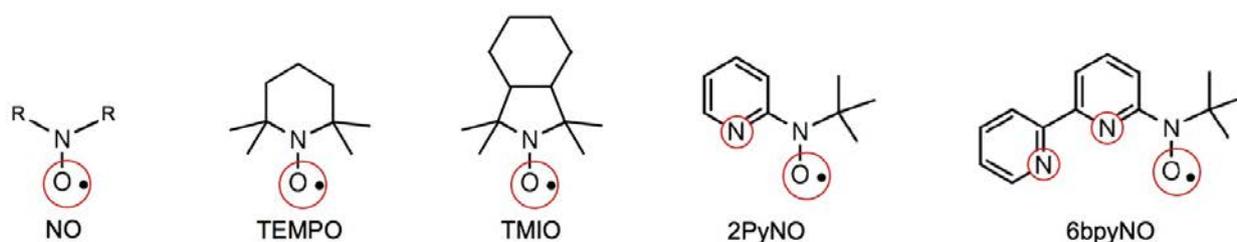


FIGURE 10.4 – Représentation de la structure chimique du squelette NO, du ligand TEMPO, du ligand TMIO d'un ligand bidentate de type NO et d'un ligand tridentate de type NO. Les atomes se liant à la terre rare sont entourés en rouge.

En terme de comportement magnétique, les ligands NO se rapprochent plutôt des ligands IM que des ligands NIT, avec des constantes de couplage Gd-radical antiferromagnétiques (Tab. 10.5). A partir des complexes où seule l'interaction Gd-radical est effective [92, 89, 94], Ishida *et al.* ont montré l'existence d'une corrélation entre cette dernière (signe et intensité) et l'angle de torsion entre le ligand et la terre rare (Fig. 10.5) [92]. En fait, plus cet angle est petit, moins le recouvrement entre la SOMO du ligand et les orbitales 5d du gadolinium(III) est efficace, et donc, plus la contribution

antiferromagnétique/ferromagnétique de l'interaction d'échange est importante/faible, de la même façon que pour les ligands IM. Ishida *et al.* ont d'ailleurs montré que cette corrélation peut être étendue aux ligands IM ainsi qu'aux ligands NIT bidentes (i.e. avec un groupement de type pyridine en position -2-) (Fig. 10.5). Cependant, la corrélation établie par Ishida *et al.* semble ne pas s'appliquer aux complexes contenant des ligands TEMPO ou TMIO (Fig. 10.4). Dans ces derniers, l'interaction de couplage lanthanide-radical est antiferromagnétique malgré des angles de torsion relativement grands (autour de 100°).

Tableau 10.5 – Valeur (en  $\text{cm}^{-1}$ ) ou tendance (FM ou AFM) pour les constantes de couplage magnétiques isotropes  $J_{\text{Ln-rad}}$  et  $J_{\text{rad-rad}}$  dans des complexes de lanthanide et d'yttrium(III) contenant un ligand de type NO (en  $\text{cm}^{-1}$ ). Ces constantes sont obtenues en simulant la courbe de susceptibilité magnétique avec un hamiltonien modèle de type HDVV.

Composé	$J_{\text{Ln-rad}}$	$J_{\text{rad-rad}}$	ref.
Gd(hfac) <sub>3</sub> (2PyNO)(H <sub>2</sub> O)	-9.6		[92] <sup>2</sup>
Gd(hfac) <sub>3</sub> (DTBN)(H <sub>2</sub> O) <sup>*</sup>	-8.1		[89] <sup>2</sup>
Gd(hfac) <sub>3</sub> (6bpyNO)	-11.1		[94] <sup>2</sup>
Tb(hfac) <sub>3</sub> (2PyNO)	AFM		[93]
Y(hfac) <sub>3</sub> (TEMPO) <sub>2</sub>		-34.6	[90] <sup>2</sup>
La(hfac) <sub>3</sub> (TEMPO) <sub>2</sub>		-10.4	[90] <sup>2</sup>
Gd(hfac) <sub>3</sub> (TEMPO) <sub>2</sub>	-9.0/5.60 <sup>3</sup>	-34.6 / Y	[90] <sup>2</sup>
	-13.7/10.4 <sup>3</sup>	-10.4 / Gd	[90] <sup>2</sup>
Y(hfac) <sub>3</sub> (TMIO) <sub>2</sub>		-14.8	[91] <sup>1</sup>
Gd(hfac) <sub>3</sub> (TMIO) <sub>2</sub>	-8.7	-18.8	[91] <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Le formalisme suivant est utilisé :  $J_{FM} < 0$  et  $J_{AFM} > 0$ .

<sup>2</sup> Le formalisme suivant est utilisé :  $J_{FM} > 0$  et  $J_{AFM} < 0$ .

<sup>3</sup> Les deux radicaux ne sont pas équivalents.

<sup>\*</sup> Le ligand DTBN est un ligand NO avec R = *t*-butyl (Fig. 10.4).

D'après Murakami *et al.* [90] puis Nakamura *et al.* [91], ceci s'explique par la présence d'une interaction radical-radical,<sup>f</sup> elle aussi antiferromagnétique et médiée par un mécanisme à double transfert de charge des orbitales  $\pi$  des ligands vers les orbitales vacantes 5d du gadolinium(III) (i.e. super-échange). Or si un tel mécanisme est effectivement opérationnel, il affecte forcément l'interaction de couplage Gd-radical. Notamment, pour les ligands NIT, il a été postulé que le transfert de charge d'un ligand radicalaire vers un ion gadolinium(III) contribue de façon ferromagnétique à l'interaction d'échange Gd-radical. Toutefois, pour expliquer l'interaction antiferromagnétique Gd-radical observée dans les complexes Gd(hfac)<sub>3</sub>(IMBzImH) et Gd(hfac)<sub>3</sub>(IMPy), Lescop *et al.* avaient suggéré que si la différence d'énergie entre les orbitales SOMO du ligand et 5d de la terre rare, devient suffisamment importante, alors, au lieu de contribuer de façon ferromagnétique, le transfert de charge peut contribuer de façon antiferromagnétique à l'interaction d'échange. Finalement, pour les

f. Cette interaction a été mise en évidence pour les dérivés diamagnétiques yttrium(III) et/ou lanthane(III).

ligands TEMPO et TMIO, Murakami *et al.* suggèrent que la contribution antiferromagnétique est liée au caractère donneur de ces même ligands [93, 90]. Cette hypothèse avait d'ailleurs déjà été avancée par Lescop *et al.* pour expliquer l'interaction antiferromagnétiques dans leurs complexes à base de ligands NIT [21, 22].

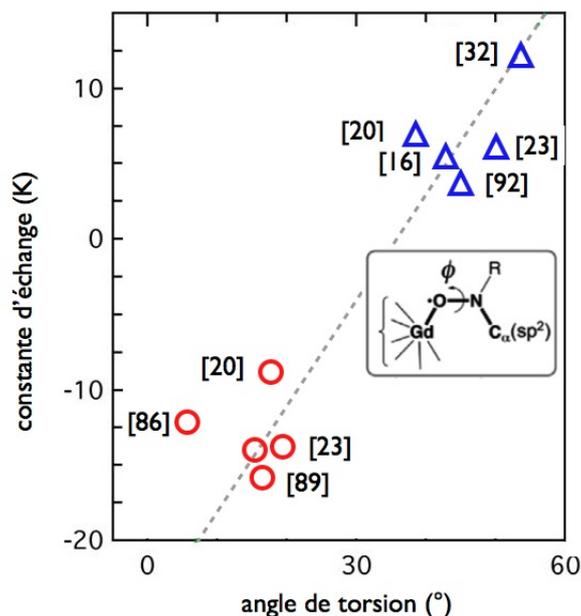


FIGURE 10.5 – Représentation graphique de la corrélation entre la valeur du couplage Gd-radical dans les complexes contenant des ligands NIT (triangles bleus) et IM ou NO (cercles rouges) en fonction de l'angle de torsion entre le ligand et l'ion gadolinium(III) (encart en bas à droite). Figure inspirée des références de [92, 94].

### 10.2.4 Les ligands semiquinone (SQ)

Les ligands semiquinone, notés SQ (Fig. 10.6), possèdent un squelette 1,2-benzosemiquinone radical anion sur lequel peuvent venir se greffer jusqu'à quatre groupements carbonés (sur les position -3- à -6-). A ce jour, le seul ligand de ce type à avoir été connecté à un ion lanthanide trivalent est le ligand DTBSQ (Fig. 10.6). Ce dernier est bidente, avec deux groupements *ter*-butyl greffés en positions -3- et -5-, et se lie à la terre rare par l'oxygène radicalaire et l'oxygène anionique du squelette SQ.

Dans les complexes monométalliques formés à partir de ce type de ligands, le couplage antiferromagnétique entre la terre rare et le ligand radicalaire est la seule interaction magnétique en présence (Tab. 10.6). Cette dernière conserve d'ailleurs son caractère antiferromagnétique pour tous les ions trivalents de la seconde moitié de la série des lanthanides (i.e. du gadolinium(III) à l'ytterbium(III)). Caneschi *et al.* expliquent le caractère antiferromagnétique de cette interaction d'une part, par l'orthogonalité des orbitales SOMO du ligand et 4f de la terre rare, qui affaiblit la contribution ferromagnétique, et d'autre part, par le fort caractère donneur des ligands SQ, comparé aux ligands NIT, qui favorise la contribution antiferromagnétique [95, 96].

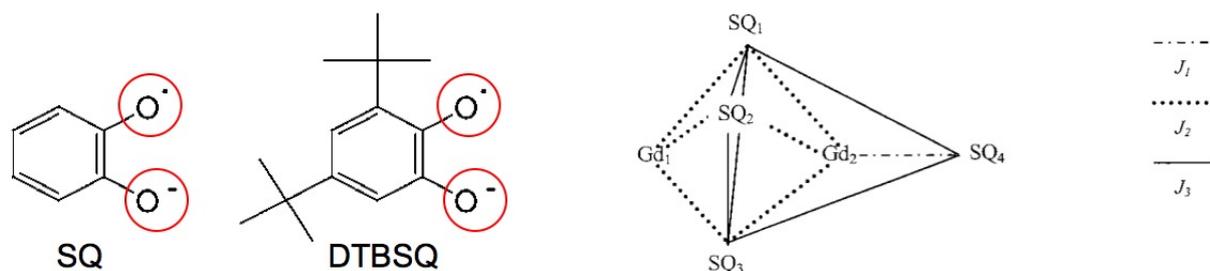


FIGURE 10.6 – Représentation de la structure chimique du squelette SQ (à gauche) et du ligand DTBSQ (au milieu). Les atomes se liant à la terre rare sont entourés en rouge. A droite, représentation schématique des différentes interactions de couplage magnétique considérées dans le complexe  $\text{Gd}_2(\text{Hbpz}_3)_2(\text{DTBSQ})_4$  :  $J_1$  (tirets-points),  $J_2$  (points) et  $J_3$  (lignes pleines).

Comme pour les dimères de lanthanide contruits avec les ligands NIT, le dimère  $\text{Gd}_2(\text{Hbpz}_3)_2(\text{DTBSQ})_4$  possède différents chemins de couplage possibles (Fig. 10.6) : en plus de l'interaction entre les ligands et les ions gadolinium(III), à nouveau trouvée antiferromagnétique, des interactions entre les ligands radicalaires ( $J_{\text{rad-rad}}$ ) et entre les deux ions gadolinium(III) ( $J_{\text{Gd-Gd}}$ ) sont également présentes [97].

Tableau 10.6 – Valeur (en  $\text{cm}^{-1}$ ) ou tendance (FM ou AFM) pour la constante de couplage magnétique isotrope  $J_{\text{Ln-rad}}$  dans des complexes de lanthanide contenant un ou plusieurs ligands de type SQ. Ces constantes sont obtenues en simulant la courbe de susceptibilité magnétique avec un hamiltonien modèle de type HDVV.

Composé	$J_{\text{Ln-rad}}$	$J_{\text{rad-rad}}$	ref.
$\text{Gd}(\text{Hbpz}_3)_2(\text{DTBSQ})$	-7.9		[95] <sup>1</sup>
$\text{Tb}(\text{Hbpz}_3)_2(\text{DTBSQ})$	AFM		[96]
$\text{Dy}(\text{Hbpz}_3)_2(\text{DTBSQ})$	AFM		[96]
$\text{Er}(\text{Hbpz}_3)_2(\text{DTBSQ})$	AFM		[96]
$\text{Yb}(\text{Hbpz}_3)_2(\text{DTBSQ})$	AFM		[96]
$\text{Gd}_2(\text{Hbpz}_3)_2(\text{DTBSQ})_4$	-0.6/2.51 <sup>3</sup>	18.15	[97] <sup>2</sup>
	0.35/1.75 <sup>3</sup>	12.85	[97] <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Le formalisme suivant est utilisé :  $J_{\text{FM}} < 0$  et  $J_{\text{AFM}} > 0$ .

<sup>2</sup> Le formalisme suivant est utilisé :  $J_{\text{FM}} > 0$  et  $J_{\text{AFM}} < 0$ .

<sup>3</sup> Les valeurs sont obtenues pour deux modèles différents (Fig. 10.6). Dans le premier modèle, l'interaction gadolinium-gadolinium est négligée et deux interactions gadolinium-radical sont considérées : l'une lorsque le ligand est pontant et l'autre lorsque le ligand est non-pontant. Dans le second modèle une interaction gadolinium-gadolinium de  $0.08 \text{ cm}^{-1}$  est considérée.

## 10.3 Les ligands N-radicalaires

### 10.3.1 Les ligands verdazyl (Vd)

Les ligands verdazyl, notés Vd, sont composés d'un squelette 6-oxo- ou -thio-verdazyl sur lequel un maximum de trois groupements carbonés peuvent venir se greffer (Fig. 10.7). Dans la majorité des cas, les positions -1- et -5- sont occupées par des groupements methyl, ne laissant que la position -3- de libre pour un groupement plus complexe, pouvant conduire à des coordinences 2, 3 et 4.

A l'heure actuelle, il n'existe dans la littérature qu'un seul exemple de complexe de lanthanide contenant un ligand Vd, i.e. la chaîne  $\{\text{Ln}(\text{hfac})_3\text{imvd}\}_\infty$  avec  $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$  et  $\text{Dy}$  [98]. Dans cette chaîne, le ligand Vd sert de pont entre les ions lanthanide trivalents, se liant alternativement par le groupement -oxo-, et par l'un des atomes d'azote du groupement imidazole en position -3- (Fig. 10.7, au milieu). De façon assez surprenante, l'atome d'azote radicalaire n'est impliqué dans aucune liaison. Pour le dérivé gadolinium(III), deux interactions d'échange lanthanide-radical ont été mises en évidence : toutes deux antiferromagnétiques et faibles en intensité, avec des valeurs de  $-1.58 \text{ cm}^{-1}$  et  $-0.42 \text{ cm}^{-1}$  (AFM). La première correspond à l'interaction passant par le pont -oxo-, et la seconde, à l'interaction passant par l'atome d'azote.

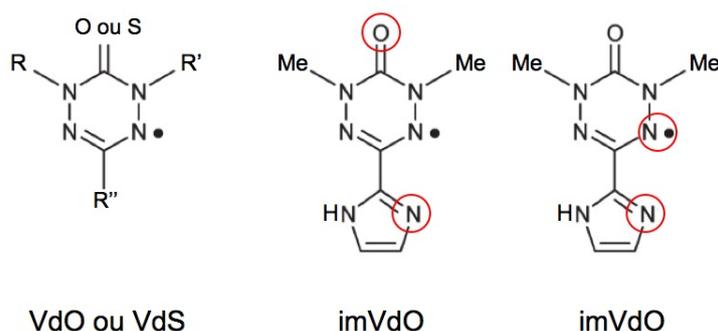


FIGURE 10.7 – Structure du squelette Vd (à gauche) et du ligand imVd (au milieu et à droite) avec deux modes de coordination différents. Les atomes se liant à la terre rare sont entourés en rouge.

### 10.3.2 Les ligands thiazyl

Par définition, les ligands thiazyl contiennent au moins un atome d'azote radicalaire lié à un atome de soufre. Dans le cadre du magnétisme moléculaire, le ligand thiazyl le plus utilisé, aussi bien en présence de métaux d que de métaux f, est constitué d'un squelette 1,2,3,5-dithiadiazolyl, noté DTDA, sur lequel un groupement carboné se greffe en position -4- (Fig. 10.8). Ce dernier gouverne la coordination du ligand. Dans tous les complexes de lanthanide rapportés à ce jour, ce groupement contient systématiquement une partie azotée autorisant des coordinences 2, 3 et 4 (Fig. 10.8).

Du point de vue magnétique, comme pour les ligands Vd, les interactions d'échange sont très faibles en intensité dans les complexes contenant des ligands thiazyl. Par exemple, dans la chaîne  $\{\text{La}(\text{hfac})_3\text{boaDTDA}\}_\infty$  [99], où le ligand thiazyl est tridente-pontant entre les ions lanthane par l'intermédiaire des trois atomes d'azote qu'il contient (Fig. 10.8, au milieu), l'interaction de couplage radical-radical est ferromagnétique avec une intensité de  $0.20 \text{ cm}^{-1}$  (Tab. 10.7). Cette interaction est

très probablement gouvernée par un mécanisme de super-échange passant par les orbitales vacantes de l'ion lanthane, et en particulier, par les orbitales 4f ou 5d, orthogonales aux orbitales  $\pi$  des ligands.

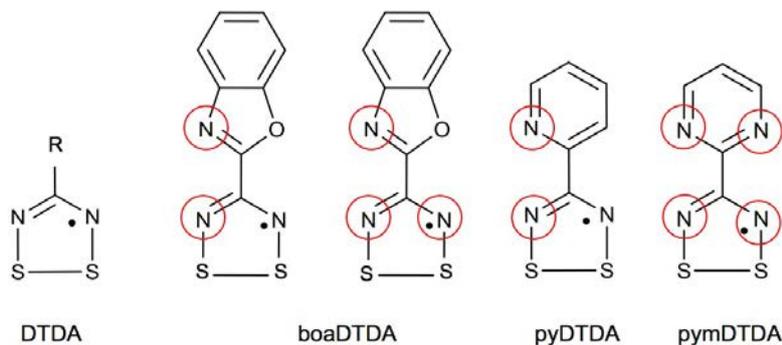


FIGURE 10.8 – Structure du squelette DTDA (à gauche) et de divers ligands dérivés. Les atomes se liant à la terre rare sont entourés en rouge.

Dans le cas des complexes  $\{\text{Ln}(\text{hfac})_3\text{boaDTDA}\}_2$  (avec  $\text{Ln} = \text{Gd}$  et  $\text{Dy}$ ) [100, 101], deux entités moléculaires contenant chacune un ligand thiazyl bidente se couplent par l'intermédiaire d'interactions  $\pi$  entre les ligands thiazyl (éloignés de moins de  $3\text{Å}$ ) pour former des dimères. Dans ces dimères, l'interaction de couplage entre les ions lanthanide trivalents est médiée par le couple de ligands radicalaires. Elle est *a priori* antiferromagnétique, mais trop faible pour pouvoir être déterminée numériquement. Il existe d'autres complexes de lanthanide contenant des ligands de type thiazyl, avec des architectures et des modes de coordination très variés (Fig. 10.8), mais tous n'ont à ce jour pas encore été caractérisés magnétiquement.

Tableau 10.7 – Valeur (en  $\text{cm}^{-1}$ ) ou tendance (FM ou AFM) pour les constantes de couplage magnétiques isotropes  $J_{\text{Ln-rad}}$  et  $J_{\text{Ln-Ln}}$  dans des complexes de lanthanide contenant un ou plusieurs ligands de type thiazyl. Le formalisme de l'hamiltonien utilisé pour simuler la courbe de susceptibilité magnétique expérimentale est le suivant :  $J_{\text{FM}} > 0$  et  $J_{\text{AFM}} < 0$ .

Composé	$J_{\text{rad-rad}}$	$J_{\text{Ln-Ln}}$	ref.
$\{\text{La}(\text{hfac})_3\text{boaDTDA}\}_\infty$	0.20		[99]
$\{\text{Gd}(\text{hfac})_3\text{boaDTDA}\}_2$		AFM	[100, 101]
$\{\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{boaDTDA}\}_2$		AFM	[100, 101]

### 10.3.3 Les ligands azotés pontants

Parmi les ligands azotés pontant, le plus connu est certainement le radical  $\text{N}_2^{\cdot-}$  (Fig. 10.9). Ce dernier possède en effet le record de la molécule aimant avec la température de fonctionnement la plus importante jamais rapportée, i.e. 14 K [102]. Dans le dimère ( $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_2(\text{THF})\text{Gd}\}_2$  ( $\mu\text{-N}_2^{\cdot-}$ ) [14], ce ligand sert de pont entre deux ions gadolinium(III), avec lesquels il se couple de façon antiferromagnétique (Tab. 10.8).

D'après Rinehart *et al* [14], le signe et l'intensité de cette interaction sont liés au caractère diffus des orbitales  $\pi$  du ligand, ainsi qu'à la forte charge négative portée par ce dernier, ce qui permet un recouvrement direct et efficace entre les orbitales 4f des ions gadolinium(III) et les orbitales  $\pi$  du ligand. Un tel recouvrement est connu pour contribuer de façon antiferromagnétique à l'interaction d'échange. Dans le cas présent, la force de cette interaction d'échange permet également de créer un chemin effectif pour le couplage des ions gadolinium(III), grâce à un mécanisme de super-échange passant par le radical. Pour ce même complexe, Meihaus *et al* [103] mettent en évidence le caractère antiferromagnétique de l'interaction gadolinium-gadolinium (Tab. 10.8). Il y a donc compétition entre l'interaction gadolinium-gadolinium et les interactions gadolinium-radical.

Tableau 10.8 – Valeur (en  $\text{cm}^{-1}$ ) ou tendance (FM ou AFM) pour les constantes de couplage magnétiques isotropes  $J_{\text{Ln-rad}}$  et  $J_{\text{Ln-Ln}}$  dans des complexes de lanthanide contenant le ligand  $\text{N}_2^{3-}$ . Le formalisme de l'hamiltonien utilisé pour simuler la courbe de susceptibilité magnétique expérimentale est le suivant :  $J_{\text{FM}} > 0$  et  $J_{\text{AFM}} < 0$ .

Composé	$J_{\text{Ln-rad}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$J_{\text{Ln-Ln}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	ref.
$(\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_2(\text{THF})\text{Gd})_2 (\mu\text{-N}_2^{3-})$	-27		[14]
$(\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_2(\text{THF})\text{Gd})_2 (\mu\text{-N}_2^{3-})$	-27.1	-2.28	[103]
$(\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_2(\text{THF})\text{Dy})_2 (\mu\text{-N}_2^{3-})$	-	AFM	[103]
$(\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_2(\text{THF})\text{Tb})_2 (\mu\text{-N}_2^{3-})$	-	AFM	[103]

Le radical bipyrimidyl, noté bpym, est un autre de ces ligands azotés pontants. Il est dérivé de la bipyridine et possède une coordinence 4 : une liaison par atome d'azote (Fig.10.9). Dans la série de complexes  $\{(\text{LnCp}_2^*)_2(\mu\text{-bpym}^\bullet)\}^+$  (avec Ln = Gd, Tb et Dy), le ligand bpym est pontant entre les deux ions lanthanide trivalents. Magnétiquement, deux interactions lanthanide-radical sont présentes. Pour le dérivé gadolinium(III), ces dernières sont antiferromagnétiques, avec une intensité record de  $10 \text{ cm}^{-1}$  (Tab. 10.9). Demir *et al.* [104] suggèrent pour cette interaction un mécanisme par polarisation de spin, passant par les orbitales vacantes 5d du gadolinium(III), plutôt qu'un mécanisme direct, impliquant les orbitales 4f du gadolinium(III) comme c'est le cas pour le ligand  $\text{N}_2^{3-}$ . Le même comportement magnétique est observé dans les dérivés terbium(III) et dysprosium(III) (Tab. 10.9).

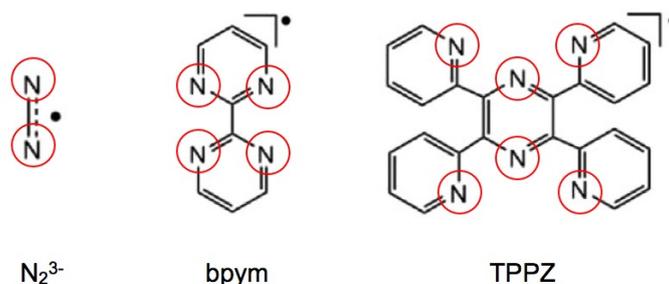


FIGURE 10.9 – Structure des ligands  $\text{N}_2^{3-}$ , bpym et TPPZ . Les atomes se liant à la terre rare sont entourés en rouge.

Enfin, le dernier ligand de cette série rapporté dans la littérature est le radical 2,3,5,6-tetra(2-pyridyl) pyrazine, noté TPPZ [105]. Ce dernier possède un coordinence 6, et peut être soit anionique soit cationique. Pour les seuls dimères de gadolinium(III) rapportés à ce jour, le couplage gadolinium-radical est toujours antiferromagnétique (Tab. 10.9), avec des constantes de couplage autour de  $-7 \text{ cm}^{-1}$ . Ces valeurs sont plus faibles que pour le ligand  $\text{N}_2^{3-}$ , principalement parce que la densité de spin est plus délocalisée vers les extrémités du ligand TPPZ, conduisant ainsi à un recouvrement moins efficace entre les orbitales 4f du gadolinium(III) et les orbitales  $\pi^*$  du ligand. Ici aussi, cette délocalisation conduit à un couplage efficace entre les deux ions gadolinium(III) [105].

Tableau 10.9 – Valeur (en  $\text{cm}^{-1}$ ) ou tendance (FM ou AFM) pour la constante de couplage magnétique isotrope  $J_{\text{Ln-rad}}$  dans des complexes de lanthanide contenant un ou plusieurs ligands de type bpym ou TPPZ. Le formalisme de l'hamiltonien utilisé pour simuler la courbe de susceptibilité magnétique expérimentale est le suivant :  $J_{\text{FM}} > 0$  et  $J_{\text{AFM}} < 0$ .

Composé	$J_{\text{Ln-rad}}$	ref.
$\{(\text{GdCp}_2^*)_2(\mu\text{-bpym}^\bullet)\}^+$	-10	[104]
$\{(\text{TbCp}_2^*)_2(\mu\text{-bpym}^\bullet)\}^+$	AFM	[104]
$\{(\text{DyCp}_2^*)_2(\mu\text{-bpym}^\bullet)\}^+$	AFM	[104]
$\{(\text{GdCp}_2^*)_2(\mu\text{-TPPZ}^\bullet)\}^+$	-6.91	[105]
$\{(\text{GdCp}_2^*)_2(\mu\text{-TPPZ}^\bullet)\}^-$	-6.29	[105]

## 10.4 Conclusion

Cette revue montre bien que l'échange magnétique est très varié dans les complexes de lanthanide contenant des ligands radicalaires, avec des interactions de type lanthanide-radical, radical-radical mais également lanthanide-lanthanide, pouvant être aussi bien ferromagnétiques qu'antiferromagnétiques, mais toujours d'intensité relativement faible (au maximum une vingtaine de nombres d'onde). Cette variété de comportements est une conséquence directe de la grande diversité des structures existantes.

Les chapitres suivants sont consacrés à l'étude *ab initio* de l'échange magnétique (i.e. détermination des constantes d'échange et élucidation des mécanismes associés pour les interactions en présence) dans la série de complexes monométalliques  $\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{NIT-R})_2$  avec  $\text{R}=\text{PhOMe}$ ,  $\text{PhOEt}$  et  $\text{PhOPh}$ , par l'intermédiaire des approches *multiconfigurationnelles* décrites dans le chapitre précédent. Dans un premier temps, les dérivés yttrium(III) sont étudiés, puisque du fait du fait du caractère diamagnétique de cet ion il est possible pour ces systèmes d'isoler les interactions de type radical-radical. Les dérivés des autres ions lanthanide sont ensuite considérés avec des interactions de type radical-radical mais aussi lanthanide-radical ; exception faite de l'ion europium(III), dont l'état fondamental est non magnétique ( $J=0$ ) et où seules les interactions de type radical-radical sont donc opérationnelles.

A ce jour, il n'existe aucune étude théorique à ce niveau de précision pour ce genre de systèmes en particulier. Quelques études basées sur la DFT sont cependant disponibles. En particulier, on peut citer

les travaux de Gupta *et al.* [106] sur les complexes de gadolinium(III) contenant des ligands de type NIT et les travaux de Zhang *et al.* [5], sur les complexes contenant des ligands azotés pontants. Ces études restent plus qualitatives que quantitatives, et n'apportent malheureusement aucune information sur le mécanisme. De la même façon, quelques études *ab initio* de l'échange radical-radical dans des cristaux organiques de type nitronyl-nitroxide et de verdazyl sont également disponibles [107, 108, 109, 110]. En plus d'arriver à une comparaison quantitative des valeurs des constantes, ces études abordent le problème du/des mécanismes d'échange associés. Dans de tels systèmes, les interactions d'échange sont semblables aux interactions de couplage à *travers l'espace* considérées dans ce travail de thèse. Enfin, n'oublions pas le travail de Vancoillie *et al.* sur les systèmes cuivre-NIT analogue aux systèmes  $\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{NIT-R})_2$  [111], ni le travail de Rota *et al.* sur le couplage métal d-verdazyl [112, 113].

## Bibliographie

- [1] Benelli, C., Caneschi, A., Gatteschi, D., Laugier, J., and Rey, P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **26** (1987) 913.
- [2] Benelli, C. and Gatteschi, D., *Chem. Rev.* **102** (2002) 2369.
- [3] Demir, S., Jeon, I.-R., Long, J. R., and Harris, T. D., *Coord. Chem. Rev.* **289–290** (2015) 149.
- [4] Feltham, H. L. C. and Brooker, S., *Coord. Chem. Rev.* **276** (2014) 1.
- [5] Zhang, P., Guo, Y.-N., and Tang, J., *Coord. Chem. Rev.* **257** (2013) 1728.
- [6] Woodruff, D. N., Winpenny, R. E. P., and Layfield, R. A., *Chem. Rev.* **113** (2013) 5110.
- [7] Sessoli, R. and Powell, A. K., *Coord. Chem. Rev.* **253** (2009) 2328.
- [8] Lescop, C. et al., *J. Phys. Chem. Solids* **65** (2004) 773.
- [9] Sorace, L., Benelli, C., and Gatteschi, D., *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3092.
- [10] Layfield, R. A., *Organometallics* **33** (2014) 1084.
- [11] Li, L.-L., Liu, S., Zhang, Y., Shi, W., and Cheng, P., *Dalton Trans.* **44** (2015) 6118.
- [12] Wang, X., Li, Y., Hu, P., Wang, J., and Li, L., *Dalton Trans.* **44** (2015) 4560.
- [13] Wang, J., Zhu, M., Li, C., Zhang, J., and Li, L., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2015) 1368.
- [14] Rinehart, J. D., Fang, M., Evans, W. J., and Long, J. R., *Nature Chem.* **3** (2011) 538.
- [15] Tian, H. et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) 1320.
- [16] Ikegaya, N., Kanetomo, T., Murakami, R., and Ishida, T., *Chem. Lett.* **41** (2012) 82.
- [17] Coronado, E. et al., *Inorg. Chem.* **50** (2011) 7370.
- [18] Benelli, C. et al., *Inorg. Chem.* **28** (1989) 272.
- [19] Benelli, C. et al., *Inorg. Chem.* **28** (1989) 275.
- [20] Lescop, C. et al., *Inorg. Chem.* **38** (1999) 5472.
- [21] Lescop, C., Belorizky, E., Luneau, D., and Rey, P., *Inorg. Chem.* **41** (2002) 3375.
- [22] Lescop, C., Luneau, D., Rey, P., Bussière, G., and Reber, C., *Inorg. Chem.* **41** (2002) 5566.
- [23] Benelli, C. et al., *Inorg. Chem.* **29** (1990) 4153.
- [24] Benelli, C., Caneschi, A., Gatteschi, D., , and Pardi, L., *Inorg. Chem.* **31** (1992) 741.
- [25] Bernot, K. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 5573.
- [26] Du, F.-X., Hu, P., Gao, Y.-Y., Xiao, F.-P., and Wu, Y.-N., *Inorg. Chem. Commun.* **48** (2014) 166.
- [27] y. Gao, Y. et al., *Inorg. Chem. Commun.* **27** (2013) 31.
- [28] Hu, P. et al., *Dalton Trans.* **41** (2012) 14651.
- [29] Hu, P. et al., *New J. Chem.* **38** (2014) 4716.
- [30] Kahn, M. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 3413.
- [31] Sutter, J.-P., Kahn, M. L., Golhen, S., Ouahab, L., and Kahn, O., *Chem. Eur. J.* **4** (1998) 571.

- [32] Kahn, M. L., Ballou, R., Porcher, P., Kahn, O., and Sutter, J.-P., *Chem. Eur. J.* **8** (2002) 525.
- [33] Sutter, J.-P., Kahn, M. L., and Kahn, O., *Adv. Mater.* **11** (1999) 863.
- [34] I. Li, L., Liu, S., Zhang, Y., Xu, N., and Cheng, P., *Inorg. Chem. Commun.* **57** (2015) 51.
- [35] Liu, R., Zhao, S., and Xiong, C., *Russ. J. Coord. Chem.* **39** (2013) 808.
- [36] Mei, X. et al., *New J. Chem.* **37** (2013) 3620.
- [37] Wang, C. et al., *Inorg. Chem. Comm.* **20** (2012) 112 .
- [38] Song, M.-Y. et al., *Inorg. Chim. Acta* **430** (2015) 1 .
- [39] Tretyakov, E. V. et al., *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **63** (2014) 1459.
- [40] Wang, X.-L., *J. Coord. Chem.* **64** (2011) 4334.
- [41] Wang, X.-L., *Inorg. Chim. Acta* **387** (2012) 20.
- [42] Wang, Y.-L. et al., *CrystEngComm* **14** (2012) 4706.
- [43] Wang, Y.-L. et al., *J. Solid State Chem.* **202** (2013) 276.
- [44] Wang, X. et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **639** (2013) 176.
- [45] Zhang, C.-X., Wang, W.-M., Zhao, X.-Y., Ji, L.-F., and Zhang, Y.-Y., *Polyhedron* **30** (2011) 3177.
- [46] Zhang, C.-X., Sun, N.-N., Zhao, X.-Y., Zhang, Y.-Y., and Guo, Y.-L., *Inorg. Chem. Commun.* **14** (2011) 166.
- [47] Zhang, C.-X., Chen, H.-W., Wang, W.-M., and Zhang, Y.-Y., *Inorg. Chem. Commun.* **24** (2012) 177.
- [48] Zhao, Q., Ma, Y., Du, L., and Fang, R., *Transition Met. Chem.* **31** (2006) 593.
- [49] Zhou, N. et al., *J. Solid State Chem.* **183** (2010) 927.
- [50] Benelli, C., Caneschi, A., Gatteschi, D., and Sessoli, R., *Inorg. Chem.* **32** (1993) 4797.
- [51] Bernot, K. et al., *Chem. Commun.* **46** (2010) 6458.
- [52] Tian, L., Sun, Y.-Q., Na, B., and Cheng, P., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013** (2013) 4329.
- [53] Hsu, C.-F., Lin, S.-H., and Wei, H.-H., *Inorg. Chem. Commun.* **8** (2005) 1128.
- [54] Liu, R., Zhang, C., Li, L., Liao, D., and Sutter, J.-P., *Dalton Trans.* **41** (2012) 12139.
- [55] Liu, R. et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **641** (2015) 728.
- [56] Mei, X.-L. et al., *Dalton Trans.* **41** (2012) 2904.
- [57] Mei, X. et al., *New J. Chem.* **37** (2013) 3620.
- [58] Pointillart, F., Bernot, K., Poneti, G., and Sessoli, R., *Inorg. Chem.* **51** (2012) 12218.
- [59] Poneti, G. et al., *Chem. Commun.* (2007) 1807.
- [60] Tian, H. et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2009) 4498.
- [61] Xu, J. et al., *Inorg. Chem. Commun.* **11** (2008) 1356.
- [62] Bartolome, F. et al., *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 382.
- [63] Affronte, M. et al., *Phys. Rev. B* **59** (1999) 6282.

- [64] Bernot, K., Bogani, L., Caneschi, A., Gatteschi, D., and Sessoli, R., *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 7947.
- [65] Cinti, F. et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **322** (2010) 1259.
- [66] Cinti, F. et al., *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 057203.
- [67] Benelli, C. et al., *Inorg. Chem.* **28** (1989) 3230.
- [68] Benelli, C., Caneschi, A., Gatteschi, D., Pardi, L., and Rey, P., *Inorg. Chem.* **29** (1990) 4223.
- [69] Benelli, C., Caneschi, A., Gatteschi, D., and Sessoli, R., *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 5333.
- [70] Benelli, C. et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144** (1995) 1649.
- [71] Bernot, K., Bogani, L., Sessoli, R., and Gatteschi, D., *Inorg. Chim. Acta* **360** (2007) 3807.
- [72] Bernot, K. et al., *Phys. Rev. B* **79** (2009) 134419.
- [73] Bogani, L., Sangregorio, C., Sessoli, R., and Gatteschi, D., *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 5817.
- [74] Cinti, F. et al., *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 057203.
- [75] Champion, G. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 8371.
- [76] Han, T., Shi, W., Niu, Z., Na, B., and Cheng, P., *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 994.
- [77] Hu, P. et al., *Inorg. Chim. Acta* **398** (2013) 136 .
- [78] Hu, P. et al., *Dalton Trans.* **43** (2014) 2234.
- [79] Liu, R. et al., *Dalton Trans.* **39** (2010) 3321.
- [80] Liu, R. et al., *Chem. Commun.* **46** (2010) 2566.
- [81] Liu, R. et al., *New J. Chem.* **36** (2012) 2088.
- [82] Liu, R. et al., *Inorg. Chem. Commun.* **22** (2012) 104.
- [83] Liu, R., Hu, P., Li, L., Liao, D., and Sutter, J.-P., *Sci. China Chem.* **55** (2012) 997.
- [84] Liu, R. et al., *J. of Molecular Structure* **1036** (2013) 107 .
- [85] Wang, X., Bao, X., Xu, P., and Li, L., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2011) 3586.
- [86] Tsukuda, T., Suzuki, T., and Kaizaki, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 1721.
- [87] Tsukuda, T., Suzuki, T., and Kaizaki, S., *Inorg. Chim. Acta* **358** (2005) 1253.
- [88] Tsukuda, T., Suzuki, T., and Kaizaki, S., *Polyhedron* **26** (2007) 3175.
- [89] Kanetomo, T. and Ishida, T., *Chem. Commun.* **50** (2014) 2529.
- [90] Murakami, R., Nakamura, T., and Ishida, T., *Dalton Trans.* **43** (2014) 5893.
- [91] Nakamura, T. and Ishida, T., *Polyhedron* **87** (2015) 302.
- [92] Ishida, T., Murakami, R., Kanetomo, T., and Nojiri, H., *Polyhedron* **66** (2013) 183.
- [93] Murakami, R., Ishida, T., Yoshii, S., and Nojiri, H., *Dalton Trans.* **42** (2013) 13968.
- [94] Kanetomo, T. and Ishida, T., *Inorg. Chem.* **53** (2014) 10794.
- [95] Caneschi, A., Dei, A., Gatteschi, D., Sorace, L., and Vostrikova, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** (2000) 246.

- [96] Caneschi, A., Dei, A., Gatteschi, D., Poussereau, S., and Sorace, L., Dalton Trans. (2004) 1048.
- [97] Dei, A. et al., Chem. Eur. J. **6** (2000) 4580.
- [98] Norel, L. et al., Chem. Commun. (2009) 2381.
- [99] Fatila, E. M. et al., Chem. Commun. **49** (2013) 6271.
- [100] Fatila, E. M. et al., J. Am. Chem. Soc. **135** (2013) 9596.
- [101] Preuss, K. E., Coord. Chem. Rev. **289–290** (2015) 49 .
- [102] Rinehart, J. D., Fang, M., Evans, W. J., and Long, J. R., J. Am. Chem. Soc. **133** (2011) 14236.
- [103] Meihaus, K. R. et al., Inorg. Chem. **53** (2014) 3099.
- [104] Demir, S., Zadrozny, J. M., Nippe, M., and Long, J. R., J. Am. Chem. Soc. **134** (2012) 18546.
- [105] Demir, S., Nippe, M., Gonzalez, M. I., and Long, J. R., Chem. Sci. **5** (2014) 4701.
- [106] Gupta, T., Rajeshkumar, T., and Rajaraman, G., Phys. Chem. Chem. Phys. **16** (2014) 14568.
- [107] Calzado, C. J., Angeli, C., de Graaf, C., and Caballol, R., Theor. Chem. Acc. **128** (2011) 505.
- [108] Domingo, A. et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **15** (2013) 6982.
- [109] Novoa, J. J., Deumal, M., and Jornet-Somoza, J., Chem. Soc. Rev. **40** (2011) 3182.
- [110] Oms, O. et al., Eur. J. Inorg. Chem. (2010) 5373.
- [111] Vancoillie, S., Rulisek, L., Neese, F., and Pierlot, K., Eur. J. Inorg. Chem. (2010) 5373.
- [112] Rota, J.-B. et al., J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 10380.
- [113] Rota, J.-B., Calzado, C. J., Train, C., and Robert, V., J. Chem. Phys. **132** (2010) 154702.





# Chapitre 11

## Etude *ab initio* des interactions d'échange dans la série de complexes $Y(\text{hfac})_3(\text{NIT-R})_2$ avec $R=\text{PhOMe}$ , $\text{PhOEt}$ et $\text{PhOPh}$

### Sommaire

---

<b>11.1 Introduction</b> . . . . .	<b>273</b>
<b>11.2 Détermination des constantes de couplage radical-radical dans le complexe <math>Y(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})_2</math></b> . . . . .	<b>274</b>
11.2.1 L'interaction de couplage 'à travers l'yttrium' . . . . .	274
11.2.2 L'interaction de couplage 'à travers l'espace' . . . . .	282
<b>11.3 Analyse des mécanismes de couplage dans le complexe <math>Y(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})_2</math></b>	<b>285</b>
11.3.1 L'interaction radical-radical à travers l'yttrium . . . . .	285
11.3.2 L'interaction radical-radical à travers l'espace . . . . .	288
<b>11.4 Corrélations magnéto-structurales dans la série <math>Y(\text{hfac})_3(\text{NITPhO-R})_2</math> avec <math>R=\text{Me}</math>, Et et Ph</b> . . . . .	<b>289</b>
<b>11.5 Conclusion</b> . . . . .	<b>293</b>
<b>Bibliographie</b> . . . . .	<b>294</b>

---



## 11.1 Introduction

L'ion yttrium(III) étant diamagnétique et isotrope, la série de complexes  $Y(\text{hfac})_3(\text{NIT-R})_2$  ( $R = \text{PhOMe}$  (*non publié*),  $\text{PhOEt}$  (*non publié*) et  $\text{PhOPh}$  [1]) est étudiée dans le but d'isoler et de comprendre la ou les interactions radical-radical (i.e. NIT-NIT) en présence. L'ensemble du travail présenté dans ce chapitre est le fruit d'une collaboration avec le Dr. Kevin Bernot (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) et le prof. Béatrice Gillon (Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay) pour la synthèse et la caractérisation des complexes étudiés, et avec le prof. Carmen Calzado (Universidad de Sevilla), pour l'étude théorique.

Pour ce faire, une approche de type *ab initio* est proposée afin de déterminer qualitativement *et* quantitativement les constantes de couplage des différentes interactions radical-radical présentes dans le complexe  $Y(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})_2$ . La taille de l'espace actif et la nature des orbitales de la référence sont discutés dans la suite. La méthode *class-partitioned DDCI* telle qu'elle est implémentée dans le code CASDI [2] est ensuite mise à profit pour élucider les mécanismes microscopiques associés aux interactions d'échange mises en évidence dans ce complexe. Enfin, les interactions d'échange radical-radical sont étudiées pour les autres complexes de la série  $Y(\text{hfac})_3(\text{NIT-R})_2$  dans le but d'établir une corrélation entre l'arrangement structural et leur comportement magnétique.

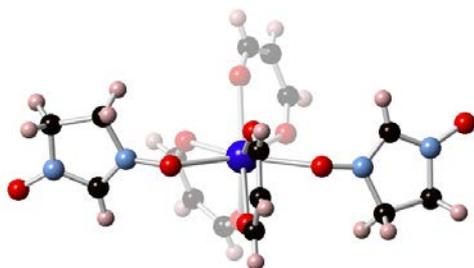


FIGURE 11.1 – Représentation de la structure simplifiée du complexe  $Y(\text{hfac})_3(\text{NIT-R})_2$ . Les groupes  $-\text{CF}_3$  des ligands  $\text{hfac}^-$  sont remplacés par des atomes d'hydrogène, de même que le groupe  $-\text{R}$  du ligand NIT-R. Les sphères noires correspondent aux atomes de carbone, les sphères bleues claires, aux atomes d'azote, les sphères rouges, aux atomes d'oxygène, les sphères roses pâles, aux atomes d'hydrogène et la sphère bleue foncée, à l'atome d'yttrium. Le même code couleur est conservé pour toutes les structures représentées dans ce chapitre.

Dans ce chapitre, les atomes des trois systèmes étudiés sont décrits avec des fonctions de base de la librairie ANO-RCC :  $[7s6p4d1f]$  pour l'ion yttrium(III),  $[4s3p1d]$  pour les atomes d'azote et d'oxygène des ligands NIT et pour l'atome de carbone reliant les deux groupements  $-\text{NO}$  dans chaque ligand NIT,  $[3s2p]$  pour les atomes de carbone et d'oxygène restants et  $[2s]$  pour les atomes d'hydrogène. Les constantes d'échange sont calculées au niveau CASSCF et CASPT2,<sup>a</sup> avec les versions 7.6 et 7.8 du code MOLCAS [4], et au niveau DDCI avec le code CASDI [2]. Enfin, sauf mention du contraire, la structure des trois systèmes étudiés est modifiée de façon à alléger/simplifier le calcul : les groupements méthyl en positions -4- et -5- du squelette NIT ainsi que le groupement  $\text{PhOMe}$ ,  $\text{PhOEt}$  ou  $\text{PhOMe}$  en position -2- sont remplacés par des atomes d'hydrogène de même que les groupements

a. Les paramètres de calcul de l'approche CASPT2 sont les mêmes que ceux utilisés dans la référence [3]

-CF<sub>3</sub> des ligands hfac<sup>-</sup> (Fig. 11.1).

## 11.2 Détermination des constantes de couplage radical-radical dans le complexe Y(hfac)<sub>3</sub>(NITPhOPh)<sub>2</sub>

Les radicaux NIT étant des entités magnétiques isotropes interagissant de façon purement isotrope entre elles, un hamiltonien de type Heisenberg-Dirac-Van Vleck (HDVV) (voir l'annexe p. 242) peut donc être utilisé pour décrire efficacement les interactions radical-radical dans le complexe Y(hfac)<sub>3</sub>(NITPhOPh)<sub>2</sub>, mais également dans n'importe quel système de type Y(hfac)<sub>3</sub>(NITR)<sub>2</sub>. A l'ordre zéro, et en ne considérant qu'une seule orbitale par centre magnétique NIT, la constante d'échange associée à une interaction radical-radical donnée sera déterminée par la différence d'énergie singulet-triplet dans ce même système (voir l'annexe p. 242).

### 11.2.1 L'interaction de couplage 'à travers l'yttrium'

Dans un premier temps, on se concentre sur le calcul de la constante de couplage pour l'interaction radical-radical dans le fragment 'NIT-Y-NIT' du complexe Y(hfac)<sub>3</sub>(NIT-PhOPh)<sub>2</sub>, c'est-à-dire, dans le cas où les deux radicaux interagissant sont liés au même ion yttrium(III) (Fig. 11.1). On parle dans ce cas de couplage 'à travers la liaison' ou 'à travers l'yttrium'.

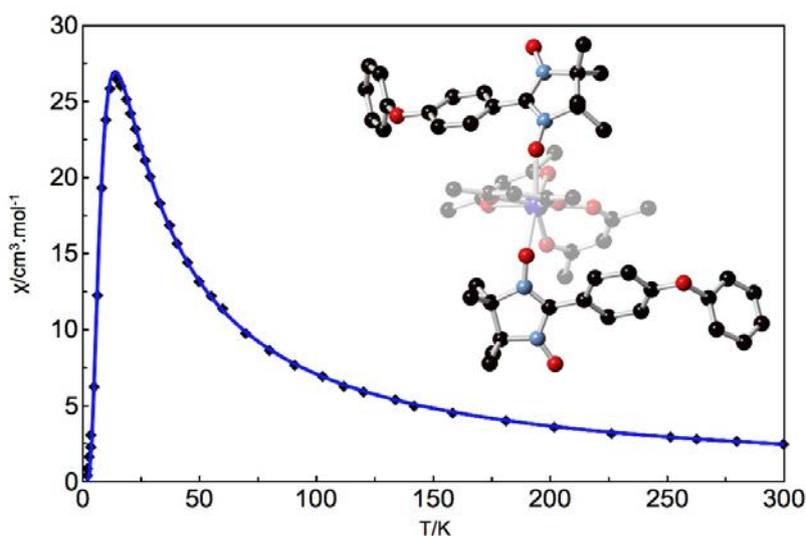


FIGURE 11.2 – Représentation des courbes de susceptibilité magnétique expérimentale (points noirs) et simulée avec le modèle de Bleaney-Bowers (ligne bleue). La structure chimique du complexe Y(hfac)<sub>3</sub>(NIT-PhOPh)<sub>2</sub> est représentée en haut à droite. Les ligands NITPhOPh sont mis en évidence. Les atomes d'hydrogène et de fluor sont volontairement omis pour simplifier la représentation.

Cette interaction est la seule considérée comme active lors de la simulation des données de magnétisme.<sup>b</sup> Elle est d'ailleurs trouvée antiferromagnétique avec une valeur de  $-15.6 \text{ cm}^{-1}$  [1] (Fig. 11.2).

b. Pour le complexe Y(hfac)<sub>3</sub>(NIT-PhOPh)<sub>2</sub>, les données de magnétisme, et en particulier la courbe de susceptibilité, sont simulées à l'aide du modèle de Bleaney Bowers [5], pour lequel les unités couplées sont supposées indépendantes

## Le choix de l'espace actif

La première étape dans le calcul d'une constante de couplage par l'approche CASSCF consiste à déterminer la taille et la nature de l'espace actif. Ce dernier doit être construit de façon à inclure la physique du problème sans pour autant devenir prohibitif. Dans leurs travaux sur les radicaux NIT, Novoa *et al.* [6] suggèrent que pour étudier le couplage magnétique entre radicaux de ce genre, il est indispensable d'utiliser un espace actif contenant au moins les orbitales  $\pi$  non-liantes simplement occupées (SOMO) de chacun des radicaux impliqués dans l'interaction d'échange (Fig. 11.3). Pour deux radicaux NIT en interaction, l'espace actif minimal est donc *a priori* constitué de deux orbitales et de deux électrons, i.e. CAS(2,2). Calzado *et al.* utilisent d'ailleurs un espace actif minimal de ce type dans leurs travaux sur le couplage magnétique dans les biradicaux nitroxyde [3, 7]. Sur la base de ces considérations, on se propose, en première approximation, d'utiliser le même espace minimal pour le complexe  $Y(\text{hfac})_3(\text{NIT-PhOPh})_2$ .

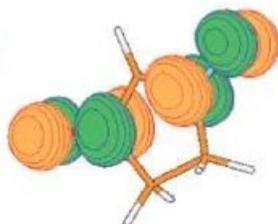


FIGURE 11.3 – Représentation de l'orbitale magnétique simplement occupées (SOMO  $\pi^*$ ) pour un ligand NIT isolé. Représentation tirée de la référence [7].

Malheureusement, au niveau CASSCF, l'utilisation de cet espace minimal conduit à une valeur de  $J$  extrêmement faible, i.e.  $-0.56 \text{ cm}^{-1}$ , par rapport à la valeur déterminée expérimentalement, i.e.  $-15.6 \text{ cm}^{-1}$  (Tab. 11.1). Une explication possible de cet échec vient de l'absence de corrélation dynamique à ce niveau de calcul. Toutefois, au niveau CASPT2<sup>a</sup>, la valeur de  $J$  est cette fois presque deux fois supérieure en terme d'intensité à la valeur expérimentale (Tab. 11.1). Ce comportement peut être dû à l'incapacité de l'approche CASPT2 à reproduire correctement le spectre énergétique d'un système dont les états diffèrent de moins de  $15\text{-}20 \text{ cm}^{-1}$ , conduisant invariablement à une sur-estimation de la valeur de  $J$  (en valeur absolue), quand le signe de l'interaction n'est pas carrément erroné [8]. Ce problème peut être contourné en utilisant l'approche NEVPT2 [9, 10, 11, 12], qui conduit à une meilleure description du spectre énergétique, et donc des valeurs de  $J$  plus fiables, ou encore l'approche DDCI. Cependant, même au niveau DDCI (Tab. 11.1), et ce aussi bien avec les orbitales CASSCF de l'état triplet que celles de l'état singulet, la norme de  $J$  est systématiquement sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale. En effet, malgré l'augmentation progressive de

les unes des autres. Pour deux spins  $1/2$  interagissant entre eux de façon isotrope et décrit par l'hamiltonien modèle  $\hat{H} = -J\hat{S}_1\hat{S}_2$ , la formule de la susceptibilité magnétique dans le modèle de Bleaney-Bowers est donnée par :

$$\chi = \frac{2\mathcal{N}g^2\beta^2}{kT(3 + \exp(-J/kT))} \quad (11.1)$$

avec  $\mathcal{N}$ , la constante d'Avogadro,  $g$ , le facteur de Landé de l'électron ( $g = 2.0023$ ),  $\beta$ , le magnéton de Bohr,  $k$ , la constante de Boltzmann,  $T$ , la température, et  $J$ , la constante d'échange.

la valeur de  $J$  en passant du niveau CASCI au niveau DDCI, au meilleur niveau de calcul, elle ne représente que entre 15% et 20% de la valeur attendue. Un tel échec de cette approche n'a jamais été observé auparavant puisque dans le pire des cas, i.e. pour des dimères de nickel et de cuivre étudiés par Spivak *et al.* et Angeli *et al.*, respectivement, l'approche DDCI est toujours parvenue à reproduire au moins 50-60% de la valeur expérimentale [13, 14].

Tableau 11.1 – Valeurs obtenues pour la constante de couplage  $J_{rad-rad}$  à travers l'yttrium (en  $\text{cm}^{-1}$ ) au niveaux de calcul CASSCF, CASPT2 et DDCI avec les orbitales de l'état triplet, notées  $T$ , et de l'état singulet, notées  $S$  pour un CAS(2,2).

CASSCF	-0.56	
CASPT2	-28.77	
	$T$	$S$
CASCI	-0.40	-0.40
CAS+S	-1.05	-1.05
DDC2	-1.24	-1.39
DDCI	-2.36	-2.64
exp.	-15.6	

Si on s'intéresse maintenant à l'allure des orbitales de l'espace actif (Fig. 11.4), on peut constater que peu importe l'état de spin considéré - triplet ou singulet (non représentées) - ces dernières sont localisées principalement sur les groupements -NO extérieurs des deux ligands NIT. La distance entre ces orbitales explique potentiellement la faible intensité des constantes de couplage obtenues. Egalement, ces orbitales sont à peu de choses près identiques pour l'état triplet et l'état singulet, ce qui explique que les constantes d'échange associées soient si proches (Tab. 11.1).

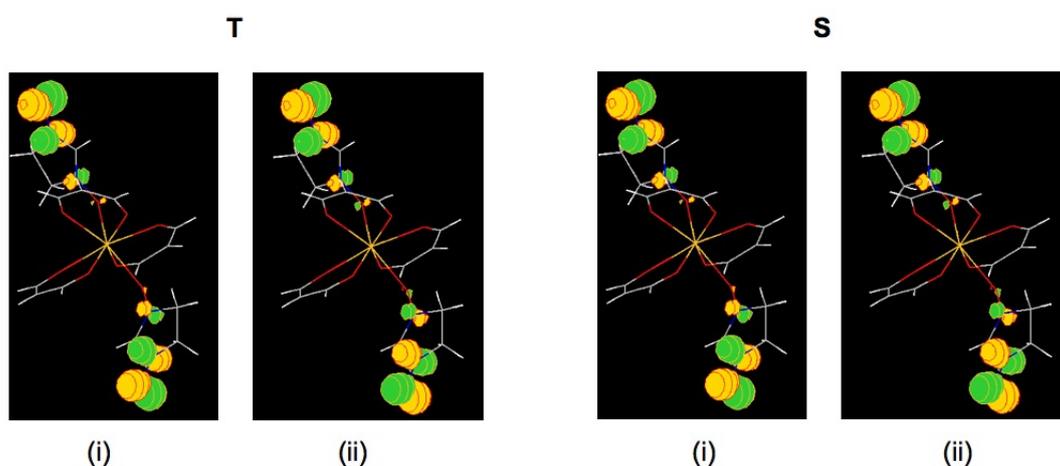


FIGURE 11.4 – Représentation des orbitales actives de l'état triplet ( $T$ ) et de l'état singulet ( $S$ ) au niveau CASSCF avec (i) la combinaison liante et (ii) antiliante des orbitales SOMO  $\pi^*$  des deux ligands NIT, pour un CAS(2,2).

Confrontés au même problème de sous-estimation de la constante d'échange dans les biradicaux

nitroxyde avec l'espace actif minimal, Calzado *et al.* [3, 7] résolvent ce problème en augmentant la taille de l'espace actif, i.e. en passant d'un CAS(2,2) à un CAS(6,6). Ils parviennent finalement à reproduire la valeur expérimentale avec une erreur proche de 5%. Une telle approche est suggérée également par Novoa *et al.* [6] :

“... this can be achieved by use of an active space which includes the  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  and  $\phi_3$  orbitals and their electrons [for each NIT center in the system]...”

où  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  et  $\phi_3$  correspondent aux orbitales représentées dans la figure (11.5).

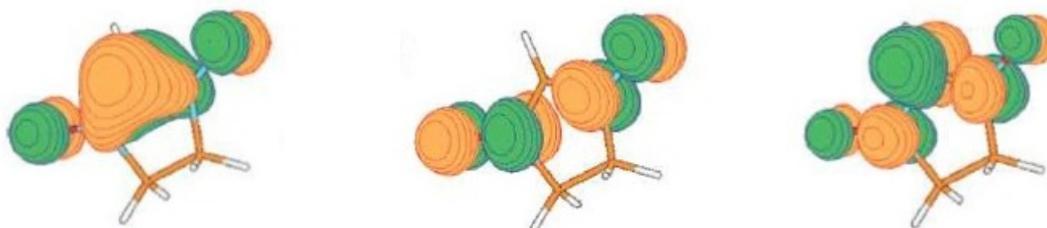


FIGURE 11.5 – Représentation des orbitales  $\pi$  doublement occupée (HOMO),  $\pi^*$  SOMO et  $\pi^*$  inoccupée (LUMO), pour un radical NIT isolé. Représentation tirée de la référence [7].

Avec un CAS(6,6), la description des orbitales est affinée, aussi bien pour l'état triplet que pour l'état singulet, ce qui permet d'augmenter la flexibilité des fonctions d'onde à tous les niveaux de calcul accessibles, CASSCF comme DDCI (Tab. 11.2).

Tableau 11.2 – Valeurs obtenues pour la constante de couplage  $J_{rad-rad}$  à travers l'yttrium (en  $\text{cm}^{-1}$ ) au niveau DDCI pour les orbitales de l'état triplet, notées  $T$ , et de l'état singulet, notées  $S$ , avec un CAS(6,6) et un CAS(2,2) sur la base des orbitales obtenues avec un CAS(6,6).

	CAS(6,6)		CAS(2,2)	
	$T$	$S$	$T$	$S$
CASCI	-1.00	-0.68	-1.31	-1.31
CAS+S	-2.14	-1.70	-2.60	-1.84
DDC2	-2.26	-2.45	-3.01	-2.40
DDCI	*	*	-3.96	-4.17
exp.	-15.6			

\* Pour déterminer ces valeurs il est nécessaire d'avoir recours aux orbitales dédiées [15]. Au moment de la rédaction de ce manuscrit, ces valeurs ne sont pas complètement convergées, mais devraient être comprises entre  $-6.00 \text{ cm}^{-1}$  et  $-4.00 \text{ cm}^{-1}$ .

Malheureusement, avec un espace actif de cette taille, il n'est pas possible d'atteindre le niveau DDCI, du fait du nombre prohibitif de déterminants générés par les excitations de type  $2h1p$  et  $1h2p$ .

Pour contourner ce problème, les orbitales dites *dédiées* peuvent être utilisées [15]. Dans le cas présent, ces orbitales sont générées au niveau DDC2, i.e. au dernier niveau de calcul accessible avec un CAS(6,6), par élimination des orbitales peut affectées par les excitations de type  $2h$  et  $2p$ . Cette troncature de l'espace des orbitales passe par une étape préliminaire de localisation des orbitales. Les orbitales dédiées sont donc des orbitales naturelles (i.e. localisées sur les centres magnétiques) et non plus de symétrie adaptée (i.e. combinaison liante et antiliante des orbitales des ligands NIT isolés). Enfin, l'utilisation d'un tel espace actif complique et alourdit considérablement l'interprétation des mécanismes de couplage en terme de contribution des différents types d'excitations (i.e. analyse *class-partitioned DDCI*).

Malgré une nette amélioration des valeurs de  $J$  (Tab. 11.2) plus ou moins doublées en passant du CAS minimal à un CAS(6,6), au meilleur niveau de calcul (i.e. CAS+DDC2), elles restent cependant inférieures de près de 60% à la valeur expérimentale de  $-15.6 \text{ cm}^{-1}$ . Ceci peut s'expliquer par le fait que les orbitales actives avec un CAS(6,6) restent plus ou moins les mêmes qu'avec un CAS(2,2), c'est-à-dire toujours localisées principalement sur les groupements -NO extérieurs mais avec cette fois un poids non nul sur les groupements -NO liés directement à l'ion yttrium(III) (Fig. 11.6). Afin de confirmer le lien de cause à effet entre l'évolution de la valeur de  $J$  et la nature des orbitales, un calcul de type CAS(2,2) est réalisé à partir des orbitales du CAS(6,6) (Tab. 11.2). Les valeurs de  $J$  obtenues avec ce jeu d'orbitales sont quasiment identiques à celles obtenues pour un CAS(6,6), confirmant que la valeur de  $J$  calculée est directement corrélée à la nature des orbitales magnétiques. L'incapacité de l'approche DDCI à produire une valeur pour la constante de couplage radical-radical à travers l'yttrium proche de la valeur expérimentale semble provenir du jeu d'orbitales de référence, tout simplement insatisfaisant.

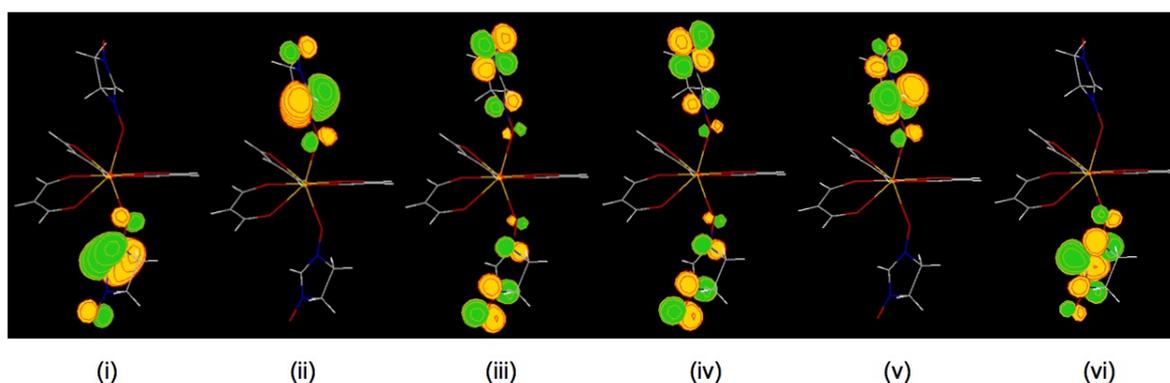


FIGURE 11.6 – Représentation des orbitales actives de l'état triplet au niveau CASSCF, pour un CAS(6,6).

### Le choix des orbitales de référence

Afin d'obtenir un jeu d'orbitales de référence de meilleure qualité, et donc, une valeur de  $J$  plus fiable et en meilleur accord avec l'expérience, une approche alternative est proposée. Cette dernière s'inspire du travail d'Angeli et Calzado [14], qui dans le cas particulier des systèmes antiferromagnétiques, sont parvenu à mettre au point une procédure permettant d'obtenir au niveau CASPT2 des constantes de couplage fiables et d'aussi bonne qualité qu'au niveau DDCI. En effet, comme évoqué précédemment, la méthode CASPT2 a en effet tendance à surestimer les constantes d'échange

[8]. Dans le cas des systèmes antiferromagnétiques, ceci est notamment dû à une sur-stabilisation de l'état singulet fondamental, à caractère majoritairement neutre. Pour pallier ce problème, Angeli et Calzado [14] proposent de déstabiliser cet état en augmentant le poids des déterminants ioniques dans sa fonction d'onde. Pour ce faire, ils mélangent tout simplement l'état singulet fondamental (neutre) avec les états singulet excités (ioniques). Dans le cas de notre système, les états singulets excités (à caractère ionique) sont très hauts en énergie et ne peuvent donc pas spontanément se mélanger à l'état singulet neutre et donc venir augmenter la flexibilité/délocalisation des orbitales de cet état singulet. Pour contourner ce problème, on se propose de mélanger artificiellement les orbitales des états singulets excités (ioniques) à celle de l'état singulet fondamental (neutre). Différents poids relatifs neutre/ioniques sont testés pour le mélange : 100/0, ce qui correspond en fait aux orbitales de l'état singulet purement neutre, mais également 70/30 et 50/50. Les orbitales moyennées ainsi obtenues sont ensuite utilisées comme référence dans le calcul DDCI.

Tableau 11.3 – Valeurs obtenues pour la constante de couplage  $J_{rad-rad}$  à travers l'yttrium (en  $\text{cm}^{-1}$ ) au niveau DDCI avec un CAS(2,2) en prenant pour référence les orbitales (i) de l'état triplet, notées  $T$ , (ii) de l'état singulet neutre (100/0), notées  $S$  ou (iii) les orbitales moyennées de l'état singulet avec un mélange 70/30, notées  $S(70/30)$ , et (iv) avec un mélange 50/50, notées  $S(50/50)$ .

orbitales	$T$	$S$	$S(70/30)$	$S(50/50)$
CASCI	-0.40	-0.40	-1.78	+8.76
CAS+S	-1.05	-1.05	-3.76	-6.68
DDC2	-1.24	-1.39	-5.25	-8.59
DDCI	-2.36	-2.64	-8.76	-8.99
exp.	-15.6			

L'utilisation de ces orbitales moyennées permet une nette amélioration de la qualité des valeurs de  $J$  au niveau DDCI. Par rapport à la valeur expérimentale de  $-15.6 \text{ cm}^{-1}$ , l'erreur est maintenant comprise entre 40% et 50% (Tab. 11.3), ce qui reste élevé mais est déjà bien plus acceptable.

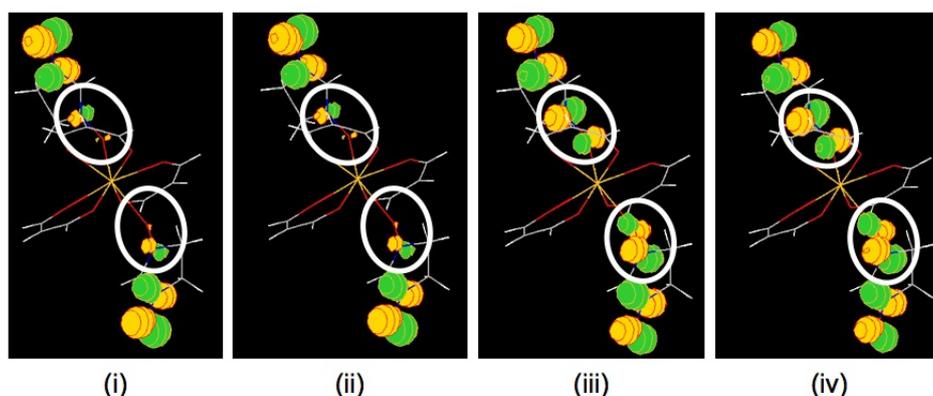


FIGURE 11.7 – Représentation des orbitales actives obtenues avec un CAS(2,2) pour (i) l'état triplet, (ii) l'état singulet neutre (100/0), (iii) l'état singulet mélangé 70/30 et (iv) l'état singulet mélangé 50/50.

En terme d'orbitales, l'augmentation du poids des déterminants ioniques dans la fonction d'onde de l'état singulet fondamental contribue effectivement à délocaliser d'avantage les orbitales actives (Fig. 11.7) sur les groupements -NO des ligands NIT directement liés à l'ion yttrium(III), avec une distribution quasiment homogène de ces orbitales sur les deux groupements -NO de chaque radical (Fig. 11.7). Malheureusement, il n'existe à ce jour aucune expérience de diffraction des neutrons permettant, par cartographie de la densité de spin, de confirmer la nature de ces orbitales. Dans le cadre de cette thèse, un tel projet a cependant été entrepris pour le complexe  $Gd(hfac)_3(NIT-PhOPh)_2$  en collaboration avec le prof. Béatrice Gillon (Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay). Des mesures de diffraction de neutrons ont été réalisées courant avril 2015, mais au moment de la rédaction de ce manuscrit, l'analyse des données récoltées n'est pas encore finalisée. Toutefois, sur la base des cartes de densité de spin obtenues par diffraction des neutrons pour le radical NITPh isolé et le complexe  $Cu(hfac)_2(NITPh)_2$ , i.e. un analogue cuivré du complexe  $Y(hfac)_3(NITPhOPh)_2$ , il semblerait que l'allure des orbitales actives pour l'état singulet avec une contribution non négligeable des déterminants ioniques (Fig. 11.7, iii et iv) soit plus proche de la réalité que pour l'état triplet ou l'état singulet purement neutre (Fig. 11.7, i et ii). En effet, dans le cas du radical NIT isolé, la densité de spin est localisée principalement sur les groupements NO du squelette NIT, avec des poids presque identiques sur les deux groupements NO, mais également sur les deux atomes d'azote et d'oxygène de chaque groupement NO (Fig. 11.8) [16]. Dans le cas du dérivé cuivré par contre, la densité de spin est localisée principalement sur le groupement NO externe, i.e. non-lié au cuivre (Fig. 11.8) [17]. Cependant, rien n'indique que la densité de spin dans le complexe  $Y(hfac)_3(NITPhOPh)_2$  soit semblable à celle dans le dérivé cuivré. En effet, dans ce dernier, l'interaction cuivre-NIT est ferromagnétique et relativement intense, résultant d'un mécanisme de recouvrement direct des orbitales 3d du cuivre et  $\pi^*$  du ligand, affectant forcément la densité de spin des ligands NIT. Dans le cas des complexes de lanthanide, le caractère contracté des orbitales 4f de la terre rare rend ce type d'interaction beaucoup plus faible, i.e. un voire deux ordres de grandeur inférieurs à celles pour le dérivé cuivré. Il est donc fort probable que dans le cas des complexes de lanthanide, la densité de spin sur le ligand NIT reste plus ou moins la même que pour le radical isolé (Fig. 11.8).

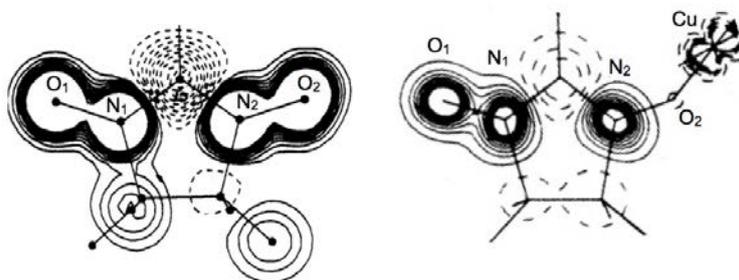


FIGURE 11.8 – Représentation de la densité de spin sur le squelette du ligand NITPh isolé (à gauche) et dans le complexe  $Cu(hfac)_2(NITPh)_2$  (à droite). Ces densités de spin sont tirées des références [17] et [16].

En aucun cas, cette approche, basée sur l'utilisation d'orbitales moyennées, n'engendre un double décompte des effets de corrélation dynamique. En effet, les effets inclus par le biais du mélange des orbitales des états singulets ne contribuent plus de façon significative dans le calcul DDCI. Ceci peut d'ailleurs expliquer pourquoi, en passant du niveau CASCI au niveau CAS+S, la valeur de  $J$  pour le

mélange 50/50 passe de ferromagnétique à antiferromagnétique (Tab. 11.3). En fait, il est fort probable qu'au niveau CASCI le mélange 50/50 soit tellement important que l'état singulet devient moins stable que l'état triplet. L'échange devient donc ferromagnétique. Or cette tendance est efficacement corrigée aux niveaux CAS+S, DDC2 et DDCI, puisque l'échange redevient antiferromagnétique et atteint une valeur du même ordre de grandeur que pour le mélange 70/30.

Une alternative, plus propre du point de vue conceptuel, à l'utilisation des orbitales moyennées de l'état singulet, consiste à itérer le calcul au niveau DDCI [18], c'est-à-dire à utiliser le jeu d'orbitales obtenu à l'issue d'un calcul DDCI comme référence pour un nouveau calcul DDCI, et ce jusqu'à converger la valeur de  $J$ . Cette méthode, qui reste relativement coûteuse, conduit à des valeurs de  $J$  du même ordre de grandeur que pour les orbitales moyennées de l'état singulet, i.e. environ  $-8 \text{ cm}^{-1}$  contre environ  $-9.0 \text{ cm}^{-1}$ .

### Impact du modèle structural

Afin de confirmer que l'actuelle sous-estimation de la valeur de  $J$  au niveau DDCI - entre 40% et 50% de la valeur expérimentale - n'est pas liée aux simplifications structurales sur le fragment 'NIT-Y-NIT', d'autres modèles (Fig. 11.9) plus ou moins simplifiés sont testés avec la même approche, i.e. calcul DDCI avec les orbitales moyennées 70/30 de l'état singulet obtenues avec un CAS(2,2). Comparé au modèle structural utilisé jusqu'à maintenant (i.e. le modèle 1), le modèle 2 inclut les groupements  $-\text{CF}_3$  des ligands  $\text{hfac}^-$ , notamment parce que Benelli *et al.* [19] ont un temps envisagé un mécanisme de couplage passant par les orbitales des ligands  $\text{hfac}^-$  du fait du fort pouvoir attracteur de ces groupements  $-\text{CF}_3$ . Le modèle 3 inclut le premier phenyl du groupement  $-\text{PhOPh}$  en position -2- du squelette NIT, simplement parce que la densité de spin dans le radical NITPh est également légèrement délocalisée sur ce groupement phenyl [16].

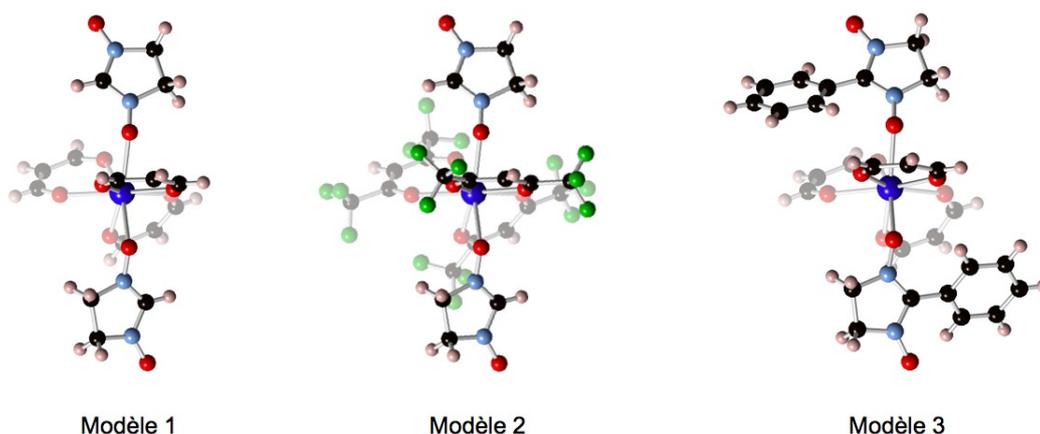


FIGURE 11.9 – Représentation de la structure chimique des différents modèles considérés.

Les valeurs de  $J$  obtenues avec ces différents modèles (Tab. 11.4) restent comprises entre 50% et 60% de la valeur expérimentale, ce qui suggère que ni les groupements  $-\text{CF}_3$  des ligands  $\text{hfac}^-$ , ni le groupement  $-\text{PhOPh}$  du ligand NIT ne jouent de rôle majeur dans le couplage radical-radical à travers l'yttrium pour le complexe  $\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})_2$ .

Tableau 11.4 – Valeurs obtenues pour la constante de couplage  $J_{rad-rad}$  à travers l'yttrium (en  $\text{cm}^{-1}$ ) au niveau DDCI avec un CAS(2,2) en prenant pour référence les orbitales moyennées de l'état singulet mélangé 70/30 pour les différents modèles structuraux considérés.

	Modèle 1	Modèle 2	Modèle 3
CASCI	-1.78	-1.34	-1.47
CAS+S	-3.76	-3.35	-3.08
DDC2	-5.25	-4.75	-4.16
DDCI	-8.76	-8.45	-8.36
exp.	-15.6		

### 11.2.2 L'interaction de couplage 'à travers l'espace'

Une hypothèse autre que l'échec de l'approche calculatoire et/ou du modèle structural pour expliquer la sous-estimation systématique de la constante d'échange pour l'interaction radical-radical à travers l'yttrium dans le complexe  $\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})_2$ , vient de l'existence possible d'autres interactions de couplage radical-radical dans le système telles que des interactions à travers l'espace, i.e. entre radicaux NIT n'étant pas liés au même ion yttrium(III). Dans ce contexte, sur la base des structures obtenues par diffraction des RX, trois chemins différents sont considérés pour l'échange à travers l'espace avec des distances radical-radical variant entre 3.7 Å et 8.9 Å (Fig. 11.10).

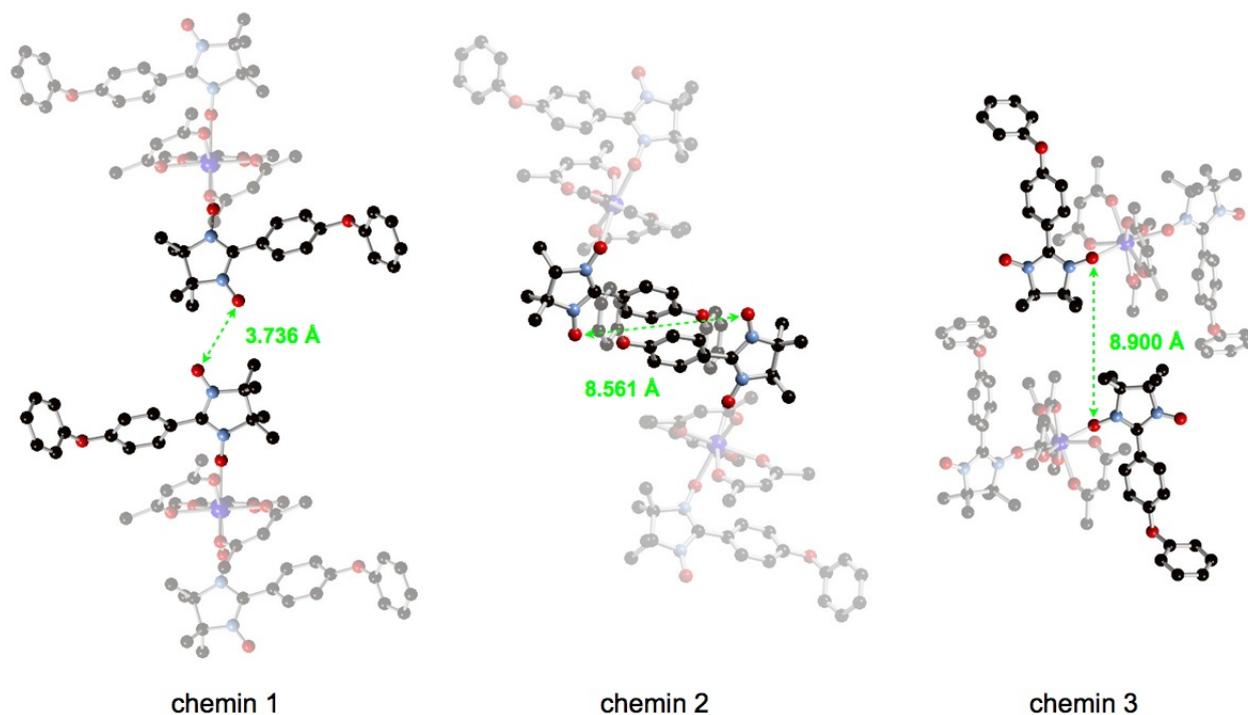


FIGURE 11.10 – Représentation de la structure chimique associée aux différents chemins d'échange à travers l'espace considérés.

Pour le chemin 2, l'échange est potentiellement médié par des interactions de type  $\pi - \text{stacking}$

entre les groupements phenyl en position -2- des deux ligands NIT, puisque ces derniers sont parallèles et distants en moyenne de 3.5 Å. Deux modèles structuraux sont donc envisagés pour ce chemin de couplage, le premier, en négligeant ces groupements phenyl (noté R=H) et le second en les incluant explicitement (noté R=Ph). Les constantes de couplage pour ces interactions sont déterminées au niveau DDCI pour les orbitales moyennées 70/30 de l'état singulet. Avec ces orbitales prises comme référence, les orbitales de l'espace actif conservent la même allure que dans le cas du chemin de couplage à travers l'yttrium.

Les valeurs de  $J$  obtenues (Tab. 11.5) suggèrent que seul le chemin 1 est réellement actif, avec une valeur de  $J$  autour de  $-3.63 \text{ cm}^{-1}$ . Pour les chemins 2 et 3, que l'on tienne compte ou non des groupements phenyl en position -2- des squelettes NIT pour le  $\pi$  – *stacking*, les valeurs de  $J$  restent proches de zéro. Cependant, dans le cas du chemin 2, il est fort probable qu'un CAS(2,2) soit insuffisant pour inclure correctement les interactions de  $\pi$  – *stacking* entre molécules voisines. En effet, pour le ligand NITPh isolé, la diffraction des neutrons a permis de mettre en évidence que la densité de spin n'est pas complètement nulle sur le groupement phenyl [16]. Pour pouvoir reproduire cette délocalisation, il est indispensable d'utiliser un CAS(6,6) [3].

Tableau 11.5 – Valeurs obtenues pour la constante de couplage  $J_{rad-rad}$  à travers l'espace (en  $\text{cm}^{-1}$ ) au niveau DDCI avec un CAS(2,2) en prenant pour référence les orbitales moyennées de l'état singulet mélangé 70/30 pour les différents chemins de couplage à travers l'espace considérés (Fig. 11.10).

	Chemin 1	Chemin 2 (R=H)	Chemin 2 (R=Ph)	Chemin 3
CASCI	-1.04	+0.00	+0.00	+0.00
CAS+S	-2.19	+0.00	-0.02	+0.00
DDC2	-3.57	-0.72	-0.02	-0.07
DDCI	-3.63	-0.01	-0.00	+0.11

Effectivement, avec un tel espace actif, aussi bien pour les orbitales de l'état triplet que pour celles de l'état singulet, une valeur de  $J$  autour de  $-1 \text{ cm}^{-1}$  est obtenue au niveau DDCI. Rigoureusement parlant, cette dernière ne peut cependant pas être considérée en l'état puisqu'avec un CAS(6,6) la nature des orbitales de référence est modifiée. On perd donc toute cohérence avec le reste de l'étude. Au final, on peut seulement conclure que le chemin 2 n'est pas complètement inactif mais difficilement quantifiable, car très faible en intensité. En terme de simulation des données, cette interaction intermoléculaire aurait plutôt sa place dans un terme de champ moyen, puisqu'à elle seule, elle n'apporte aucune information déterminante dans le comportement magnétique du système.

Cette étude nous a permis de mettre en évidence qu'il existe deux types d'interaction d'échange radical-radical dans le complexe  $\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})_2$  : l'un au sein de chaque unité moléculaire (à travers l'yttrium) et l'autre entre ces dernières (à travers l'espace). Au final, bien que le complexe  $\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})_2$  se présente structurellement sous forme d'unités moléculaires bien distinctes, en terme de magnétisme il se comporte plutôt comme une chaîne d'unités moléculaires couplées entre elles par le biais d'interactions d'échange. Il est d'ailleurs possible de simuler la courbe de susceptibilité magnétique du complexe  $\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})_2$  en utilisant le modèle de Hatfield [5] :

$$\chi = \frac{\mathcal{N}g^2\beta^2}{kT} \frac{A + Bx + Cx^2}{1 + Dx + Ex^2 + Fx^3} \quad (11.2)$$

avec, pour  $0.4 \leq \alpha \leq 1.0$

$$x = |J|/kT$$

$$A = 0.25$$

$$B = -0.068475 + 0.13194\alpha$$

$$C = 0.0042563 - 0.031670\alpha + 0.12278\alpha^2 - 0.29943\alpha^3 + 0.21814\alpha^4$$

$$D = 0.035255 + 0.65210\alpha$$

$$E = -0.00089418 - 0.10209\alpha + 0.87155\alpha^2 - 0.18472\alpha^3$$

$$F = 0.045230 - 0.0081910\alpha + 0.83234\alpha^2 - 2.6181\alpha^3 + 1.92813\alpha^4$$

Ce modèle permet de décrire le comportement magnétique de chaînes infinies et isolées les unes des autres avec une alternance de deux interactions d'échange (Fig. 11.11).

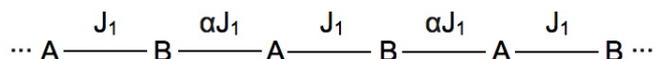


FIGURE 11.11 – Représentation schématique de la configuration des interactions de couplage dans le modèle de Hatfield. Dans le cas présent,  $J_1$  correspond à l'interaction d'échange à travers l'yttrium et  $\alpha J_1$ , à l'interaction d'échange à travers l'espace. Les sites A et B correspondent donc tous deux à des groupements NIT.

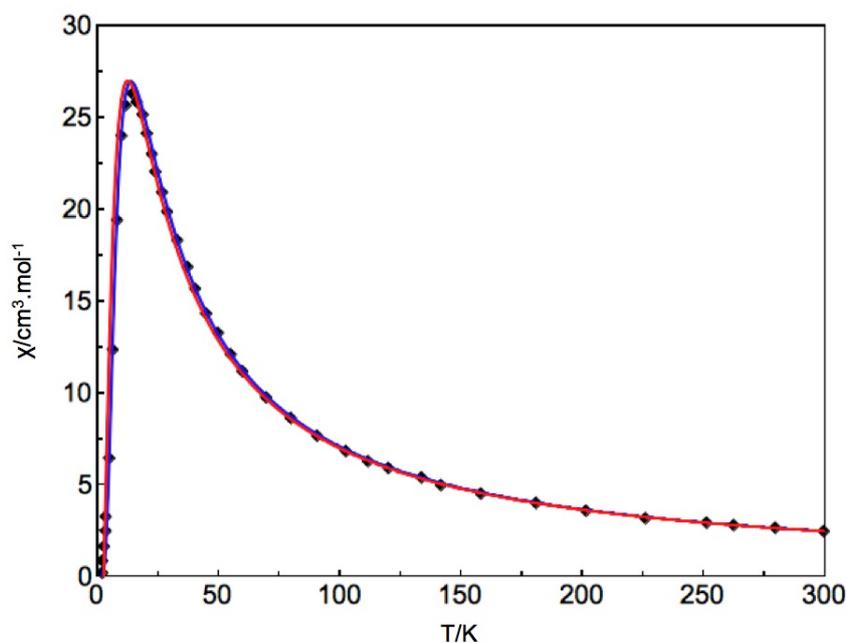


FIGURE 11.12 – Représentation des courbes de susceptibilité magnétique du complexe  $\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})_2$  obtenues expérimentalement (points noirs), simulée avec le modèle de Bleaney Bowers pour une valeur de  $J$  de  $-15.6 \text{ cm}^{-1}$  (ligne bleue) et simulée avec le modèle de Hatfield, pour une valeur de  $J$  de  $-14.0 \text{ cm}^{-1}$  et une valeur de  $\alpha$  de  $0.42$  (ligne rouge).

Les valeurs obtenues à l'issue de cette simulation restent plus élevées que celles déterminées par le calcul, i.e.  $J_1 = -14.0 \text{ cm}^{-1}$  et  $\alpha J_1 = -5.7 \text{ cm}^{-1}$  (Hatfield) contre respectivement  $J_1 = -8.7 \text{ cm}^{-1}$  et  $\alpha J_1 = -3.6 \text{ cm}^{-1}$  (DDCI), soit une erreur de moins de 40%. Ceci peut s'expliquer soit par le fait qu'on atteint les limites de la méthode, soit par le fait que dans le matériau les chaînes magnétiques induites par les interactions d'échange ne sont pas réellement infinies (vibrations dans le cristal, défauts, etc.) rendant le modèle de Hatfield finalement invalide.

## 11.3 Analyse des mécanismes de couplage dans le complexe $\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})_2$

### 11.3.1 L'interaction radical-radical à travers l'yttrium

Maintenant que des valeurs de  $J$  pour les interactions radical-radical dans le complexe  $\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})_2$  sont obtenues, les mécanismes responsables de cette interaction sont étudiés. Afin de déterminer le mécanisme de couplage pour l'interaction à travers l'yttrium, un premier test est réalisé afin d'établir grossièrement quelles parties du complexe  $\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})_2$  contribuent le plus. Pour ce faire, on élimine dans un premier temps (i) toute la partie  $\text{Y}(\text{hfac})_3$  du modèle structural, de sorte qu'il ne reste que les deux groupements NIT, disposés de la même façon que dans le complexe (Fig. 11.13). Dans un second temps, (ii) l'ion yttrium(III) est remplacé par sa charge LoProp [20] calculée pour le modèle 1 (Fig. 11.9) et les ligands  $\text{hfac}^-$  sont conservés (Fig. 11.13).

Pour ces deux modèles, (i) et (ii), on constate un effondrement de la valeur de  $J$  (Tab. 11.6). Au niveau DDCI, cette valeur passe en effet d'environ  $-9 \text{ cm}^{-1}$  lorsque tous les atomes sont inclus dans la description (Tab. 11.3), à  $-0.11 \text{ cm}^{-1}$  pour le modèle (i) et  $-1.76 \text{ cm}^{-1}$  pour le modèle (ii) (Tab. 11.6).

Ces résultats suggèrent que l'ion yttrium(III) et les ligands  $\text{hfac}^-$  jouent un rôle dans l'interaction d'échange entre les deux ligands NIT. La différence entre les modèles (i) et (ii) peut s'expliquer par un effet plus important de l'ion yttrium(III) que des ligands  $\text{hfac}^-$ , sans pour autant être vraiment significatif.

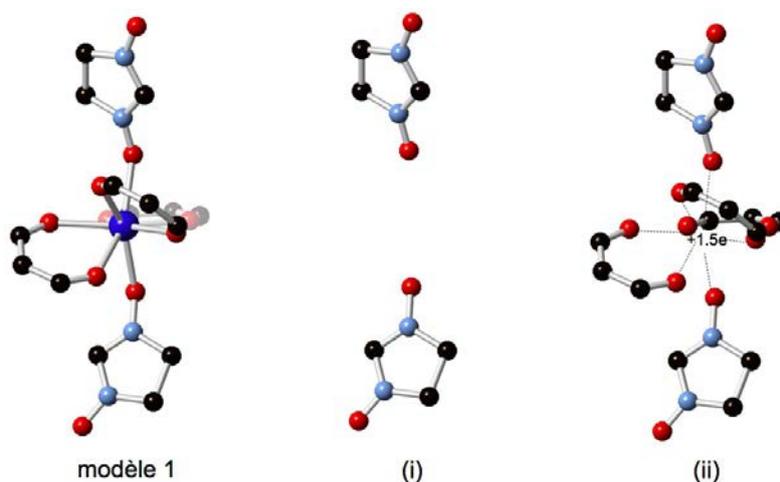


FIGURE 11.13 – Représentation de la structure chimique associée aux modèles 1, (i) et (ii).

Afin de déterminer plus précisément quelles orbitales sont impliquées dans le mécanisme de cou-

plage, on réalise une série de calculs avec des orbitales localisées.<sup>c</sup>

Tableau 11.6 – Valeurs obtenues pour la constante de couplage  $J_{rad-rad}$  à travers l'yttrium (en  $\text{cm}^{-1}$ ) au niveau DDCI avec un CAS(2,2) en prenant pour référence les orbitales moyennées de l'état singulet mélangé 70/30 (i) en éliminant la partie  $\text{Y}(\text{hfac})_3$  du modèle structural, (ii) en conservant les ligands  $\text{hfac}^-$  mais en remplaçant l'ion yttrium(III) par sa charge ponctuelle Lprop (i.e.  $+1.5e$ ).

	modèle (i)	modèle (ii)
CASCI	+0.09	-0.39
CAS+S	-0.05	-0.93
DDC2	-0.10	-1.79
DDCI	-0.11	-1.76

Dans un premier temps, en tenant compte de toutes les orbitales, la valeur de  $J$  passe de  $-8.76 \text{ cm}^{-1}$  (pour la base d'orbitales délocalisées) à  $-7.19 \text{ cm}^{-1}$  (pour la base d'orbitales localisées) (Tab. 11.7). Cette diminution est très probablement une conséquence de la troncature des excitations.

Dans un second temps, on élimine les orbitales occupées et virtuelles localisées sur le ligand  $\text{hfac}^-$  central (Fig. 11.14). La valeur de  $J$  passe alors de  $-7.19 \text{ cm}^{-1}$  à  $-5.20 \text{ cm}^{-1}$  (Tab. 11.7). Si, en plus, les orbitales occupées et virtuelles des deux autres ligands  $\text{hfac}^-$  sont également éliminées,  $J$  passe alors à  $-4.95 \text{ cm}^{-1}$  (Tab. 11.7). Cette diminution de la norme de  $J$  d'environ  $2 \text{ cm}^{-1}$  indique un effet important des ligands  $\text{hfac}^-$ , et en particulier, du ligand  $\text{hfac}^-$  central.

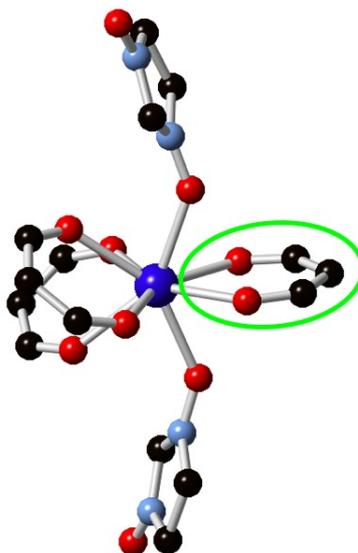


FIGURE 11.14 – Représentation de la structure chimique associée au modèle 1, avec le ligand  $\text{hfac}^-$  central encerclé en vert.

c. Ces calculs sont réalisés au niveau DDCI à partir des orbitales de l'état singulet moyenné 70/30 pour un CAS(2,2). Dans ces calculs, les excitations qui ne jouent pas un rôle déterminant dans l'interaction de couplage radical-radical à travers l'yttrium sont éliminées avec la procédure EXSCI [21]. Cette dernière fait intervenir une valeur seuil pour la troncature des excitations. Le modèle structural reste le même que précédemment, i.e. le modèle 1 de la figure (11.13).

Dans un troisième temps, on élimine les orbitales occupées et virtuelles localisées de l'ion yttrium(III). Sans ces orbitales, la valeur de  $J$  passe de  $-7.19 \text{ cm}^{-1}$  à  $-6.40 \text{ cm}^{-1}$ . Ceci suggère un effet de l'ion yttrium(III) également, mais moins important que pour les ligands  $\text{hfac}^-$  (Tab. 11.7). D'ailleurs, le fait que la valeur de  $J$  tombe de  $-4.95 \text{ cm}^{-1}$  à  $-3.96 \text{ cm}^{-1}$  lorsque les orbitales de l'ion yttrium(III) et des ligands  $\text{hfac}^-$  sont éliminées confirme que l'ion yttrium(III) n'est pas simple spectateur (Tab. 11.7).

Tableau 11.7 – Valeurs des constantes de couplage  $J_{rad-rad}$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) obtenues en éliminant alternativement, les orbitales localisées sur les ligands  $\text{hfac}^-$ , l'ion yttrium(III) et les ligands NIT.

Type d'orbitales	valeur de $J_{rad-rad}$
orbitales délocalisées	-8.76
orbitales localisées	-7.19
élimination des orbitales du ligand $\text{hfac}^-$ central	-5.20
élimination des orbitales de tous les ligand $\text{hfac}^-$	-4.95
élimination des orbitales de l'ion yttrium(III)	-6.40
élimination des orbitales de l'ion yttrium(III) et de tous les ligand $\text{hfac}^-$	-3.96
orbitales des ligands NIT de l'espace actif uniquement	-2.70

Enfin, on élimine toutes les orbitales des ligands  $\text{hfac}^-$ , ainsi que les orbitales doublement occupées et vacantes des ligands NIT, ne laissant que les orbitales de l'espace actif libres sur chacun des ligands NIT. La valeur de  $J$  ainsi obtenue vaut  $-2.70 \text{ cm}^{-1}$  (Tab. 11.7). Comparée aux valeurs de  $J$  de  $-4.95 \text{ cm}^{-1}$  et  $-3.96 \text{ cm}^{-1}$  obtenues précédemment, ceci suggère que les excitations  $1h1p$  centrées sur les ligands NIT jouent un rôle plus important que les excitations impliquant l'ion yttrium(III). En effet, en éliminant les orbitales doublement occupées et vacantes des ligands NIT, ce sont surtout les excitations de type  $1h1p$  de chaque ligand NIT que l'on élimine. Pour chaque NIT, ces excitations correspondent plus précisément à l'envoi d'un électron d'une orbitale  $\pi$  occupée vers une orbitale vacante.

Ces résultats semblent indiquer que l'interaction de couplage entre les deux ligands NIT passe principalement par un mécanisme de transfert de charge des ligands NIT vers les ligands  $\text{hfac}^-$ , et plus spécifiquement vers le ligand  $\text{hfac}^-$  central (Fig. 11.14). Les orbitales  $\pi$  de ce dernier sont en effet disposées de façon plus favorable pour un recouvrement avec les orbitales  $\pi$  des ligands NIT (Fig. 11.14). Ce transfert de charge peut être vu comme un mécanisme de type LMCT (*ligand-to-metal charge transfer*) dans un système classique, avec deux atomes métalliques et un ligand pontant.

En plus de ce mécanisme LMCT, un autre mécanisme est également opérationnel, par l'intermédiaire des excitations de type  $1h1p$  centrées sur les ligands NIT. Par l'envoi d'un électron d'une couche  $\pi$  occupée vers une couche  $\pi^*$  virtuelle, ces excitations permettent en fait la relaxation des formes ioniques ligand NIT, induite par le transfert de charge. L'existence d'un tel mécanisme de relaxation est confirmé par l'analyse *class-partitioned DDCI* (Tab. 11.8) [3]. En effet, la valeur de  $J$  obtenue pour le calcul CAS+ $1h1p$  recouvre presque entièrement la valeur obtenue au niveau DDC2, suggérant que l'ensemble des mécanismes responsables du couplage sont déjà inclus dans la descrip-

tion au niveau CAS+1*h1p*. En d'autres termes, les excitations 1*h1p* jouent un rôle clé dans le couplage entre les radicaux NIT.

Tableau 11.8 – Valeurs des constantes de couplage  $J_{rad-rad}$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) obtenues dans l'analyse *class-partitioned DDCI*, avec et sans les ligands  $\text{hfac}^-$ .

	avec $\text{hfac}^-$	sans $\text{hfac}^-$
CAS	-1.8	-1.8
CAS+1 <i>h</i>	-2.5	+3.6
CAS+1 <i>p</i>	-0.7	+10.7
CAS+1 <i>h1p</i>	-5.6	-0.7
CAS+S	-3.8	+10.3
DDC2	-5.3	+9.1
DDCI	-8.8	+5.9

Enfin, l'analyse *class-partitioned DDCI* après élimination des orbitales des ligands  $\text{hfac}^-$  (Tab. 11.8), montre à la fois le rôle clé des ligands  $\text{hfac}^-$ , puisque sans eux le couplage est ferromagnétique et non pas antiferromagnétique, mais également le rôle clé des excitations de type 1*h1p*, puisque ce sont les seules pour lesquelles le couplage n'est pas donné ferromagnétique par le calcul.

### 11.3.2 L'interaction radical-radical à travers l'espace

Dans le cas de l'interaction d'échange à travers l'espace, du fait de l'absence de pont entre les deux ligands NIT, on se retrouve dans une situation beaucoup plus simple, qu'il est possible de décrire avec un modèle à 2 centres magnétiques et 2 électrons (voir chapitre 9). Dans ce cas, la valeur de  $J$  est définie telle que :

$$J = 2K_{ab} - \frac{4t_{ab}^2}{U} \quad (11.3)$$

avec  $2K_{ab}$ , la contribution ferromagnétique associée au mécanisme d'échange direct et  $-\frac{4t_{ab}^2}{U}$ , la contribution antiferromagnétique associée au mécanisme d'échange cinétique.

Pour le chemin 1 (Fig. 11.10), la valeur de  $J_{rad-rad}$  obtenue au meilleur niveau de calcul étant antiferromagnétique ( $-3.63 \text{ cm}^{-1}$ ), le mécanisme d'échange cinétique prédomine. Ce mécanisme est d'ailleurs confirmé par l'effondrement de la norme de  $J$  lorsque la distance entre les ligands NIT augmente. En effet, plus cette distance est importante (chemins 2 et 3) plus la probabilité qu'un électron *saute* entre les deux sites ( $t_{ab}$ ) est faible.

Pour le chemin 2 (Fig. 11.10), on constate par ailleurs que l'interaction de  $\pi$ -*stacking* à l'origine de l'empilement cristallin, ne joue aucun rôle dans le couplage magnétique des deux ligands NIT.

## 11.4 Corrélations magnéto-structurales dans la série $Y(\text{hfac})_3(\text{NIT-R})_2$ avec $R=\text{Me, Et et Ph}$

Les complexes de la série  $Y(\text{hfac})_3(\text{NIT-R})_2$ , avec R correspondant aux groupements -PhOMe (*non publié*), -PhOEt (*non publié*) et PhOPh [1], possèdent une structure moléculaire très proche les uns des autres comme peuvent en attester les distances interatomiques et les angles caractéristiques de ces structures (Tab. 11.9).

Tableau 11.9 – Distances interatomiques et angles caractéristiques pour la série de complexes  $Y(\text{hfac})_3(\text{NIT-R})_2$ , telles qu'elles sont données sur la figure (11.15).

Groupement -R				
PhO-	Me	Me	Et (Dy)*	Ph (Dy)*
Forme				
rouge/bleue	rouge	bleue	bleue	bleue
Distances caractéristiques (Å)				
d(Y-O)	2.293-2.305	2.302-2.307	2.315-2.351	2.330-2.334
d(N-O) <sub>1</sub>	1.305-1.317	1.307-1.313	1.296-1.314	1.293-1.304
d(N-O) <sub>2</sub>	1.268-1.272	1.278-1.280	1.258-1.275	1.271-1.259
d(O-O)	4.275	4.292	4.364	4.365
Angles caractéristiques (°)				
$\widehat{O-Y-O}$	136.77	137.26	138.54	138.77
$\widehat{Y-O-N}$	136.39-136.87	138.71-141.13	136.22-133.90	141.05-141.45
$\widehat{NIT-NIT}$	133.31	138.1	120.28	141.01

\* Pour les complexes PhOEt et PhOPh, seule la structure du dérivé dysprosium a été résolue, mais le dérivé yttrium lui est isostructurale.

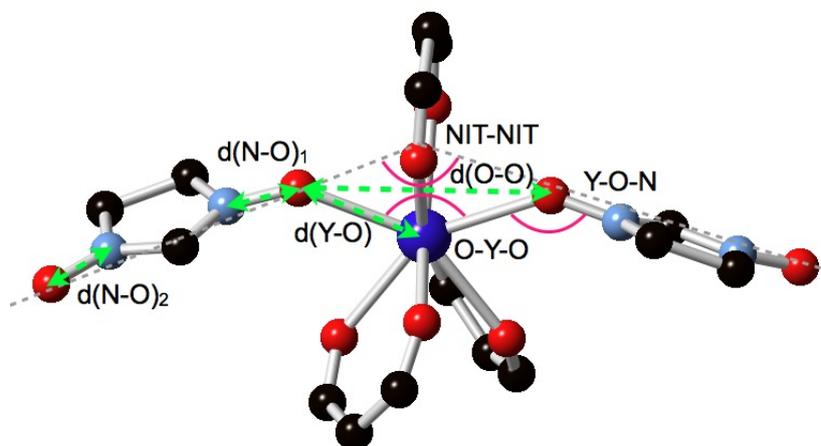


FIGURE 11.15 – Représentation schématique des paramètres structuraux résumés dans le tableau (11.9) pour la série de complexes  $Y(\text{hfac})_3(\text{NIT-R})_2$ .

En terme d'arrangement cristallographique, chaque complexe existe sous deux formes : la forme dite *rouge*, qui correspond au groupe d'espace  $P2_1/c$  (ici présentée uniquement pour le dérivé PhOMe, car thermodynamiquement non stable pour les dérivés PhOEt et PhOPh), et la forme dite *bleue*, qui correspond aux groupes d'espace  $P2_1/n$  pour les dérivés PhOMe et PhOPh, et  $P\bar{1}$  pour le dérivé PhOEt.

Pour chacun de ces complexes, il existe une interaction d'échange radical-radical à travers l'yttrium (Tab. 11.10), mais également plusieurs chemins d'interaction à travers l'espace possibles (Tab. 11.10 et Fig. 11.16). Parmi ces derniers, seuls ceux pour lesquelles la distance entre les atomes d'oxygène des deux ligands NIT concernés est inférieure ou égale à  $5\text{\AA}$  sont considérés explicitement (Fig. 11.16). Concernant l'interaction d'échange à travers l'yttrium, on constate que les valeurs obtenues au niveau DDCI pour les orbitales moyennées 70/30 de l'état singulet avec un CAS(2,2) suivent deux tendances : soit elles convergent aux alentours de  $-8.5\text{ cm}^{-1}$ , soit elles convergent autour de  $-10.2\text{ cm}^{-1}$  (Tab. 11.11).

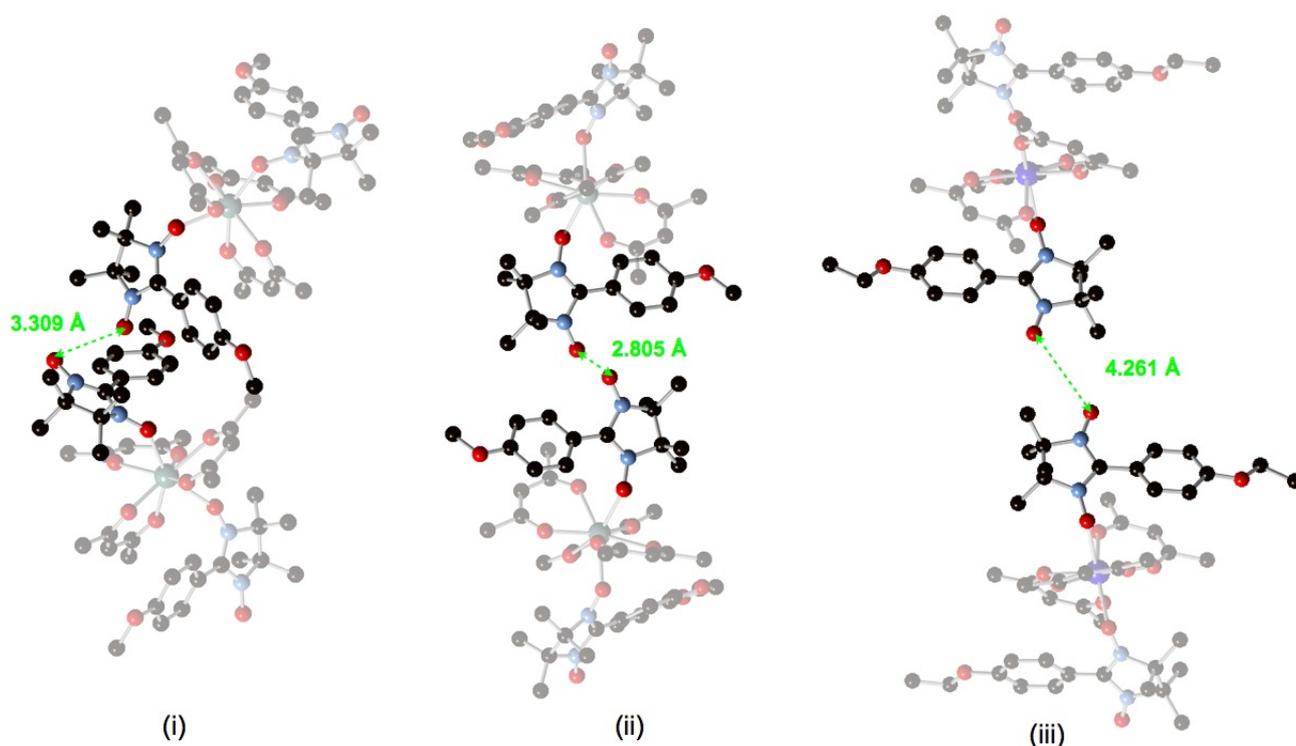


FIGURE 11.16 – Représentation des structures chimiques associées aux chemins de couplage radical-radical à travers l'espace pour (i) le complexe  $Y(\text{hfac})_3(\text{NITPhOMe})_2$  rouge, (ii) le complexe  $Y(\text{hfac})_3(\text{NITPhOMe})_2$  bleu et (iii) le complexe  $Y(\text{hfac})_3(\text{NITPhOEt})_2$  bleu.

Cette tendance suit l'évolution de l'angle entre les deux ligands NIT (Fig. 11.15). En effet, pour les complexes PhOEt et PhOMe rouge qui possèdent un angle NIT-NIT compris entre  $120^\circ$  et  $130^\circ$ , la valeur de  $J$  est plus antiferromagnétique que pour les complexes PhOPh et PhOMe bleu, qui possèdent un angle NIT-NIT autour de  $140^\circ$ . Ceci est certainement lié au fait que lorsque cet angle NIT-NIT se situe autour de  $120^\circ$  ou  $130^\circ$ , les ligands NIT sont quasiment parfaitement parallèles à deux des trois ligands  $\text{hfac}^-$ . Le recouvrement des orbitales  $\pi$  de ces ligands est donc plus efficace. Comme les orbitales des ligands  $\text{hfac}^-$  sont impliquées dans le mécanisme d'échange, l'interaction ne peut être que plus antiferromagnétique.

Tableau 11.10 – Valeurs obtenues pour la constante de couplage  $J_{rad-rad}$  à travers l'espace (en  $\text{cm}^{-1}$ ) au niveau DDCI avec un CAS(2,2) en prenant pour référence les orbitales moyennées de l'état singulet mélangé 70/30 pour les différents complexes de la série  $\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NIT-R})_2$ .

	CASCI	CAS+S	DDC2	DDCI	$J_{exp}^*$
PhOMe (rouge)	+31.5	+10.3	+7.8	+19.6	FM
PhOMe (bleu)	-95.2	-115.5	-190.3	-178.0	-144
PhOEt (bleu)	+0.28	-0.32	-0.74	-0.55	AFM
PhOPh (bleu)	-1.04	-2.19	-3.57	-3.63	AFM

\* Valeurs non publiées. Mesures réalisées par le Dr. Kevin Bernot.

Tout comme pour le complexe  $\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})_2$  (Tab. 11.3) les valeurs obtenues au niveau DDCI pour l'interaction d'échange radical-radical à travers l'yttrium (Tab. 11.11) sont toutes sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales, i.e. déterminées par simulation des données magnétiques. Ceci est très certainement lié au fait que le modèle qui a servi à ces simulations, i.e. Bleaney-Bowers, n'est pas forcément le plus représentatif de la physique du système. En effet, pour chaque système, un chemin d'échange à travers l'espace est mis en évidence par le calcul (Tab. 11.10) suggérant un comportement magnétique plus complexe que celui sous-jacent au modèle de Bleaney-Bowers. Dans le cas du complexe  $\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOMe})_2$  rouge un comportement de chaîne analogue à celui du complexe  $\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})_2$  est le plus probable. Par contre, pour les complexes  $\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOMe})_2$  bleu et  $\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOEt})_2$ , l'interaction d'échange à travers l'espace ne couple que deux unités moléculaires entre elles, formant ainsi des dimères plutôt que des chaînes.

Tableau 11.11 – Valeurs obtenues pour la constante de couplage  $J_{rad-rad}$  à travers l'yttrium (en  $\text{cm}^{-1}$ ) au niveau DDCI avec un CAS(2,2) en prenant pour référence les orbitales moyennées de l'état singulet mélangé 70/30 pour les différents complexes de la série  $\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NIT-R})_2$ .

	CASCI	CAS+S	DDC2	DDCI	$J_{exp}^*$
PhOMe (rouge)	-1.72	-4.25	-6.18	-10.25	-14.9 / -18.5
PhOMe (bleu)	-1.42	-3.53	-5.06	-8.54	-24
PhOEt (bleu)	-1.67	-4.24	-6.26	-10.22	-17.4/-16.5
PhOPh (bleu)	-1.78	-3.76	-5.25	-8.73	-15.6

\* Valeurs non publiées. Mesures réalisées par le Dr. Kevin Bernot.

Egalement, pour les complexes de la série *bleue* (PhOMe, PhOEt et PhOPh voir Tab. 11.11), c'est-à-dire les complexes pour lesquels les ligands NIT impliqués dans l'échange à travers l'espace sont quasiment parallèles (Fig. 11.16), il apparaît que lorsque la distance NIT-NIT diminue (PhOMe < PhOPh < PhOEt), la valeur de  $J$  devient de plus en plus antiferromagnétique. Une valeur de  $-178 \text{ cm}^{-1}$  est d'ailleurs obtenues au niveau DDCI lorsque la distance entre les deux groupements NIT est de  $2.805 \text{ \AA}$  (PhOMe bleu). Cette valeur est en accord avec la valeur fortement antiferromagnétique

obtenue pour le dérivé PhOMe *bleu* (Fig. 11.17).

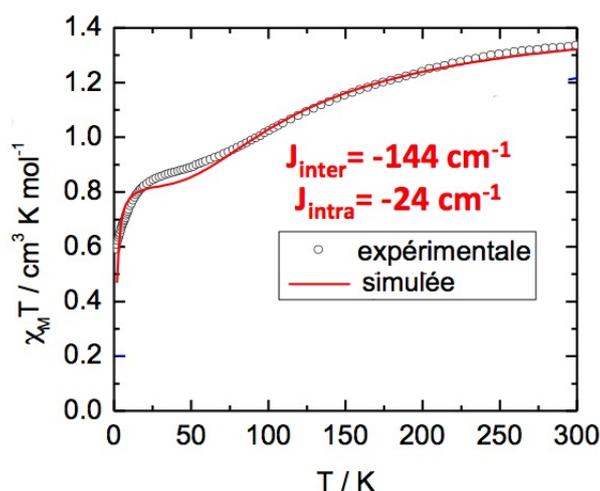


FIGURE 11.17 – Représentation des courbes de susceptibilité magnétique expérimentale (ronds noirs) et simulée (ligne rouge) pour les valeurs de  $J$  indiquées sur la figure pour le complexe PhOMe *bleu*.  $J_{intra}$  correspond à la constante de couplage à travers l’yttrium, et  $J_{inter}$ , à la constante de couplage à travers l’espace.

Cette observation est également confirmée par l’étude de systèmes modèles de radicaux NIT tête-bêche (configuration des ligands NIT pour les modèles (ii) et (iii) sur la figure (11.16)) dans le même plan et pour lesquels des distances NIT-NIT intermédiaires sont considérées en partant du modèle (ii) : 3.067 Å, 3.597 Å, 4.298 Å et 5.100 Å (Tab. 11.12).

Tableau 11.12 – Valeurs obtenues pour la constante de couplage  $J_{rad-rad}$  à travers l’espace (en  $\text{cm}^{-1}$ ) au niveau DDCI avec un CAS(2,2) en prenant pour référence les orbitales moyennées de l’état singulet mélangé 70/30 pour différentes distances entre des ligands NIT positionnés tête-bêche dans un même plan (modèle (ii) sur la figure (11.16)).

distance	2.805Å	3.067Å	3.597Å	4.298Å	5.100Å
CASCI	-95.2	+38.4	+13.3	+3.2	+0.7
CAS+S	-115.5	-21.7	+0.0	+0.5	+0.1
DDC2	-190.3	-49.3	-4.4	-0.2	+0.0
DDCI	-178.0	-34.9	-1.5	+0.5	+0.2

Ceci apporte une preuve supplémentaire, s’il en faut, que le mécanisme de couplage à travers l’espace est bien un mécanisme de type échange cinétique, puisqu’en augmentant la distance entre les ligands NIT, l’interaction d’échange devient moins intense. Enfin, on constate que le signe de l’interaction d’échange radical-radical à travers l’espace est fortement corrélé à la disposition relative des ligands NIT concernés (Tab. 11.10). En effet, pour les complexes  $\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOMe})_2$  rouge et  $\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})_2$ , la distance entre les deux groupements NIT est du même ordre de grandeur, alors que l’angle entre ces derniers diffère de près de  $90^\circ$  (Fig. 11.16). Pour un angle proche de  $0^\circ$  (i.e.

$\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})_2$ , l'interaction d'échange a tendance à être plutôt antiferromagnétique alors que pour un angle proche de  $90^\circ$  (i.e.  $\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOMe})_2$  rouge), elle a tendance à être plutôt ferromagnétique (Tab. 11.10).

## 11.5 Conclusion

Cette étude nous a permis, d'une part, de mettre en place une procédure robuste et efficace permettant de calculer les constantes de couplage associées aux interactions radical-radical dans des complexes de type NIT-Y-NIT, par l'intermédiaire d'un calcul DDCI prenant comme orbitales de référence les orbitales moyennées de l'état singulet, obtenues avec l'espace actif minimal. Les valeurs de  $J$  obtenues avec cette approche sont correctes d'un point de vue qualitatif (i.e. signe et ordre de grandeur) mais peuvent l'être également d'un point de vue quantitatif, dans la limite de l'utilisation d'un modèle adéquat. En effet, dans cette étude nous avons pu mettre en évidence l'existence d'interactions inter-moléculaires, non prises en compte dans les premières études sur ces complexes [1], finalement indispensables pour fournir une image complète du comportement magnétique de ces complexes. De ce point de vue, cette étude montre bien la complémentarité entre théorie et expérience, puisque sans l'appui de la théorie, l'utilisation de modèles trop simples ou trop restrictifs par peur de la sur-paramétrisation peut conduire à une interprétation erronée du comportement magnétique.

Enfin, cette étude nous a permis de clarifier le mécanisme microscopique responsable de l'interaction d'échange radical-radical à travers l'yttrium dans les systèmes de type  $\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NIT-R})_3$ , avec notamment le rôle actif des ligands  $\text{hfac}^-$ , jusqu'alors relégués au rang de spectateurs.

## Bibliographie

- [1] Bernot, K. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 5573.
- [2] Ben Amor, N. and Maynaud, D., *Chem. Phys. Lett.* **286** (1998) 211.
- [3] Calzado, C. J., Angeli, C., de Graaf, C., and Caballol, R., *Theor. Chem. Acc.* **128** (2011) 505.
- [4] Aquilante, F. et al., *J. Comput. Chem.* **31** (2010) 224.
- [5] Kahn, O., *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, 1993.
- [6] Novoa, J. J., Deumal, M., and Jornet-Somoza, J., *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3182.
- [7] Angeli, C., Calzado, C. J., de Graaf, C., and Caballol, R., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 14617.
- [8] Queralt, N. et al., *J. Comput. Chem.* **29** (2007) 994.
- [9] Angeli, C., Cimiraglia, R., Evangelisti, S., Leininger, T., and Malrieu, J.-P., *J. Chem. Phys.* **114** (2001) 10252.
- [10] Angeli, C., Cimiraglia, R., and Malrieu, J.-P., *Chem. Phys. Lett.* **350** (2001) 297.
- [11] Angeli, C., Cimiraglia, R., and Malrieu, J.-P., *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 9138.
- [12] Angeli, C., Pastore, M., and Cimiraglia, R., *Theor. Chem. Acc.* **117** (2007) 743.
- [13] Spivak, M., Angeli, C., Calzado, C. J., and de Graaf, C., *J. Comput. Chem.* **35** (2014) 1665.
- [14] Angeli, C. and Calzado, C. J., *J. Chem. Phys.* **137** (2012) 034104.
- [15] Calzado, C. J., Malrieu, J.-P., Cabrero, J., and Caballol, R., *J. Chem. Phys. A* **104** (2000) 11636.
- [16] Zheludev, A. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 2019.
- [17] Ressouche, E., Boucherie, X., Gillon, B., Rey, P., and Schweizer, J., *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 3610.
- [18] Garcia, V. M., Castell, O., Caballol, R., and Malrieu, J.-P., *Chem. Phys. Lett.* **238** (1995) 222.
- [19] Benelli, C., Caneschi, A., Gatteschi, D., and Sessoli, R., *Inorg. Chem.* **32** (1993) 4797.
- [20] Gagliardi, L., Lindh, R., and Karlström, G., *J. Chem. Phys.* **121** (2004) 4494.
- [21] Bories, B., Maynaud, D., and Bonnet, M.-L., *J. Comput. Chem.* **28** (2007) 632.





# Chapitre 12

## Etude *ab initio* des interactions d'échange dans la série de complexes $\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{NITR})_2$ avec Ln, un ion lanthanide trivalent, et R=PhOMe, PhOEt et PhOPh

### Sommaire

---

<b>12.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>299</b>
<b>12.2</b>	<b>L'interaction radical-radical en présence d'un ion lanthanide trivalent paramagnétique : quid de la transférabilité de l'ion yttrium(III)</b>	<b>299</b>
<b>12.3</b>	<b>L'échange magnétique dans les dérivés gadolinium(III)</b>	<b>302</b>
12.3.1	Le choix de l'hamiltonien modèle [9, 10]	302
12.3.2	Quelques résultats préliminaires	304
<b>12.4</b>	<b>L'échange magnétique dans les dérivés lanthanide trivalents autres que gadolinium(III)</b>	<b>306</b>
12.4.1	Identification des difficultés apportées par les ions lanthanide trivalents dans la description des interactions d'échange magnétique	306
12.4.2	Un prototype d'approche <i>ab initio</i>	307
12.4.3	Quelques mots sur le cas de l'ion europium(III)	309
<b>12.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>309</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>311</b>

---



## 12.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, pour les dérivés yttrium(III)<sup>a</sup> de la série de complexes  $RE(hfac)_3(NITR)_2$ , où  $RE$  est une terre rare et  $R$ , un groupement aromatique de type PhOMe, PhOEt ou PhOPh, nous avons été capable d'isoler et d'étudier les interactions d'échange de type radical-radical. Dans la continuité de ce travail, on cherche maintenant à étudier les interactions terre rare-radical dans la même série de complexes, lorsque la terre rare est paramagnétique et non plus diamagnétique.

Je tiens ici à avertir le lecteur qu'en raison des difficultés rencontrées, aucun résultat numérique ni aucun protocole d'étude ne sont présentés ici. Ce chapitre n'a au final que la prétention de faire un état des lieux des problèmes fondamentaux, aussi bien en terme de modèle que d'approche, auxquels j'ai été confrontée.

## 12.2 L'interaction radical-radical en présence d'un ion lanthanide trivalent paramagnétique : quid de la transférabilité de l'ion yttrium(III)

Dans le cas d'un complexe contenant à la fois un ion lanthanide trivalent paramagnétique et des ligands radicalaires, tel que c'est le cas dans la série de complexes  $RE(hfac)_3(NITR)_2$ , il n'est pas possible, au niveau macroscopique, de dissocier les interactions de type radical-radical des interactions de type lanthanide-radical. En effet, comme ces interactions sont du même ordre de grandeur, elles affectent les mêmes niveaux du spectre énergétique du complexe. De plus, du fait de la présence d'un ion lanthanide trivalent, les hamiltoniens modèles utilisables pour simuler le comportement magnétique de tels complexes sont généralement très compliqués ; d'une part, à cause du couplage spin-orbite et du champ cristallin qui affectent la spectroscopie de ion lanthanide, mais également à cause des contributions anisotrope et antisymétrique qui peuvent désormais être présentes (du fait de l'anisotropie intrinsèque des ions lanthanide trivalents).

Toutefois, si le dérivé yttrium(III) de la série de complexes étudiée existe, du fait que la structure électronique de l'ion yttrium(III) est très proche de celle des ions lanthanide trivalents (voir chapitre 1) et dans l'hypothèse où cet ion n'est finalement qu'un simple spectateur dans l'interaction radical-radical,<sup>b</sup> il devient *a priori* possible d'étudier séparément les interactions radical-radical et les interactions lanthanide-radical [1]. Pour ce faire (Fig. 12.1), on se sert d'abord du dérivé yttrium(III) pour déterminer les constantes de couplage associées aux interactions de type radical-radical, en utilisant par exemple un hamiltonien modèle de type HDVV. Ces constantes sont ensuite injectées dans l'hamiltonien modèle choisi pour décrire le comportement magnétique des dérivés lanthanide paramagnétiques. Cet hamiltonien fait notamment intervenir des constantes de couplage pour les interactions lanthanide-radical. Dans cette approche de substitution/injection, il est finalement possible de déterminer les constantes de couplage associées aux différentes interactions du système, tout en limitant le nombre de paramètres laissés libres lors de la simulation des données expérimentales [1]. A ce jour,

a. Comme l'ion yttrium(III) est diamagnétique, il n'y a pas d'interaction yttrium-radical.

b. C'est-à-dire, dans l'hypothèse où aucune des orbitales de l'ion yttrium(III) n'est impliquée dans les mécanismes microscopiques responsable du couplage.

elle n'a été utilisée que de rares fois par la communauté des expérimentateurs [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. Dans le cas où l'hamiltonien modèle ne distingue pas les contributions isotrope, anisotrope et antisymétrique des interactions lanthanide-radical, les constantes associées sont dites *effectives*.

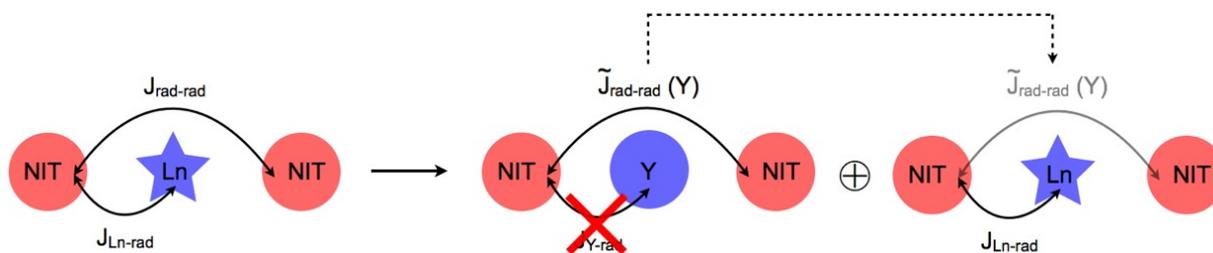


FIGURE 12.1 – Représentation schématique de l'approche utilisée expérimentalement pour déterminer l'interaction d'échange lanthanide-radical sur la base des informations connues sur l'interaction d'échange radical-radical dans le dérivé yttrium(III). L'utilisation d'une étoile pour l'ion lanthanide trivalent symbolise son anisotropie intrinsèque, alors que les ronds pour les radicaux et l'ion yttrium(III), symbolisent leur caractère isotrope. Le tilde de l'interaction radical-radical pour le dérivé yttrium(III) symbolise l'approximation : *stricto sensu* les interactions radical-radical dans les dérivés yttrium(III) et lanthanide trivalents ne sont pas identiques.

### Mais qu'en est-il vraiment de cette approche de substitution/injection ?

Même si l'ion yttrium(III) n'interagit pas directement avec les radicaux NIT qui l'entourent, il peut par contre être impliqué, via ses orbitales, dans les mécanismes microscopiques à l'origine du couplage. En particulier, des orbitales vacantes de l'ion peuvent servir de pont (voir chapitres 9 et 11) dans le couplage. Malheureusement, dans le cas des complexes à base d'ions lanthanide trivalents, rien n'indique que les mêmes mécanismes microscopiques soient opérationnels ou que les mêmes orbitales soient impliquées. Au final, il n'est donc pas possible, rigoureusement parlant, d'utiliser les mêmes constantes de couplage pour décrire les interactions radical-radical dans les complexes d'yttrium(III) et dans les complexes de lanthanide.

Pour appuyer cette affirmation, on peut notamment citer les cas des dérivés yttrium(III) et lanthane(III) du complexe  $RE(NO_3)(NITTrz)_2$ , qui sont pourtant deux terres rares diamagnétiques ne possédant aucun électron dans leur couche 4f, des constantes de couplage radical-radical bien différentes sont obtenues avec un même hamiltonien modèle. Ces constantes passent en fait du simple au double ( $-3.1 \text{ cm}^{-1}$  et  $-6.8 \text{ cm}^{-1}$  respectivement) [5]. Sachant que la différence entre ces deux ions vient uniquement de la nature et de l'énergie de leur orbitale HOMO, l'approche de substitution/injection des constantes d'échange semble effectivement sujette à caution.

D'autre part, il faut également garder à l'esprit que les ions lanthanide trivalents possèdent une densité de spin non nulle, pouvant varier de façon importante avec le nombre d'électrons 4f. Sous forme de complexe, même si elle est fortement contractée sur le noyau atomique, cette densité de spin 4f peut potentiellement venir perturber la forme de la densité de spin sur les radicaux, et donc affecter l'interaction de couplage radical-radical. Dans le chapitre précédent, nous avons d'ailleurs clairement mis en évidence que la densité de spin sur les radicaux est un facteur déterminant pour l'intensité du couplage magnétique. A l'heure actuelle, en raison des difficultés de mise en œuvre, il

n'existe aucune carte de densité de spin expérimentale pour des complexes radicalaires à base d'ions lanthanide trivalents, qui permettrait de confirmer ou de contredire cette hypothèse.

L'anisotropie intrinsèque des ions lanthanide trivalents est encore une autre source possible de perturbation pour l'interaction d'échange radical-radical (Fig. 12.2). Cette anisotropie intrinsèque provient notamment du couplage spin-orbite, et conduit, sous l'effet du champ cristallin, à une anisotropie magnétique du complexe. Du fait de la position centrale de l'ion lanthanide trivalent entre les deux radicaux NIT dans le cas des complexes de type  $\text{RE}(\text{hfac})_3(\text{NITR})_2$ , l'anisotropie intrinsèque des ions lanthanide peut elle aussi introduire une part d'anisotropie dans l'interaction de couplage entre les deux radicaux. Malheureusement, il n'existe aucune preuve expérimentale confirmant ou contredisant cette hypothèse.

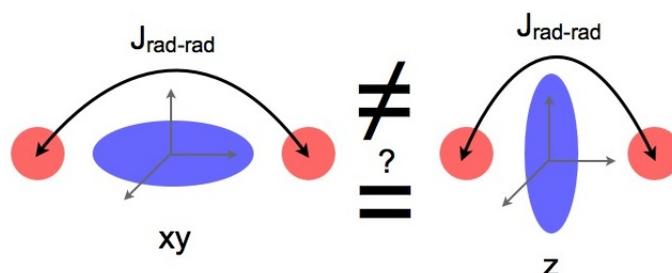


FIGURE 12.2 – Représentation schématique de l'interaction d'échange radical-radical entre deux centres isotropes reliés entre eux par un centre anisotrope, avec une anisotropie planaire (xy) à gauche, et une anisotropie axiale (suivant z) à droite. Les ronds rouges représentent les radicaux, porteurs isotrope et l'ovale bleu, l'ion lanthanide trivalent anisotrope.

Tous les arguments avancés ci-dessus suggèrent la non transférabilité des constantes d'échange pour les interactions radical-radical entre les dérivés yttrium(III) et lanthanide trivalent d'une même série de complexes. *A priori*, il est donc inévitable d'étudier chaque dérivé à part entière afin de pouvoir établir clairement si les électrons 4f de l'ion lanthanide trivalent affectent ou non les interactions radical-radical. Malheureusement, à cause de la complexité du couplage lanthanide-radical également présent, une telle étude est loin d'être triviale et représente actuellement un véritable défi.

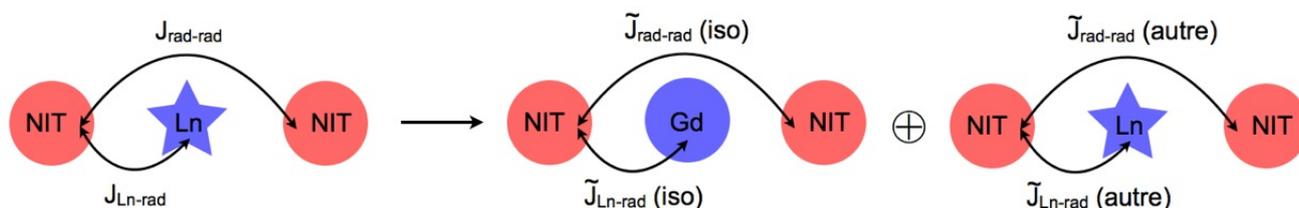


FIGURE 12.3 – Représentation schématique de l'approche suggérée pour déterminer les interactions d'échange lanthanide-radical et radical-radical dans les complexes radicalaires de lanthanide trivalents sur la base des informations fournies par le dérivé gadolinium(III). L'utilisation d'une étoile pour l'ion lanthanide trivalent symbolise son anisotropie intrinsèque. Les ronds utilisés pour les radicaux et l'ion gadolinium(III) symbolisent leur caractère isotrope. Le tilde symbolise l'approximation.  $J(\text{autre})$  correspond aux contributions de l'échange qui ne sont pas isotropes, i.e. anisotropes et/ou antisymétriques.

En faisant cependant l'hypothèse que les ions lanthanide trivalents ont une structure électronique très proche les uns des autres (plus proche les uns des autres que de l'ion yttrium(III)) et que n'importe quelle interaction de couplage peut être *décomposée* en une contribution purement isotrope et une ou plusieurs contributions *autres* (i.e. anisotropes et/ou antisymétrique), il est possible d'aborder le problème de l'échange dans les complexes de type  $\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{NITR})_2$  (avec des interactions lanthanide-radical et radical-radical) par un schéma en deux étapes (Fig. 12.3).

Premièrement, un jeu de constantes de couplage pour l'échange isotrope est déterminé pour le dérivé gadolinium(III). Du fait du caractère isotrope de la densité électronique de cet ion, il est possible de considérer que les interactions d'échange présentes dans le système sont purement isotropes, et donc, de les décrire avec un hamiltonien simple de type HDVV. Deuxièmement, ce jeu de constantes est injecté dans un hamiltonien modèle plus complet mais aussi plus complexe qui tient compte d'éventuelles interactions anisotropes et antisymétriques, en plus des interactions isotropes. Un tel hamiltonien est *a priori* indispensable pour décrire correctement les interactions de couplage en présence d'ions lanthanide trivalents autres que le gadolinium(III). Dans ce contexte, le jeu de constantes obtenu pour le dérivé gadolinium(III) sert en quelque sorte d'approximation aux contributions isotropes des interactions d'échange présentes avec les autres ions lanthanide trivalents. Cette approximation n'est valable que dans la limite où la contribution isotrope reste majoritaire, et où les contributions dites *autres* peuvent être vues comme des perturbations. En opérant de la sorte, il est finalement possible de simplifier l'étude des contributions dites *autres*, en diminuant le nombre de paramètres de l'hamiltonien.

L'étude des interactions d'échange dans les dérivés gadolinium(III) est discutée plus en détail dans le paragraphe suivant, suivi du cas plus général des autres dérivés lanthanide trivalents.

## 12.3 L'échange magnétique dans les dérivés gadolinium(III)

### 12.3.1 Le choix de l'hamiltonien modèle [9, 10]

Dans son état fondamental ( $4f^7$ ), l'ion gadolinium(III) est à la fois isotrope, en terme de densité  $4f$ , et de spin pur ( $L = 0$ ). De plus, les premiers niveaux excités de cet ion se situent quant à eux plus de  $30000 \text{ cm}^{-1}$  au-dessus du niveau fondamental. Ils ne sont donc pas affectés par les interactions d'échange présentes dans le système, qui sont en général de l'ordre du nombre d'onde, voire de la dizaine de nombres d'onde. Un hamiltonien de type HDVV peut donc raisonnablement être utilisé pour décrire les interactions d'échange dans un complexe de type  $\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NITR})_2$ , car toutes les interactions en présence, gadolinium-radical et radical-radical (Fig. 12.4), sont *a priori* purement isotropes. Si les deux interactions gadolinium-radical sont symétriques, i.e.  $J_{\text{Gd-rad1}} = J_{\text{Gd-rad2}} = J$ , et en posant  $j = J_{\text{rad-rad}}$ , on obtient pour l'hamiltonien modèle :

$$\hat{H}^{\text{HDVV}} = -2J (\hat{S}_{\text{Gd}} \cdot \hat{S}_{\text{rad1}} + \hat{S}_{\text{Gd}} \cdot \hat{S}_{\text{rad2}}) - 2j \hat{S}_{\text{rad1}} \cdot \hat{S}_{\text{rad2}} \quad (12.1)$$

Dans une base d'orbitales magnétiques localisées (i.e. une orbitale SOMO  $\pi^*$  pour chaque radical NIT et les sept orbitales  $4f$  de l'ion gadolinium(III)), il est possible de définir les états propres de l'hamiltonien  $\hat{H}^{\text{HDVV}}$  (12.1) en utilisant la multiplicité de spin de chacun des centres (i.e.  $\pm 7/2$ ,

$\pm 5/2$ ,  $\pm 3/2$  ou  $\pm 1/2$  pour l'ion gadolinium(III) et  $\pm 1/2$  pour chacun des radicaux) et donc de les écrire sous la forme :

$$|M_S^{Gd}, M_S^{rad_1}, M_S^{rad_2}\rangle \quad (12.2)$$

De cette façon il est également possible de définir la multiplicité de spin totale du système telle que :

$$M_S^{total} = M_S^{Gd} + M_S^{rad_1} + M_S^{rad_2} \quad (12.3)$$

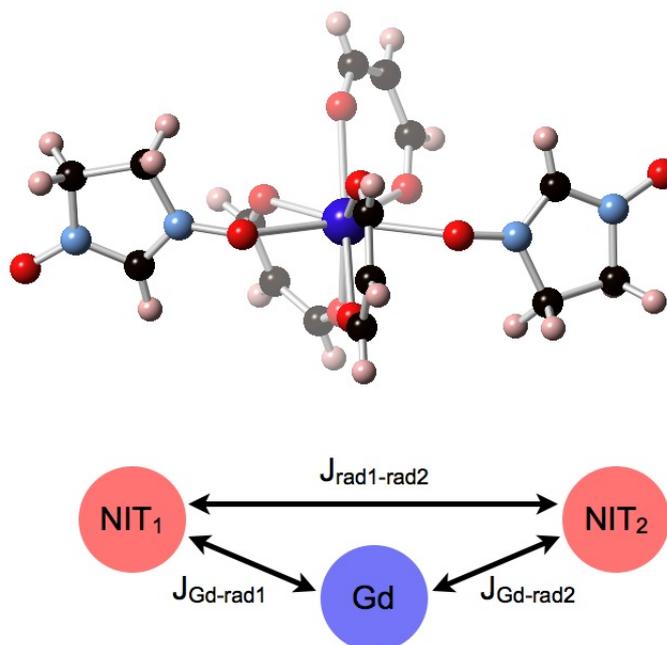


FIGURE 12.4 – Représentation schématique des interactions d'échange dans la série de complexes  $Gd(hfac)_3(NITR)_2$ .

Comme pour l'interaction isotrope de deux spin 1/2 (voir annexe p. 242), il est possible de dériver une formule analytique pour chacune des deux constantes de couplage de l'hamiltonien  $\hat{H}^{HDVV}$  (12.1). En particulier, dans la base des déterminants neutres tels que  $M_S^{total} = 7/2$  (Fig. 12.5), et en prenant comme référence l'énergie du déterminant neutre tel que  $M_S^{total} = 9/2$ ,  $E = 7J + j/2$ , la matrice d'IC s'écrit :

$$\begin{pmatrix} 7J + j & -j & -\sqrt{7}J \\ -j & 7J + j & -\sqrt{7}J \\ -\sqrt{7}J & -\sqrt{7}J & 2J \end{pmatrix} \quad (12.4)$$

La résolution du déterminant

$$\begin{vmatrix} 7J + j - E & -j & -\sqrt{7}J \\ -j & 7J + j - E & -\sqrt{7}J \\ -\sqrt{7}J & -\sqrt{7}J & 2J - E \end{vmatrix} = 0 \quad (12.5)$$

conduit aux valeurs propres :

$$E_{|9/2\rangle} = 0 \quad (12.6)$$

$$E_{|7/2\rangle} = 7J + 2j$$

$$E_{|7/2'\rangle} = 9J$$

et aux vecteurs propres :

$$|9/2\rangle = \frac{1}{3}|7/2, 1/2, -1/2\rangle + \frac{1}{3}|7/2, -1/2, 1/2\rangle + \frac{\sqrt{7}}{3}|5/2, 1/2, 1/2\rangle \quad (12.7)$$

$$|7/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|7/2, 1/2, -1/2\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|7/2, -1/2, 1/2\rangle$$

$$|7/2'\rangle = \frac{\sqrt{7}}{3 \cdot \sqrt{2}}|7/2, 1/2, -1/2\rangle + \frac{\sqrt{7}}{3 \cdot \sqrt{2}}|7/2, -1/2, 1/2\rangle - \frac{\sqrt{2}}{3}|5/2, 1/2, 1/2\rangle$$

Les deux constantes de couplage considérées, gadolinium-radical et radical-radical, respectivement  $J$  et  $j$ , sont finalement déterminées uniquement par les énergies des ces trois états (12.7). Du point de vue calculatoire, il est donc indispensable de reproduire le plus fidèlement possible ces énergies, soit par l'approche CASSCF soit par une approche plus précise, de type DDCI.

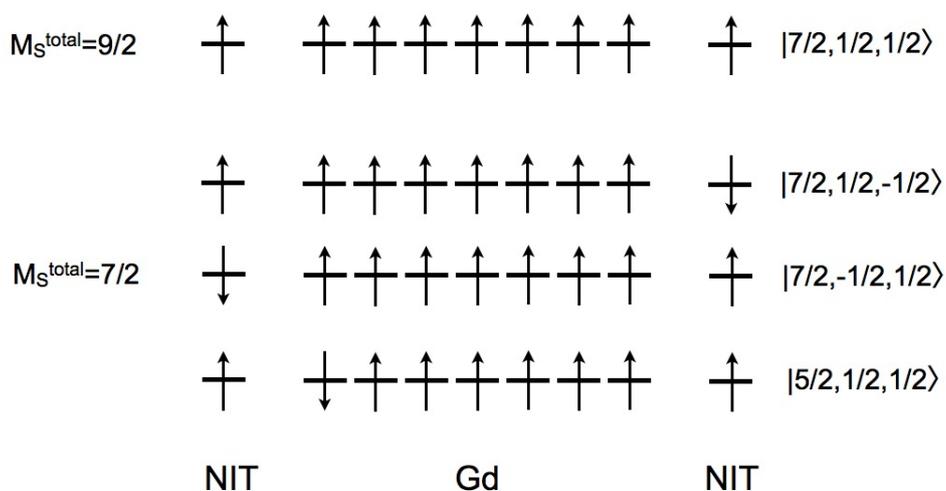


FIGURE 12.5 – Représentation schématique des déterminants neutres tels que  $M_S^{\text{total}} = 9/2$  et  $M_S^{\text{total}} = 7/2$  pour un système de type NIT-Gd-NIT et dans la base d'orbitales localisées.

### 12.3.2 Quelques résultats préliminaires

Les premiers calculs<sup>c</sup> sur le complexe  $\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})_2$  ont mis en évidence que :

- (i) comme pour le dérivé  $\text{Y}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})_2$ , les orbitales de l'espace actif du dérivé  $\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOPh})_2$  ne correspondent pas aux orbitales magnétiques localisées, c'est-à-dire, les orbitales 4f de l'ion gadolinium(III) d'une part, et les orbitales SOMO  $\pi^*$  des ligands radicalaires

c. Le modèle structural et les fonctions de base sont semblables à ceux utilisés pour le dérivé yttrium(III) dans le chapitre précédent. L'espace actif est quant à lui choisi de façon à contenir les sept orbitales et électrons 4f de l'ion gadolinium(III) ainsi que les deux orbitales et électrons des ligands NIT, i.e. CAS(9,9)SCF.

d'autre part, mais à des combinaisons linéaires de ces dernières (Fig. 12.6). Pour les orbitales 1, 3, 4, 7 et 8, un recouvrement liant est d'ailleurs observé entre les orbitales de l'ion gadolinium(III) et celles des ligands, suggérant que la densité de spin sur les radicaux est effectivement affectée par la présence d'un ion lanthanide trivalent, même lorsque celui-ci est isotrope. L'interaction radical-radical n'est donc, très probablement, pas identique à celle du dérivé yttrium(III). Egalement, le recouvrement non nul entre les orbitales 4f et SOMO  $\pi^*$  suggère des interactions gadolinium-radical non négligeables. Malheureusement, avec des orbitales aussi mélangées, l'analyse mécanistique en terme d'orbitales impliquées n'est pas triviale. Une procédure de localisation peut cependant être envisagée.

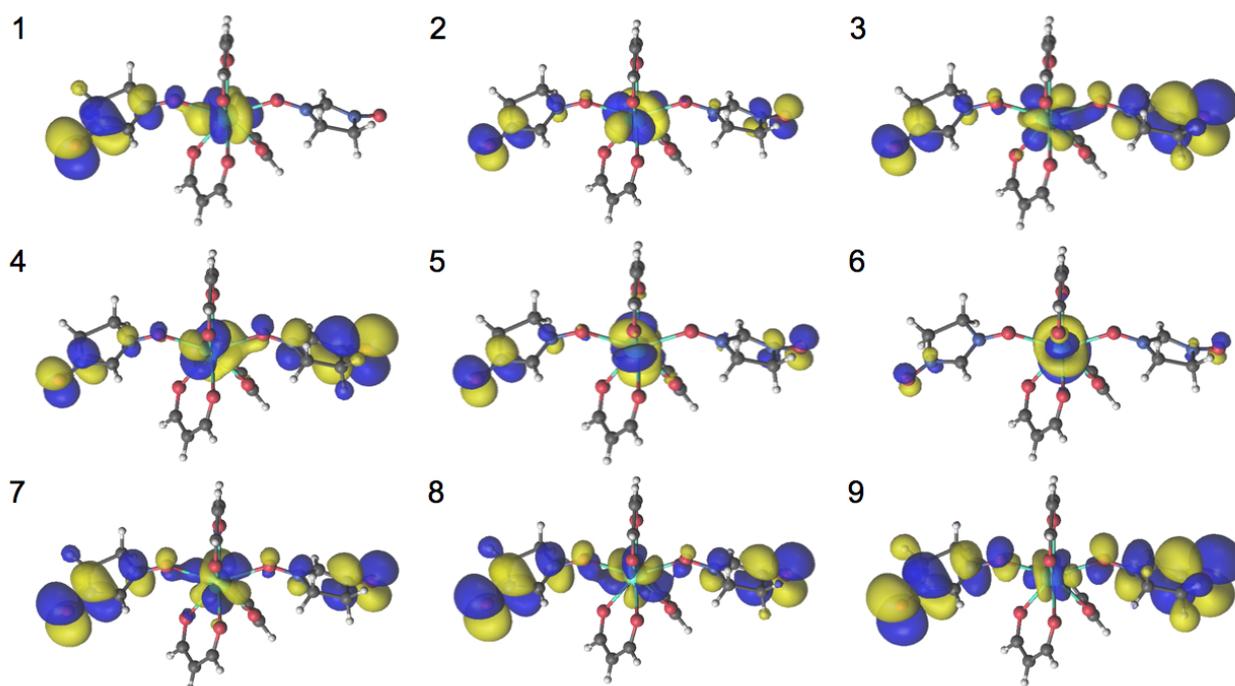


FIGURE 12.6 – Représentation des orbitales de l'espace actif de l'état  $M_S^{total} = 9/2$ .

- (ii) en plus des trois déterminants neutres envisagés (Fig. 12.5), un grand nombre de déterminants ioniques apparaissent avec des poids non négligeables dans les fonction d'onde CASSCF des états électroniques tels que  $M_S^{total} = 7/2$ , suggérant que l'hamiltonien modèle (12.1) est en fait trop restrictif pour le système  $Gd(hfac)_3(NITPhOPh)_2$ . Pour pallier ce problème, l'approche la plus rigoureuse consiste à dériver un nouvel hamiltonien modèle en s'aidant de l'hamiltonien de Hubbard (et donc de la théorie de l'hamiltonien effectif) avec un espace modèle plus large, i.e. contenant des déterminants ioniques.
- (iii) les valeurs numériques obtenues pour les deux constantes d'échange envisagées ne sont pas concluantes, en comparaison à l'expérience, avec  $1.5 \text{ cm}^{-1}$  pour  $J$  et  $-1.0 \text{ cm}^{-1}$  pour  $j$ . Ces dernières reproduisent correctement le signe mais ne sont pas du bon ordre de grandeur. Expérimentalement (Tab. 10.1), ce sont plutôt des valeurs autour de  $5 \text{ cm}^{-1}$  qui sont obtenues pour  $J$ , et de  $-10 \text{ cm}^{-1}$ , pour  $j$ , avec le même hamiltonien modèle (12.1). Ce désaccord peut être lié au fait que le spin de l'ion gadolinium(III) est supérieur à 1, mais également au fait que le système est constitué de trois porteurs de spin, et que des termes biquadratiques peuvent exister.

Pour corriger ces déviations, des termes biquadratiques (d'ordre supérieur) peuvent être ajoutés à l'hamiltonien modèle de type HDVV.

- (iv) enfin, en raison du coût numérique de l'approche DDCI et de la taille de l'espace actif, il n'est pas possible, pour le complexe  $Gd(hfac)_3(NITPhOPh)_2$ , d'atteindre les niveaux CAS+DDC2 et CAS+DDCI. Comme pour le dérivé yttrium(III) où le niveau CAS+DDCI était hors de portée pour un CAS(6,6), il va falloir envisager l'utilisation d'orbitales dédiées [11].

## 12.4 L'échange magnétique dans les dérivés lanthanide trivalents autres que gadolinium(III)

### 12.4.1 Identification des difficultés apportées par les ions lanthanide trivalents dans la description des interactions d'échange magnétique

On se consacre maintenant à l'étude des interactions d'échange dans les systèmes de type  $Ln(hfac)_3(NITR)_2$ , où  $Ln$  est un ion lanthanide trivalent autre que le gadolinium(III), c'est-à-dire où  $Ln$  est un centre paramagnétique anisotrope. Cette anisotropie intrinsèque est la conséquence directe du couplage spin-orbite, mais également du champ cristallin (chapitre 1). Dans les systèmes où ces ions sont couplés à d'autres centres paramagnétiques, cette anisotropie intrinsèque entraîne l'apparition d'interactions d'échange anisotropes et antisymétriques, en plus de l'interaction d'échange isotrope. Comme on a pu le voir dans le chapitre 9, des expressions analytiques bien définies existent pour chacune de ces contributions (voir p. 228 et 229). Il est donc nécessaire de les inclure dans l'hamiltonien modèle utilisé pour décrire les états électroniques d'un tel système, en plus des autres interactions discutées plus haut :

$$\hat{H}^{modèle} = \hat{H}_{e/e} + \hat{H}_{spin-orbite} + \hat{H}_{CC} + \hat{H}_{échange} \quad (12.8)$$

où  $\hat{H}_{e/e}$  contient la répulsion inter-électronique des électrons 4f,  $\hat{H}_{spin-orbite}$ , le couplage spin-orbite,  $\hat{H}_{CC}$ , le champ cristallin et  $\hat{H}_{échange}$ , les interactions d'échange. Du point de vue énergétique, ces hamiltoniens sont tels que :

$$\begin{array}{ccccccc} \hat{H}_{e/e} & & \hat{H}_{spin-orbite} & & \hat{H}_{CC} & & \hat{H}_{échange} \\ \sim 10^4 \text{ cm}^{-1} & > & \sim 10^3 \text{ cm}^{-1} & > & \sim 10^2 \text{ cm}^{-1} & > & \sim 10^1 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

Egalement, à cause du couplage spin-orbite, le nombre quantique  $S$  (moment angulaire de spin total) n'est plus un bon nombre quantique pour décrire les états électroniques du système. Ce dernier est remplacé par le nombre quantique  $J$  (moment angulaire total), défini tel que  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  (voir annexe p. 46). Les états décrits par le nombre quantique  $J$  sont états propres de l'opérateur  $\hat{J}$  mais plus de l'opérateur  $\hat{S}$ . Or c'est l'opérateur  $\hat{S}$  qui est utilisé pour décrire le couplage magnétique (voir chapitre 9).

Au final, ces quelques caractéristiques, propres aux ions lanthanide trivalents autres que le gadolinium(III), rendent non triviale l'étude des interactions d'échange dans un système de type  $Ln(hfac)_3(NITR)_2$ . Notamment, par rapport au cas de l'ion gadolinium(III),

- (i) l'hamiltonien modèle pour les dérivés lanthanide trivalents anisotropes contient un nombre plus important de termes et donc de paramètres à déterminer (i.e. de constantes d'échange), puisqu'il faut notamment tenir compte des effets du couplage spin-orbite et du champ cristallin (12.8), mais aussi des interactions d'échange anisotropes et antisymétriques.
- (ii) en raison du nombre prohibitif de paramètres de l'hamiltonien modèle, l'utilisation d'un hamiltonien effectif devient a priori indispensable. Se pose donc la question de la définition de la projection permettant de construire ce dernier à partir des valeurs et fonctions propres de l'hamiltonien électronique exacte.
- (iii) il n'est pas possible d'utiliser l'opérateur  $\hat{S}$  pour décrire le couplage d'un ion lanthanide trivalent avec un autre porteur de spin.

A ce jour, il n'existe qu'une seule étude *ab initio* de ce type [12]. Cette dernière établit que l'utilisation d'un hamiltonien de type HDVV n'est pas possible dans le cas de complexes contenant des ions lanthanides anisotropes, ce qui confirme l'aspect non trivial de l'étude *ab initio* de l'échange magnétique dans les complexes de lanthanide.

## 12.4.2 Un prototype d'approche *ab initio*

Sur la base de plusieurs approximations en rapport avec les complications mise en évidence dans le paragraphe précédent, une procédure, encore incomplète, est finalement proposée pour étudier les interactions d'échange dans les complexes de type  $\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{NITR})_2$ , avec  $\text{Ln}$ , un ion lanthanide trivalent anisotrope.

### L'hamiltonien modèle

De façon générale, le comportement magnétique des complexes à base d'ions lanthanide trivalents est déterminé uniquement par les états électroniques du multiplet fondamental<sup>d</sup>. Tous ces états sont donc décrits par une même valeur du nombre quantique  $J$ . En terme d'interactions, les énergies de ces états sont déterminées principalement par l'interaction de champ cristallin et les interactions d'échange. L'hamiltonien modèle, peut donc s'écrire :

$$\hat{H}^{\text{modèle}} \approx \hat{H}_{CC} + \hat{H}_{\text{échange}} \quad (12.9)$$

Plus en détails, le champ cristallin peut être décrit par l'intermédiaire d'opérateurs de Stevens,<sup>e</sup> tandis que les interactions d'échange peuvent être décrites par des hamiltoniens modèles de la forme de ceux donnés dans le chapitre 9.

Pour simplifier d'avantage cet hamiltonien, il est possible de remplacer les constantes d'échange isotropes par celles obtenues pour le dérivé gadolinium(III) isostructural. Cette approximation n'est valable que dans le cas où la contribution de l'échange isotrope reste prédominante. En effet, si les contributions anisotropes ou antisymétriques deviennent prépondérantes, elles ne peuvent plus être vues comme de simples perturbations à l'échange isotrope.

d. Pour tous les ions lanthanide trivalents, sauf pour l'euporium(III), le premier multiplet excité se situe plus de 1000  $\text{cm}^{-1}$  au-dessus du multiplet fondamental, et ne contribue donc pas.

e. Voir annexe p. 47  $\hat{H}_{CF} = \sum_k \sum_q c_k B_k^q \hat{O}_k^q$

Le problème se pose maintenant de savoir comment exprimer les hamiltoniens modèles associés aux différentes interactions d'échange (isotropes, anisotropes et antisymétriques) sachant que l'opérateur  $\hat{S}$  n'est pas approprié pour les ions lanthanide trivalents anisotropes. Deux alternatives sont en fait possibles : soit on trouve effectivement une nouvelle expression pour ces hamiltoniens, faisant intervenir  $\hat{J}$  et non  $\hat{S}$ , soit on trouve une façon d'exprimer les états propres de l'opérateur  $\hat{J}$  en fonction, notamment, du nombre quantique  $S$ . Ce changement de base n'étant pas trivial, on envisage plutôt la première option. En effet, une approximation simple et relativement efficace consiste à remplacer l'opérateur  $\hat{S}$  par l'opérateur  $(gJ - 1)\hat{J}$ , qui correspond à la projection du moment angulaire de spin  $\vec{S}$  dans la direction du moment angulaire total  $\vec{J}$ .

Enfin, il faut garder à l'esprit que comme pour les complexes de gadolinium(III), des termes biquadratiques sont susceptibles d'intervenir dans l'expression de l'hamiltonien modèle. Par soucis de simplicité, ceux-ci ne sont pas discutés dans cette thèse.

### L'espace modèle

Concernant l'espace modèle, comme évoqué précédemment, pour les complexes à base d'ions lanthanide trivalents, il est possible de ne considérer que les états du multiplet fondamental pour décrire le comportement magnétique du système. En ne considérant dans un premier temps que l'effet du champ cristallin, il est possible de définir les micro-états du multiplet fondamental par leur projection sur l'espace des états propres de l'opérateur  $\hat{J}_Z$ , i.e. les états  $|M_J\rangle$ . Ces micro-états sont ainsi décrits par une combinaison d'états  $|M_J\rangle$ , notée  $|\psi\rangle$ . La fonction d'onde des états couplés par l'échange magnétique peuvent finalement s'écrire  $|\psi, M_S(rad_1), M_S(rad_2)\rangle$ , avec  $M_S(rad_1)$  et  $M_S(rad_2)$  la projection du spin des radicaux 1 et 2 dans la direction de l'axe de quantification  $Z$ . Cette écriture repose sur l'approximation que les interactions d'échange ne modifient pas la composition des états en terme d'états  $M_J$  (i.e. ne couple pas les niveaux de Stark entre eux).

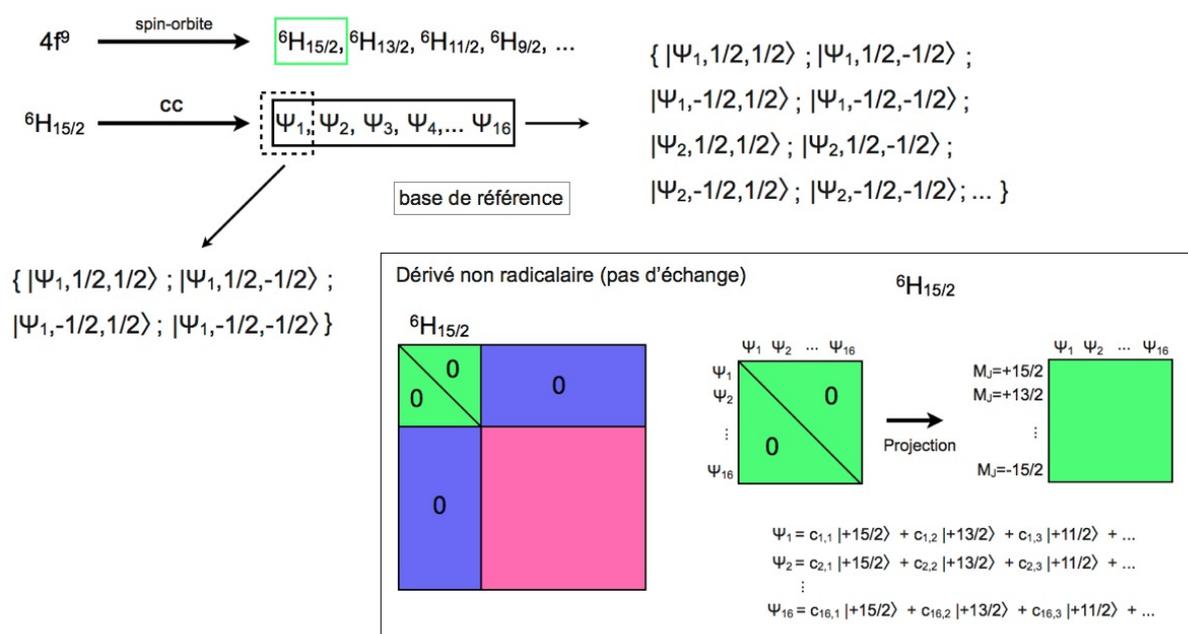


FIGURE 12.7 – Représentation schématique de la construction de l'espace modèle dans le cas particulier d'un dérivé dysprosium(III), dont le multiplet fondamental est décrit par  $J=15/2$ .

Une procédure permettant d'obtenir ces états de référence est représentée schématiquement sur la figure (12.7). Elle consiste à réaliser un calcul de type CASSCF sur un analogue non radicalaire du système que l'on cherche à étudier (i.e. de structure identique, au moins dans la limite de la première sphère de coordination) afin d'obtenir la composition des différents états du multiplet fondamental (niveaux de Stark) en terme d'états  $|M_J\rangle$  (encart en bas à droite). A partir de là, une base d'états de référence peut finalement être construite. Deux possibilités s'offrent à nous : soit tous les états du multiplet sont considérés, auquel cas, la base de référence sera de dimension  $(4n \times 4n)$ , avec  $n$ , le nombre d'états dans le multiplet fondamental, soit, seul le niveau fondamental (doublet) est considéré, auquel cas la base de référence sera de dimension  $8 \times 8$ . L'hamiltonien modèle peut finalement être dérivé dans la base de ces états.

### **Le problème de l'hamiltonien effectif**

L'obstacle majeur de cette approche concerne la détermination de l'opérateur de projection permettant d'extraire un hamiltonien effectif de l'hamiltonien électronique exact, comparable à l'hamiltonien modèle. Au moment de la rédaction de ce manuscrit aucune solution, même approchée, n'a été trouvée à ce problème.

#### **12.4.3 Quelques mots sur le cas de l'ion europium(III)**

A cause de la compensation exacte des moments angulaires orbital et de spin, l'état fondamental de l'ion europium(III) est non magnétique ( $J = 0$ ). Il ne peut pas y avoir d'interaction de couplage entre l'ion europium(III) et les radicaux qui l'entourent dans un système de type  $\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{NITR})_2$ . Ces complexes semblent donc particulièrement adaptés pour l'étude de l'interaction radical-radical dans la série  $\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{NITR})_2$ , avec des électrons 4f présents mais n'interagissant pas directement.

Toutefois, pour l'ion europium(III), la difficulté vient du fait que le premier multiplet excité est très proche en énergie (autour de  $300 \text{ cm}^{-1}$ ) du multiplet fondamental. Il peut donc se coupler au multiplet fondamental mais aussi venir affecter l'interaction d'échange radical-radical.

Cette particularité de l'ion europium(III) rend finalement la tâche aussi, voire plus compliquée que pour les ions lanthanide trivalents anisotropes, puisqu'en plus de l'effet du champ cristallin (qui n'affecte ici que les états excités), il est indispensable de tenir compte de l'effet du couplage spin-orbite, introduisant encore plus de paramètres dans l'hamiltonien modèle.

En première approximation, il est toutefois envisageable de négliger complètement l'ion europium(III), et de ne considérer explicitement dans le calcul que les orbitales des ligands NIT. Cependant, comme la couche 4f de l'ion europium(III) n'est pas saturée, il est probable que la convergence de l'espace actif ne soit pas triviale. En incluant par contre explicitement les orbitales et électrons 4f de l'ion europium(III) dans l'espace actif, la détermination de la constante de couplage radical-radical n'en devient que plus complexe.

## **12.5 Conclusion**

Ce chapitre montre bien que le calcul des grandeurs caractéristiques de l'échange magnétique dans les complexes radicalaires contenant des ions lanthanide trivalents paramagnétiques, qu'il s'agisse

de l'ion gadolinium(III) ou d'ions anisotropes est loin d'être trivial, sans même parler d'étudier les mécanismes associés. L'établissement d'une procédure pour ce type de calcul nécessite encore des efforts de réflexion, aussi bien en terme de modèle, avec l'extraction d'un hamiltonien effectif, qu'en terme de méthodologie. Toutefois cet effort de réflexion théorique ne peut pas venir seul, puisqu'à partir du moment où il nous sera possible d'extraire ces grandeurs à partir d'un calcul *ab initio*, il faudra également être capable de les quantifier expérimentalement.

## Bibliographie

- [1] Lukens, W. W. and Walter, M. D., *Inorg. Chem.* **49** (2010) 4458.
- [2] Bernot, K. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 5573.
- [3] Coronado, E. et al., *Inorg. Chem.* **50** (2011) 7370.
- [4] Kahn, M. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 3413.
- [5] Kahn, M. L., Ballou, R., Porcher, P., Kahn, O., and Sutter, J.-P., *Chem. Eur. J.* **8** (2002) 525.
- [6] Sutter, J.-P., Kahn, M. L., Golhen, S., Ouahab, L., and Kahn, O., *Chem. Eur. J.* **4** (1998) 571.
- [7] Sutter, J.-P., Kahn, M. L., and Kahn, O., *Adv. Mater.* **11** (1999) 863.
- [8] Zhao, D.-H., Ma, Y.-D., Du, L., and Fang, R.-B., *Transition Met. Chem.* **31** (2006) 593.
- [9] Maurice, R., de Graaf, C., and Guihéry, N., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 18784.
- [10] Malrieu, J.-P., Caballol, R., Calzado, C. J., de Graaf, C., and Guihéry, N., *Chem. Rev.* **114** (2014) 429.
- [11] Calzado, C. J., Malrieu, J.-P., Cabrero, J., and Caballol, R., *J. Chem. Phys. A* **104** (2000) 11636.
- [12] Iwahara, N. and Chibotaru, L. F., *Phys. Rev. B* **91** (2015) 174438.



# Conclusion Générale

Par ce travail de thèse, nous avons montré que l'utilisation d'approches *ab initio* de type CASSCF/PT2/SI-SO permet de rationaliser presque sans équivoque l'origine du comportement magnétique des complexes monométalliques de dysprosium(III) et d'ytterbium(III). Notamment, nous avons mis en évidence à plusieurs reprises des comportements pour le moins inattendus, tels que l'influence d'interactions supramoléculaires, liées à l'empilement cristallin, ou encore le comportement dynamique d'atomes d'hydrogène. L'origine électrostatique de l'anisotropie magnétique est également discutée, nous permettant de mettre en évidence le rôle joué par la symétrie moléculaire, et de relativiser le rôle joué par la symétrie de la première sphère de coordination. Pour les complexes d'ytterbium(III) plus spécifiquement, nous avons également pu corrélérer le comportement magnétique avec les propriétés optiques, et en particulier avec les propriétés de luminescence. Ces dernières constituent finalement un outil supplémentaire pour étudier le spectre électronique de tels complexes. Pour les complexes d'ytterbium(III), nous avons surtout montré que l'origine du comportement magnétique peut ne pas provenir uniquement des interactions entre électrons 4f. En effet, des états excités impliquant les orbitales 5d de l'ion ytterbium(III), de même que la présence de ligands possédant une activité redox ou encore l'existence d'effets de covalence peuvent venir modifier l'origine du comportement magnétique des complexes contenant de tels ions.

Concernant les problématiques d'échange magnétique, pour les complexes d'yttrium(III), nous sommes parvenus à mettre en place une procédure de calcul permettant de déterminer efficacement des constantes d'échange entre ligands radicalaires, et ce malgré la faible intensité des valeurs expérimentales. Nous avons également proposé une nouvelle interprétation des mécanismes microscopiques à l'origine du couplage magnétique dans les complexes à base de ligands radicalaires de type nitronyl-nitroxyde, en mettant en avant le rôle joué par les ligands non-radicalaires. Pour finir, les lignes directrices d'une approche qui, un jour peut-être, permettra d'évaluer l'échange magnétique dans les complexes de lanthanide trivalents sont proposées.

Enfin, les travaux présentés dans ce manuscrit montrent clairement l'importance de réaliser des études combinées théorie/expérience pour rationaliser le comportement magnétique des complexes de lanthanide trivalents. Dans ce contexte, le calcul quantique est certes un outil d'analyse précieux, mais c'est également, et ce de plus en plus, une force motrice pour l'élaboration de nouvelles molécules aimants, avec pour objectif ultime, le design *ab initio*.



## **Articles produits dans le cadre de cette thèse**



## Magnetic Poles Determinations and Robustness of Memory Effect upon Solubilization in a Dy<sup>III</sup>-Based Single Ion Magnet

Tamyris T. da Cunha,<sup>†,§</sup> Julie Jung,<sup>†</sup> Marie-Emmanuelle Boulon,<sup>‡</sup> Giulio Campo,<sup>‡</sup> Fabrice Pointillart,<sup>\*,†</sup> Cynthia L. M. Pereira,<sup>§</sup> Boris Le Guennic,<sup>\*,†</sup> Olivier Cador,<sup>\*,†</sup> Kevin Bernot,<sup>‡</sup> Francesco Pineider,<sup>‡,||</sup> Stéphane Golhen,<sup>†</sup> and Lahcène Ouahab<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS—Université de Rennes 1, 263 Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex, France

<sup>‡</sup>Department of Chemistry “Ugo Schiff” and INSTM RU, University of Florence, 50019 Sesto Fiorentino, Italy

<sup>§</sup>Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

<sup>‡</sup>INSA, ISCR, UMR 6226, Université Européenne de Bretagne, 35708 Rennes, France

<sup>||</sup>CNR-ISTM c/o Department of Chemistry, University of Padova, 35131 Padova, Italy

### Supporting Information

**ABSTRACT:** The [Dy(tta)<sub>3</sub>(L)] complex behaves as a single ion magnet both in its crystalline phase and in solution. Experimental and theoretical magnetic anisotropy axes perfectly match and lie along the most electronegative atoms of the coordination sphere. Both VSM and MCD measurements highlight the robustness of the complex, with persistence of the memory effect even in solution up to 4 K.

Molecular magnetism has retained the attention of the scientific community for more than two decades, in particular with the discovery of single-molecule magnets (SMMs).<sup>1</sup> Key ingredients to build SMMs are a large magnetic moment and a strong magnetic anisotropy. To satisfy the first requisite, a strategy involves coupling first-row transition metal ions, but at the expense of magnetic anisotropy.<sup>2</sup> If lanthanides or actinides are used instead, the advantage of their greater magnetic anisotropy is counter-balanced by their poor ability to couple magnetically.<sup>3–5</sup> The orientation of the easy magnetization axis with respect to the molecular architecture is also crucial to determine the magnetic poles and understand the lines of force driving the SMM behavior. Finally, from a more fundamental point of view, the presence of a magnetic hysteresis that is thought to have a molecular origin remains the strictest criterion to certify that an isolated molecule can operate as a magnet.

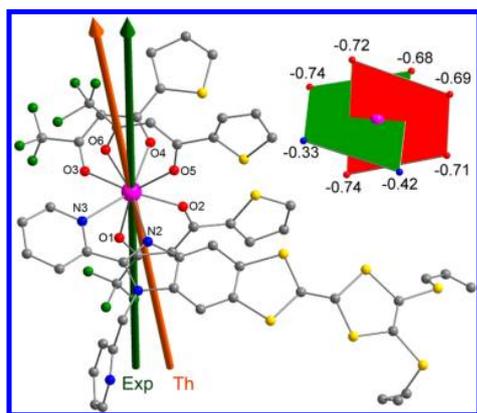
Recently, magnetic hysteresis has been observed for molecules wired to a gold surface<sup>6</sup> or grafted on single-wall carbon nanotubes.<sup>7</sup> This clearly demonstrates the feasibility for an isolated molecule to store information, which is of paramount importance to integrate such systems in useful devices. Nevertheless, in these examples the memory effect emerges only at the sub-Kelvin scale. Thus, opening a hysteresis loop at temperatures accessible with standard cryogenic techniques remains a challenge for isolated molecules. In the case of lanthanide-based SMMs, several examples of magnetic hysteresis at 2 K are reported for molecules in a crystalline phase,<sup>1,5,8,9</sup> with a record at 14 K.<sup>10</sup> In some cases, hysteresis is observed on

paramagnetic complexes diluted in a diamagnetic crystal lattice<sup>9b,h</sup> that again limits the degrees of freedom so that the observed magnetic behaviors are attributed to a well-defined motionless molecular geometry. In contrast, with the exception of magnetic circular dichroism (MCD) studies of [Pc<sub>2</sub>Tb] in its oxidized, neutral, and reduced states<sup>11</sup> and SQUID investigations of trivalent uranium complexes,<sup>12</sup> only 3d-based clusters have been considered for memory effects in solution. However, the uniqueness of the memory effect independently of the medium in which the molecule is immersed represents one of the fundamental characteristics of a SMM. Along this line, some of us recently investigated the magnetic properties of mononuclear Dy<sup>III</sup> complexes, [Dy(hfac)<sub>3</sub>(L)] (hfac = 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonate; L = TTF-based ligands where TTF = tetrathiafulvalene) in both the solid state and frozen solution.<sup>13</sup> Strikingly, whereas SMM behavior was observed in solution, it vanishes in the solid state because of intermolecular interactions (hydrogen bonds). On the other hand, the behaviors observed in the solid state are not often transferred in solution due to the higher number of degrees of freedom. To eliminate this inconvenience, we now propose replacing the hfac<sup>−</sup> anions by tta<sup>−</sup> (tta<sup>−</sup> = 2-thenoyltrifluoroacetate) to stabilize the molecular structure and to improve the performance of the SMM in reorganizing the charge density in the first coordination sphere of Dy<sup>III</sup>, as suggested recently.<sup>14</sup> Indeed, thiophene moieties are less electro-attractive than −CF<sub>3</sub> groups, so the negative charges on the oxygen atoms of the diketonate ligands are more important in the tta<sup>−</sup> derivative.

In this Communication, we present the synthesis and crystal structure of a mononuclear Dy<sup>III</sup>-based complex, namely [Dy(tta)<sub>3</sub>(L)] (Figure 1), where L = 4,5-bis(propylthio)-tetrathiafulvalene-2-(2-pyridyl)benzimidazole-methyl-2-pyridine. The magnetic properties of this complex are investigated in both solid state and frozen solution. We demonstrate that the complex behaves as a SMM in both media, with characteristic

Received: August 30, 2013

Published: October 15, 2013



**Figure 1.** Representation of the crystallographic structure of  $[\text{Dy}(\text{tta})_3(\text{L})]\cdot\text{C}_6\text{H}_{14}$  (H atoms and solvent molecule omitted for clarity). Pink, Dy; green, F; yellow, S; gray, C; blue, N; red, O. Experimental (dark green) and theoretical (orange) anisotropy axis. Inset: scheme of  $\text{Dy}^{\text{III}}$  first coordination sphere along its  $C_4$  axis with calculated charges and the two perpendicular planes formed by the negative charges (see text).

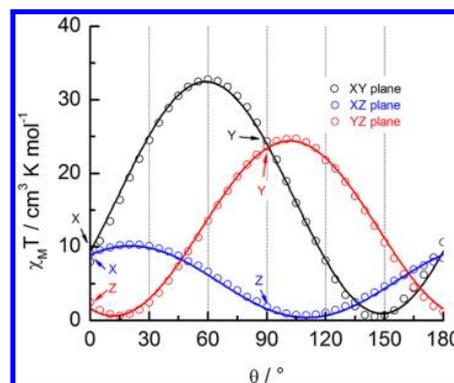
magnetic hysteresis loops. Single-crystal magnetic measurements coupled with *ab initio* calculations allow the determination of the principal magnetic axes and the interpretation of the characteristics of this SMM.

$[\text{Dy}(\text{tta})_3(\text{L})]$  complex was synthesized by reacting ligand L and tris(2-thenoyltrifluoroacetate)bis(aqueous) $\text{Dy}^{\text{III}}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . *n*-Hexane slow diffusion in the mother solution afforded red single crystals that are stable under aerobic conditions and suitable for X-ray diffraction analysis (Figures S1 and S2, Tables S1 and S2).  $\text{Dy}^{\text{III}}$  ion is in a  $\text{N}_2\text{O}_6$  square antiprism environment ( $D_{4d}$  symmetry) made of six oxygen and two nitrogen atoms that belong to three  $\text{tta}^-$  anions and ligand L, respectively (Figure 1). The central  $\text{C}=\text{C}$  bond length of the TTF core (1.343(9) Å) attests the neutrality of the ligand. Crystal packing is governed by a head-to-tail arrangement of L. The resulting dimers create  $\pi-\pi$  interactions through the  $\text{tta}^-$  anions (see Figure S2). The shortest intermolecular Dy–Dy distance is 9.447 Å, and each  $\text{Dy}^{\text{III}}$  ion can be considered as isolated.

Dc magnetometry (Figure S3) was performed from 2 to 300 K. The room-temperature value of  $\chi_{\text{M}}T$  ( $14 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ,  $\chi_{\text{M}}$  being the molar magnetic susceptibility and  $T$  the temperature in Kelvin) agrees with that expected for an isolated  $\text{Dy}^{\text{III}}$ . The  $\chi_{\text{M}}T$  vs  $T$  curve decreases monotonically to reach  $11.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  at 2 K. At 2 K, the  $M$  vs  $H$  magnetization flattens at  $5 N\beta$ , which agrees with a pure Ising  $M_J = \pm 15/2$  ground state. To investigate the Ising character of the molecular magnetic moment, angular resolved magnetometry measurement was undertaken on a single crystal of  $[\text{Dy}(\text{tta})_3(\text{L})]\cdot\text{C}_6\text{H}_{14}$ . The angular dependence of the magnetization was measured in three orthogonal planes of an oriented single crystal. Rotations were found to be temperature independent (Figure S4), and molar magnetic susceptibility was fitted with

$$\chi_{\text{M}} = M/H = \chi_{\alpha\alpha} \cos^2 \theta + \chi_{\beta\beta} \sin^2 \theta + 2\chi_{\alpha\beta} \sin \theta \cos \theta$$

where  $\alpha$  and  $\beta$  are the directions X, Y, and Z (Figures 2 and S5) in a cyclic permutation and  $\theta$  is the angle between  $H$  and  $\alpha$ . In the effective spin 1/2 formalism, the largest principal value of the Zeeman tensor is equal to 18.65, close to the expected value (20.00) for a purely axial magnetic moment. More interesting is the orientation of the experimental easy axis with respect to the

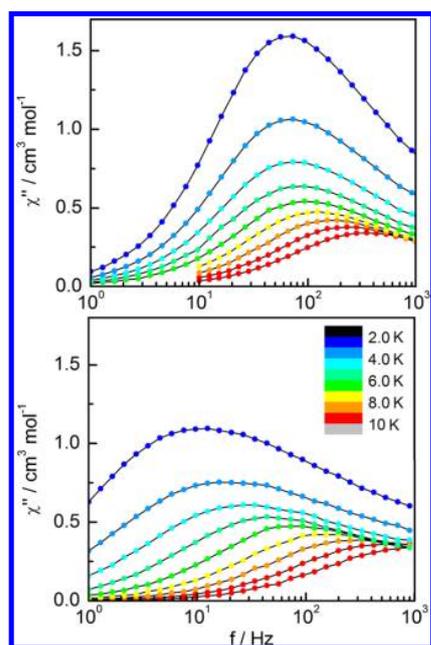


**Figure 2.** Angular dependence of  $\chi_{\text{M}}T$  of a single crystal rotating in three perpendicular planes with  $H = 1 \text{ kOe}$  at 2 K (see SI for plane definitions). Full lines are best-fit curves.

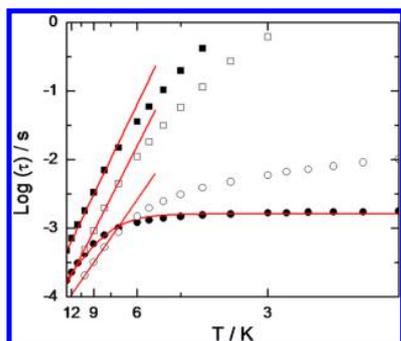
molecular topology. This axis is almost collinear to the  $C_4$  axis, i.e., the normal of the plane formed by the  $\text{Dy}^{\text{III}}$  ion and the two nitrogen atoms of the imidazole-pyridine rings and one  $\text{tta}^-$  ligand (green plane in Figure 1). Oxygen atoms are formally more negatively charged than nitrogen atoms owing to the intrinsic charge of the  $\text{tta}^-$  ligand and the electro-negativity of oxygen. Then, in solely considering the first coordination sphere of  $\text{Dy}^{\text{III}}$ , the (O1,O2,O5,O6) pseudo-plane should be more negatively charged than the quasi-perpendicular (N2,N3,O3,O4) pseudo-plane. If one considers  $\text{Dy}^{\text{III}}$  as an oblate ion, and following qualitative arguments based on the aspherical electron density distributions of lanthanide ions,<sup>14</sup> the largest  $M_J$  should be stabilized along the more negatively charged direction that is the fully oxygenated (O1,O2,O5,O6) plane. This is in agreement with what is experimentally observed here.

To go beyond this qualitative interpretation, CASSCF/RASSI-SO calculations were carried out on the complete molecular structure of  $[\text{Dy}(\text{tta})_3(\text{L})]$  (see computational details in SI).<sup>15</sup> Energy spectra and  $g$ -tensors for the eight Kramers doublets of the ground  $^6\text{H}_{15/2}$  multiplet of the  $\text{Dy}^{\text{III}}$  ion are given in Table S3. Calculations confirm the strong axiality of the ground Kramers doublet with a large  $g_z$  value (19.50) close to the expected  $g_z = 20$  for a pure  $M_J = \pm 15/2$ . The  $g$ -tensor orientation of the first excited state, located at  $+126 \text{ cm}^{-1}$ , does not deviate significantly from that of the ground state even if the  $g_z$  value is much smaller (15.3). Furthermore, both  $\chi_{\text{M}}T$  vs  $T$  and  $M$  vs  $H$  curves are fairly well reproduced (Figure S3). The calculated ground-state easy axis (Figure 1) is almost parallel to the experimental one, with a small deviation of  $7.6^\circ$ . This excellent agreement between experimental and computed anisotropy axis, a comparison that is still scarce in the literature,<sup>16</sup> gives us confidence in the subsequent quantitative magneto-structural analysis. To this purpose, atomic charges were calculated at the CASSCF level and reproduced in Figure 1. As expected, the negative charges on the oxygen atoms are substantially higher than those on nitrogen, inducing the electrostatic anisotropy that governs the orientation of the easy axis.

The out-of-phase component of the ac susceptibility ( $\chi''$ ) of  $[\text{Dy}(\text{tta})_3(\text{L})]\cdot\text{C}_6\text{H}_{14}$  immobilized powder shows a frequency dependence in the 1.8–15 K temperature range (external dc field  $H_{\text{dc}} = 0 \text{ Oe}$ ) (top of Figure 3 and Figure S6). Relaxation time  $\tau$  extracted using an extended Debye model (Table S4) follows a combination of thermally activated and temperature-independent regimes:  $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-\Delta/T) + \tau_{\text{TI}}^{-1}$  (where  $\Delta$  is the energy barrier) between 1.8 and 15 K (see Figure 4 and Table S6) and



**Figure 3.** Frequency dependences of the out-of-phase components of the ac susceptibility in zero field for the solid-state sample (top) and a frozen solution (bottom) of  $[\text{Dy}(\text{tta})_3(\text{L})]$  at various temperatures. (color scale in the inset).



**Figure 4.** Log scale plots of the temperature dependence of the relaxation time of  $[\text{Dy}(\text{tta})_3(\text{L})]\cdot\text{C}_6\text{H}_{14}$  in solid state (full symbols) and a frozen dichloromethane solution of  $[\text{Dy}(\text{tta})_3(\text{L})]$  (empty symbols) measured with  $H_{\text{dc}} = 0$  Oe (circles) and  $H_{\text{dc}} = 1$  kOe (squares). Red lines correspond to the best-fit curves with Arrhenius or modified Arrhenius laws (see text).

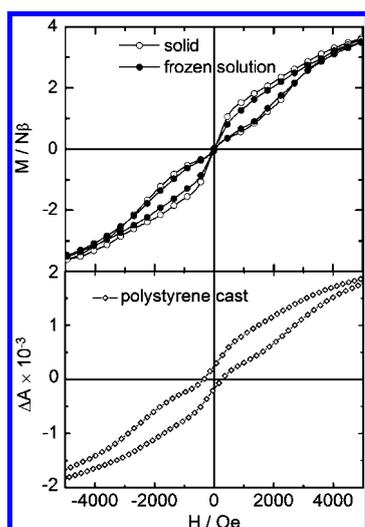
$\tau_{\text{TI}} = (1.62 \pm 0.04) \times 10^{-3}$  s (Figure S7). To minimize the number of fitted parameters, the low-frequency limit was fixed to its dc value. The temperature-independent regime supports the idea that a direct relaxation process between degenerated Kramers doublets of the  ${}^6\text{H}_{15/2}$  multiplet operates. The application of a moderate field at 2 K does not shift the maximum of  $\chi''$  to lower frequency but instead splits the relaxation into two well separated processes: a slow relaxation (SR) and a fast relaxation (FR, Figure S8). For  $H_{\text{dc}} > 500$  Oe, the FR process totally disappears and the whole relaxation occurs through the SR one. This feature was reported already by us and others for diverse mononuclear dysprosium-based SMMs.<sup>13,17</sup> It is even visible when  $\chi''$  is measured for a single crystal of  $[\text{Dy}(\text{tta})_3(\text{L})]\cdot\text{C}_6\text{H}_{14}$  oriented with the magnetic field parallel to the easy magnetic axis (Figure S9).

Measurement for  $H_{\text{dc}} = 1$  kOe shows that relaxation time follows an Arrhenius law between 14 and 7 K (Table S5), with an activation energy (Table S6) similar to  $H_{\text{dc}} = 0$  Oe. A fundamental question must be addressed at this stage: "Is the observed SMM behavior intrinsic to the molecule or due to the crystalline solid-state?" To study the pure molecular character of the dynamic magnetic properties of  $[\text{Dy}(\text{tta})_3(\text{L})]$ , a dichloromethane solution was prepared. UV-vis absorption measurements and TD-DFT calculations (performed on the  $\text{Y}^{\text{III}}$  diamagnetic analogue) highlight a red shift ( $2100\text{ cm}^{-1}$ ) of the lowest absorption band, identified as a HOMO→LUMO intra-ligand charge transfer (ILCT) in  $[\text{Dy}(\text{tta})_3(\text{L})]$  ( $23\,200\text{ cm}^{-1}$ ) compared to L ( $25\,300\text{ cm}^{-1}$ ), attesting to the stability of the complex in a 7.7 mM dichloromethane solution (Figures S10 and S11, Table S7). Dynamic magnetic behavior of the solution is close to what is observed in solid state (Figures 3 and S12). However, two small differences are visible: (i)  $\chi''$  vs  $f$  curves are broader in solution and (ii) thermally independent regime of the frozen solution is slightly slower (Table S6 and Figure 4). The former may be the consequence of a large distribution of slightly different coordination polyhedron symmetries in solution, which leads to magnetic species relaxing at different frequencies, as evidenced by the dramatically larger parameter  $\alpha$  in solution than in the solid state. The latter can be explained by the fact that, whereas in the condensed phase the molecules are close enough ( $\sim 10\text{ \AA}$ ) to generate an internal dipolar field, the average distance between the molecules is calculated to be  $\sim 60\text{ \AA}$  in the frozen solution. Thus, the dipolar field that is expected to accelerate the relaxation is no longer efficient.

Substitution of the  $\text{hfac}^-$  ancillary anions by  $\text{tta}^-$  enhances the dynamic characteristic of the SMM as the energy barrier is doubled ( $\sim 18\text{ K}^{13}$  vs  $40\text{ K}$ ). This behavior can be correlated to the higher symmetry of the coordination polyhedron in  $[\text{Dy}(\text{tta})_3(\text{L})]\cdot\text{C}_6\text{H}_{14}$  ( $D_{4d}$ ) than in  $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{L})]$  ( $C_{2v}$ ).

Moreover, most of the solution's molecules are involved in the slow relaxation as the non-relaxing fraction of the magnetization tends to zero (Table S8). These crucial results attest that magnetic slow relaxation of  $[\text{Dy}(\text{tta})_3(\text{L})]$  is of molecular origin. This behavior is highlighted in vibrating sample magnetometry (VSM, Figures 5, S13, and S14) and MPMS (Figure S15) hysteresis measurements on both solid-state sample and frozen solution. Fast tunneling in zero-field strangles the loops that take the classical butterfly shape. At a sweeping rate of  $150\text{ Oe s}^{-1}$  and at 2 K, the maximum coercive field is close to 700 Oe in the solid state and 500 Oe in solution. For both samples the magnetic irreversibility is centered at 1 kOe (Figure 5). The two curves almost superimpose. The hysteresis loop measured on the frozen solution is concentration independent (Figure S14), meaning that the width of the hysteresis is not related to the distance between the magnetic centers, which again underlines the molecular origin of the magnetization dynamics.

Finally, to further investigate the molecular nature of the observed hysteresis, we performed MCD measurements on a solid solution (18.4 mM) of  $[\text{Dy}(\text{tta})_3(\text{L})]$  in polystyrene cast as a thin film on a glass slide. MCD is able to selectively probe the dissolved material in the sample, since the technique is intrinsically insensitive to aggregates, making it a very useful tool to study diluted SMMs.<sup>18</sup> Hysteresis loops recorded at various temperatures at  $27\,400\text{ cm}^{-1}$  (HOMO-2/-5→LUMO ILCT, Table S7, Figures S10 and S11) show the expected temperature dependence of the opening of the hysteresis (Figure S16) with the shape of the hysteresis loops similar to what is observed in solution.



**Figure 5.** (Top) Hysteresis loops measured at 2 K at 150 Oe s<sup>-1</sup> on a solid sample and in frozen solution. (Bottom) MCD hysteresis loop measured at 27 400 cm<sup>-1</sup> (365 nm) at 1.5 K and 150 Oe s<sup>-1</sup> on a polystyrene solid solution.

Here we demonstrated that [Dy(tta)<sub>3</sub>(L)] is a remarkable Dy-based single ion magnet whose hysteretic behavior is measurable for the first time both in solid state and in solution. Experimental and theoretical investigations confirm the axial hard direction of the Dy<sup>III</sup> ion close to the pseudo-C<sub>4</sub> symmetry axis of the coordination polyhedron, while the equatorial plane corresponds to an easy plane of magnetization. By rational molecular design, we managed to enhance the magnetic properties of the [Dy(tta)<sub>3</sub>(L)] complex; indeed, the substitution of hfac<sup>-</sup> ancillary ligands with tta<sup>-</sup> leads to a greater energy barrier ( $\Delta$  has doubled), and in this compound the magnetic relaxation is so slow that the hysteresis is observed until 4 K. This hysteretic behavior is evidenced thanks to VSM and MCD in both solid and solution, highlighting the molecular origin of magnetization dynamics. The robustness of this magnetic behavior in various media turns out to be crucial to envision single-molecule magnet-based magnetic devices.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### 📄 Supporting Information

Crystallographic data, including CIF files; experimental and computational details; structural and magnetic figures and tables. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

fabrice.pointillart@univ-rennes1.fr

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by Région Bretagne, Rennes Métropole, INSA Rennes, CNRS, Université de Rennes 1, and FEDER. The financial support of the Italian MIUR through FIRB project Rete ItaNanoNet (RBPR05JH2P), of the European Commission through the ERC-AdG 267746 *MolNanoMas*

(project no. 267746), and of Fondazione Cariplo through Project No. 2010-0612 is gratefully acknowledged.

## ■ REFERENCES

- (1) Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. *Nature* **1993**, *365*, 141.
- (2) Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Villain, J. *Molecular nanomagnets*; Oxford University Press: Oxford, 2006.
- (3) Sessoli, R.; Powell, A. K. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2328.
- (4) (a) Rinehart, J. D.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12558. (b) Mougel, V.; Chatelain, L.; Pécaut, J.; Caciuffo, R.; Colineau, E.; Griveau, J.-C.; Mazzanti, M. *Nature Chem.* **2012**, *4*, 1011.
- (5) Magnani, N.; Apostolidis, C.; Morgenstern, A.; Colineau, E.; Griveau, J.-C.; Bolvin, H.; Walter, O.; Caciuffo, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1696.
- (6) (a) Mannini, M.; Pineider, F.; Danieli, C.; Totti, F.; Sorace, L.; Saintavit, P.; Arrio, M.-A.; Otero, E.; Joly, L.; Cezar, J. C.; Cornia, A.; Sessoli, R. *Nature* **2010**, *468*, 417. (b) Mannini, M.; Pineider, F.; Saintavit, P.; Danieli, C.; Otero, E.; Sciancalepore, C.; Talarico, A. M.; Arrio, M.-A.; Cornia, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 194.
- (7) Giusti, A.; Charron, G.; Mazerat, S.; Compain, J. D.; Mialane, P.; Dolbecq, A.; Rivière, E.; Wernsdorfer, W.; Biboum, R. N.; Keita, B.; Nadjo, L.; Filoramo, A.; Bourgoin, J.-P.; Mallah, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4949.
- (8) Ishikawa, N.; Mizuno, Y.; Takamatsu, S.; Ishikawa, T.; Koshihara, S. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10217.
- (9) (a) Tian, H.; Wang, M.; Zhao, L.; Guo, Y.-N.; Guo, Y.; Tang, J.; Liu, Z. *Chem.—Eur. J.* **2012**, *18*, 442. (b) Tian, H.; Zhao, L.; Guo, Y.-N.; Guo, Y.; Tang, J.; Liu, Z. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 708. (c) Jiang, S.-D.; Wang, B.-W.; Sun, H.-L.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4730. (d) Demir, S.; Zadrozny, J.-M.; Nippe, M.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18546. (e) Cardona-Serra, S.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Gaita-Ariño, A.; Camón, A.; Evangelisti, M.; Luis, F.; Martínez-Pérez, M. J.; Sese, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14982. (f) Ganivet, C. R.; Ballesteros, B.; de la Torre, G.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Torres, T. *Chem.—Eur. J.* **2013**, *19*, 1457. (g) Bi, Y.; Guo, Y.-N.; Zhao, L.; Guo, Y.; Lin, S.-Y.; Jiang, S.-D.; Tang, J.; Wang, B.-W.; Gao, S. *Chem.—Eur. J.* **2011**, *17*, 12476. (h) Habib, F.; Lin, P.-H.; Long, J.; Korobkov, I.; Wernsdorfer, W.; Murugesu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8830.
- (10) Rinehart, J. D.; Fang, M.; Evans, W. J.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14236.
- (11) (a) Gonidec, M.; Davies, E. S.; McMaster, J.; Amabilino, D. B.; Veciana, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1756. (b) Malavolti, L.; Mannini, M.; Car, P.-E.; Campo, G.; Pineider, F.; Sessoli, R. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 2935.
- (12) Moro, F.; Mills, D. P.; Liddle, S. T.; van Slageren, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 3430.
- (13) Cosquer, G.; Pointillart, F.; Golhen, S.; Cador, O.; Ouahab, L. *Chem.—Eur. J.* **2013**, *19*, 7895.
- (14) (a) Rinehart, J. D.; Long, J. R. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078. (b) Chilton, N. F.; Langley, S. K.; Moubarki, B.; Soncini, A.; Batten, S. R.; Murray, K. S. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1719.
- (15) Chibotaru, L. F.; Ungur, L. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 064112.
- (16) (a) Cucinotta, G.; Perfetti, M.; Luzon, J.; Etienne, M.; Car, P.-E.; Caneschi, A.; Calvez, G.; Bernot, K.; Sessoli, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 1606. (b) Boulon, M.-E.; Cucinotta, G.; Luzon, J.; Degl'Innocenti, C.; Perfetti, M.; Bernot, K.; Calvez, G.; Caneschi, A.; Sessoli, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 350.
- (17) Car, P.-E.; Perfetti, M.; Mannini, M.; Favre, A.; Caneschi, A.; Sessoli, R. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3751.
- (18) (a) McInnes, E. J. L.; Pidcock, E.; Oganessian, V. S.; Cheesman, M. R.; Powell, A. K.; Thomson, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9219. (b) Bogani, L.; Cavigli, L.; Gurioli, M.; Novak, R. L.; Mannini, M.; Caneschi, A.; Pineider, F.; Sessoli, R.; Clemente-Leon, M.; Coronado, E.; Cornia, A.; Gatteschi, D. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3906. (c) Novak, R. L.; Pineider, F.; De Julian Fernandez, C.; Gorini, L.; Bogani, L.; Danieli, C.; Cavigli, L.; Cornia, A.; Sessoli, R. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3970.



## Single-Ion Magnets

## Unraveling the Crystal Structure of Lanthanide–Murexide Complexes: Use of an Ancient Complexometry Indicator as a Near-Infrared-Emitting Single-Ion Magnet

Xiaohui Yi,<sup>[a]</sup> Kevin Bernot,<sup>\*[a]</sup> Vincent Le Corre,<sup>[a]</sup> Guillaume Calvez,<sup>[a]</sup> Fabrice Pointillart,<sup>[b]</sup> Olivier Cador,<sup>[b]</sup> Boris Le Guennic,<sup>[b]</sup> Julie Jung,<sup>[b]</sup> Olivier Maury,<sup>[c]</sup> Virginie Placide,<sup>[c]</sup> Yannick Guyot,<sup>[d]</sup> Thierry Roisnel,<sup>[b]</sup> Carole Daiguebonne,<sup>[a]</sup> and Olivier Guillou<sup>[a]</sup>

**Abstract:** Herein, we provide some structural evidence of the complexation color-change of murexide solutions in presence of lanthanide, which has been used for decades in complexometric studies. For Ln=Sm to Lu and Y, the compounds crystallize as monomeric [Ln(Murex)<sub>3</sub>] $\cdot$ 11 H<sub>2</sub>O with an N3O6 tricapped square-antiprism environment, which are stable up to 250 °C. Single-ion magnet (SIM) behavior is then observed on the Yb<sup>III</sup> derivative in an original nine-coordinated environment. In-field slow relaxation ( $\Delta = (15.6 \pm 1)$  K;  $\tau_0 = 2.73 \times 10^{-6}$  s) is observed with a very narrow distribution

of the relaxation time ( $\alpha_{\max} = 0.09$ ). Magnetic and photophysical properties can be correlated. On one hand the analysis of NIR emission spectrum permits to have access to crystal field parameters and to compare them with those extracted from dc measurements. On the other hand, magnetic measurements permit to identify the nature of the  $M_J$  states involved in the  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  luminescence spectrum. The gap between the low-lying states is in agreement with the energy barrier obtained from magnetic slow-relaxation measurement.

## Introduction

The coordination of transition or lanthanide metal ions by organic ligands is the fundamental concept of coordination chemistry and has given rise to an incredibly wide library of compounds.<sup>[1]</sup> Coordination chemists have first used simple ligands such as acetate, water, oxalate, or azido ligands, which were mainly bio-sourced.<sup>[2]</sup> To elaborate more complex edifices, synthetic ligands have been used and have permitted an optimization of specific properties such as catalysis,<sup>[3]</sup> porosity,<sup>[4,5]</sup> gas sorption,<sup>[6]</sup> electrical conductivity,<sup>[7]</sup> optical,<sup>[8]</sup> and magnetic activity.<sup>[9]</sup>

However, bio-sourced ligands combine the advantages of being abundant, cheap, and stable in atmospheric and biologic conditions. They also permit the use of “greener” synthetic pathways<sup>[10]</sup> because they do not need to be treated in organic or dry solvents.<sup>[10b,11]</sup> In fact the use of bio-sourced or bio-inspired molecules is a key point of the twelve concepts of “Green Chemistry”.<sup>[10c,12]</sup>

Tyrian purple is a nice example of bio-sourced optical dye.<sup>[13]</sup> The first use of this reddish-purple dye is reported by Phoenicians, 1500 BC, and is secreted by sea snails of the Murexidae group.<sup>[14]</sup> The molecule responsible for the deep-purple color has been identified to be 6,6'-dibromoindigo.<sup>[15]</sup> The synthetic optimization of purple dyes has led to a wide family of derivatives from the “Murex family”, possessing a similar skeleton. Among the family, the murexide ligand,<sup>[16]</sup> also known as purpuric acid (ammonium salt of 2,6-dioxo-5-[(2,4,6-trioxo-5-hexahydropyrimidinylidene)amino]-3H-pyrimidin-4-olate) appeared to be an efficient purple dye but also a ligand of choice. In fact, it can coordinate very efficiently to transition metal and lanthanide salts.<sup>[17]</sup> Indeed, deep-purple murexide solution turns to orange in presence of cationic metal ions even in very diluted concentrations.<sup>[18]</sup> For this reason it has been used for decades<sup>[16a]</sup> as complexometry indicator in water<sup>[19]</sup> or in non-aqueous solvents.<sup>[17d,20]</sup> The crystal structure of murexide derivatives has been reported for K<sup>I</sup>,<sup>[21]</sup> Cd<sup>II</sup>,<sup>[22]</sup> Ca<sup>II</sup>,<sup>[22–23]</sup> Fe<sup>II</sup>,<sup>[24]</sup> Mn<sup>II</sup>,<sup>[24]</sup> Pb<sup>II</sup>,<sup>[25]</sup> Sr<sup>II</sup>,<sup>[26]</sup> Zn<sup>II</sup>,<sup>[27]</sup> Cu<sup>I</sup>,<sup>[27–28]</sup> and Co<sup>II</sup><sup>[29]</sup> adducts. Surprisingly, and to the best of our knowledge, no structural information has ever been obtained for lanthanide derivatives.

[a] X. Yi, Dr. K. Bernot, V. Le Corre, Dr. G. Calvez, Dr. C. Daiguebonne, Prof. O. Guillou  
Université Européenne de Bretagne, France, INSA, ISCR, UMR 6226  
20 Avenuedes buttes de Coësmes CS70839, 35708 Rennes Cedex (France)  
E-mail: kevin.bernot@insa-rennes.fr

[b] Dr. F. Pointillart, Dr. O. Cador, Dr. B. Le Guennic, J. Jung, Dr. T. Roisnel  
Institut des Sciences Chimiques de Rennes  
UMR 6226 CNRS, Université de Rennes 1  
263 Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex (France)

[c] Dr. O. Maury, Dr. V. Placide  
Laboratoire de Chimie  
UMR 5182 CNRS-ENS Lyon-Université Lyon 1  
46 Allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07 (France)

[d] Dr. Y. Guyot  
Université Claude Bernard Lyon 1  
Institut Lumière Matière, UMR 5306 CNRS-Université Lyon 1  
10 Rue Ada Byron, 69622 Villeurbanne Cedex (France)

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201303833>.

We have been able to obtain single crystals of lanthanide–murexide adducts for Ln = Sm–Lu, and Y. The compounds present a 1:3 metal-to-ligand stoichiometry and are discrete complexes. This is significantly different from what was recently postulated.<sup>[30]</sup> Beyond the crystallographic interest of revealing the structure of lanthanide–Murexide adducts, this family of compounds offers the possibility to investigate two properties: 1) Near infrared (NIR) emission,<sup>[31]</sup> because strong absorption of the ligand may favor lanthanide emission through the “antenna effect”,<sup>[32]</sup> 2) Single-ion magnet (SIM) behavior,<sup>[33]</sup> because the low dimensionality of the compounds can give rise to magnetic slow relaxation, in particular, with anisotropic lanthanides.<sup>[34]</sup> A close correlation between these two properties is then proposed and permits their rationalization.

## Results and Discussion

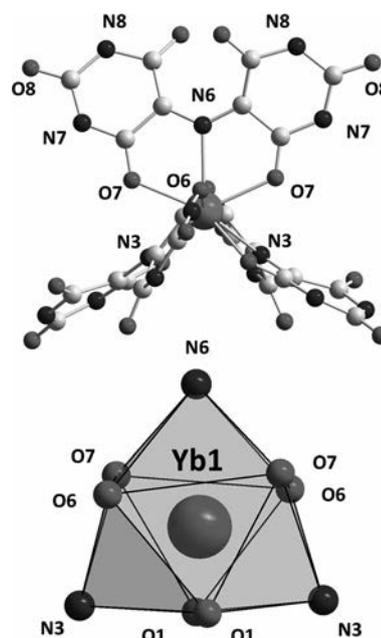
Treatment of lanthanide nitrates [Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] $\cdot$ xH<sub>2</sub>O salt (Ln = Sm–Lu and Y) with murexide affords isostructural [Ln(Murex)<sub>3</sub>] $\cdot$ 11H<sub>2</sub>O derivatives (see the Supporting Information). We choose to focus our analysis on the Yb<sup>III</sup> derivative as it is the only one for which single crystals of good diffracting quality have been obtained.

### Crystal structure of [Yb(Murex)<sub>3</sub>] $\cdot$ 11H<sub>2</sub>O

The Yb<sup>III</sup> derivative crystallizes in the orthorhombic system, *Pccn* space group (N° 56), with *Z* = 4 (the Supporting Information, Table S1). The Yb<sup>III</sup> ion is nine-coordinated by three tridentate anionic murexide ligands to form a neutral [Yb(Murex)<sub>3</sub>] complex.

Each murexide acts as a tridentate ligand and bonds the Yb<sup>III</sup> ion due to the central nitrogen atom that connects the two barbituric moieties, and to two carbonyl groups. Yb1 and N6 are lying on a special Wyckoff position (4d) of the *Pccn* space group and thus on a two-fold axis. Yb1 is then surrounded by two “basal” equivalent ligands (involving N3) and one “capping” ligand (involving N6). Yb1 is thus in a N3O6 environment (Figure 1). Calculations with SHAPE<sup>[35]</sup> (the Supporting Information, Table S2) show that Yb1 coordination polyhedron is best described as a spherical-capped square-antiprism (*C*<sub>4v</sub> site symmetry). From a molecular point of view, the wrapping of the three ligands around the central ion induces the formation of a complex featuring an overall three-fold symmetry with helicoidal chirality. The isomer  $\Delta$  is depicted in Figure 1. The centro-symmetrical space group indicates that the second enantiomer is present in the crystal.

Coordination of the lanthanide induces a significant geometric modification of the murexide ligand when compared with its ammonium salt form.<sup>[21]</sup> In the latter form, the murexide ligand is twisted to minimize the interaction between the carbonyl groups. The aromatic rings form an angle of 41.0(1)° and the torsion angle between the carbonyl groups is equal to 28.85(1)°. When the Yb<sup>III</sup> is coordinated, the twist is reduced with angles between aromatic rings equal to 25.04(2) and 36.34(2)°.



**Figure 1.** Top: View of [Yb(Murex)<sub>3</sub>] $\cdot$ 11H<sub>2</sub>O complex and atom-labeling scheme (H atoms and water molecules are omitted for clarity). Bottom: Coordination polyhedron of the Yb<sup>III</sup> ion.

Eleven water molecules are surrounding the complex and interact strongly with the [Yb(Murex)<sub>3</sub>] skeleton through second-sphere hydrogen-bonding with the ligand. The non-coordinating carbonyl groups and the NH groups give the strongest interactions. The complexes are well-separated with a minimal Yb–Yb distance of 9.84(3) Å (the Supporting Information, Figures S1–S3 and Table S3). Isostructurality between [Ln(Murex)<sub>3</sub>] $\cdot$ 11H<sub>2</sub>O derivatives (Ln = Sm to Lu and Y) is established on the basis of their X-ray powder diffraction patterns (the Supporting Information, Figure S4). Good agreement is observed between these patterns and the one simulated from the crystal structure of [Yb(Murex)<sub>3</sub>] $\cdot$ 11H<sub>2</sub>O. The position of the peaks remains similar but a regular trend in crystallinity is observed. Thus, the heavier the lanthanide, the more crystalline the powders become (see the Experimental Section).

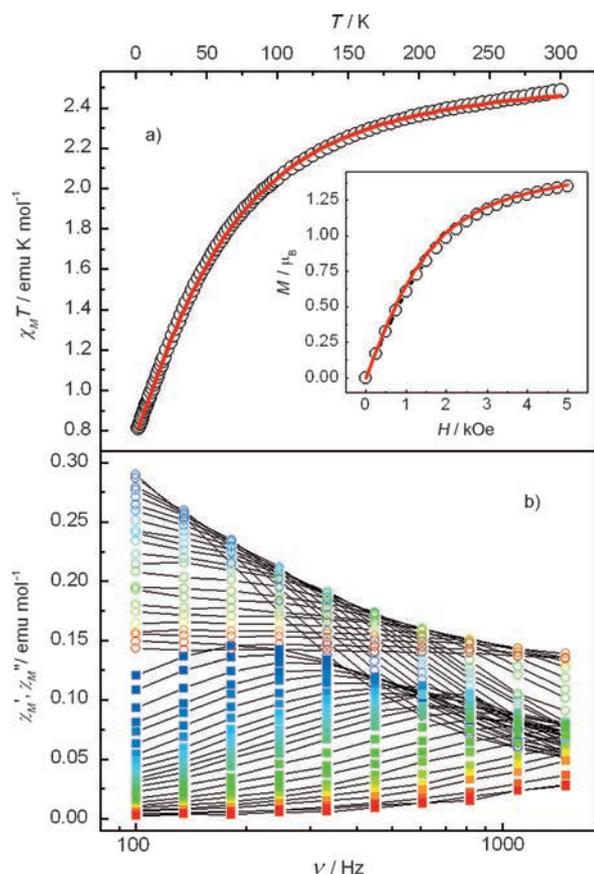
### Thermal stability

Thermal stability of [Yb(Murex)<sub>3</sub>] $\cdot$ 11H<sub>2</sub>O is investigated through thermogravimetric/thermodifferential analysis (TGA/TDA) (the Supporting Information, Figure S5). A first endothermic weight loss, which corresponds to eight water molecules, is visible between room temperature and 100 °C. A second one, which corresponds to the loss of three water molecules, is visible up to 180 °C. This is in agreement with the analysis of the crystal packing in which three of the eleven crystallizing water molecules interact very strongly through hydrogen bonds with the [Yb(Murex)<sub>3</sub>] complex. The anhydrous complex is then stable up to 250 °C. This is an important finding because it opens the way to further chemistry on the outer carbonyl and amine groups that are not coordinated by the lanthanide. In particular, this should permit homo- or heteropolynuclear entities to

be synthesized by using  $[\text{Ln}(\text{Murex})_3]$  as a building block in warm solvents.

### Magnetic measurements

Static magnetic measurement (dc) of  $[\text{Yb}(\text{Murex})_3] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$  shows a room temperature  $\chi_M T$  value of  $2.48 \text{ emu mol K}^{-1}$ , which is slightly lower than the expected value of  $2.57 \text{ emu mol K}^{-1}$  for one magnetically isolated  $\text{Yb}^{\text{III}}$  ion ( $g=8/7$ ,  $J=7/2$ ; Figure 2). On lowering  $T$ , a continuous decrease of  $\chi_M T$  is seen due to the depopulation of sublevels of the ground states manifold, as commonly seen on anisotropic lanthanide ions.<sup>[36]</sup>

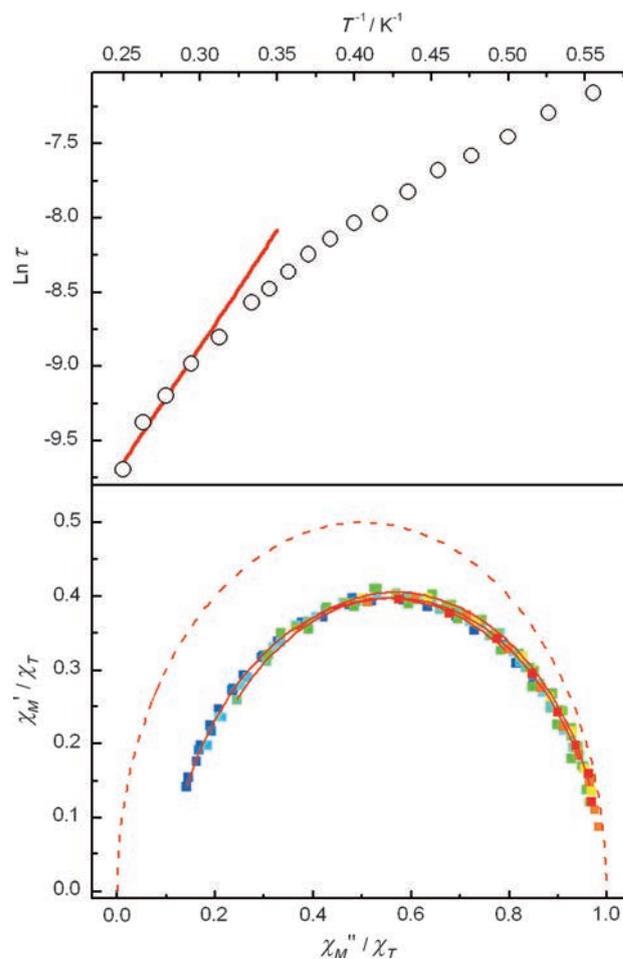


**Figure 2.** Top: Temperature dependence of  $\chi_M T$  and best fit (red line). Bottom: Frequency dependence of  $\chi_M'$  ( $\circ$ ) and  $\chi_M''$  ( $\blacksquare$ ) between 1.8 (blue) and 5 K (red) measured with a 2000 Oe dc field.

$\chi_M T$  versus  $T$  curve can be reproduced efficiently in considering that crystal field effects can be modeled with the extended Stevens operators technique. If  $C_{4v}$  Stevens operators are considered, a very bad agreement is observed. However, oxygen atoms are closer to the  $\text{Yb}^{\text{III}}$  ion and considering the point charge of the first coordination sphere ( $\text{N}_3\text{O}_6$ ), more negatively charged than the nitrogen atoms. Consequently  $D_{3h}$  symmetry seems to be more appropriate. The Hamiltonian considered in  $D_{3h}$  environment is  $\hat{H} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6$ . A very good agreement ( $R=0.999987$ ) is obtained for  $B_2^0 = (6.25 \pm 0.2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_4^0 = (7.75 \times 10^{-2} \pm 6 \times 10^{-5}) \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_6^0 = (8.01 \times 10^{-3} \pm$

$7 \times 10^{-7}) \text{ cm}^{-1}$ , and  $B_6^6 = (9.86 \times 10^{-2} \pm 1 \times 10^{-4}) \text{ cm}^{-1}$ . With these parameters, the field variation of the magnetization at 2 K is also well reproduced attesting that the ground state is properly described (Figure 2). The energy diagram with the eigenstates (linear combination of  $M_J$  states) is represented on Figure S6 (the Supporting Information). The ground state is predominantly composed of the  $M_J = \pm 5/2$ , which are mixed together by the  $O_6^6$  operator, whereas the first excited state is composed of a mixture of the  $M_J = \pm 1/2$ . The gap between the two levels is equal to  $(20 \pm 4) \text{ cm}^{-1}$ , with the last two levels being located at  $(143 \pm 3)$  ( $M_J = 3/2$ ) and  $(326 \pm 2)$  (mainly  $M_J = 7/2$ ) above the ground state.

On the dynamic magnetic point of view,  $[\text{Yb}(\text{Murex})_3] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$  depicts zero-field fast tunneling as often observed on this kind of compounds. It is well-known that this tunneling can be removed by the application of a small dc field.<sup>[9b]</sup> Field scans have been performed at 2 K and the slower relaxation is observed at 2000 Oe as similarly seen on other  $\text{Yb}^{\text{III}}$  adducts.<sup>[37]</sup> Relaxation times ( $\tau$ ) have been extracted on the basis of a thermally activated mechanism in which the relaxation rate follows an Arrhenius law ( $\tau = \tau_0 \exp(\Delta/kT)$ ). All relaxation times are gathered in a  $(\ln \tau)$  versus  $T^{-1}$  plot (Figure 3 and Table S4, the



**Figure 3.** Top: Arrhenius plot with best fit (see the text for values). Bottom: Normalized Argand plot with color mapping from 1.8 (blue) to 3.6 K (red) with some of the best fits and ideal relaxation curve ( $\alpha=0$ ).

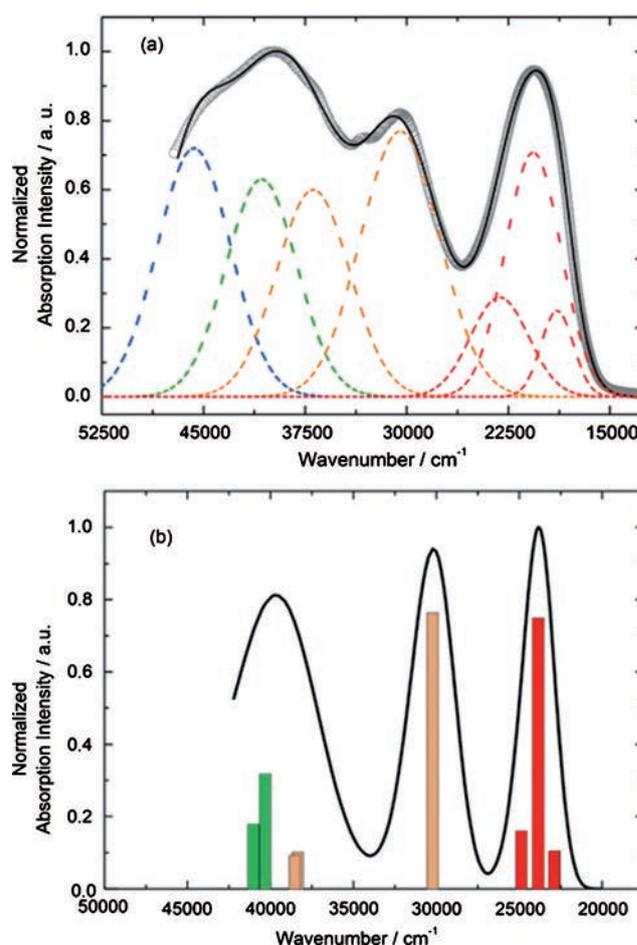
Supporting Information) and afford an activation energy barrier in the thermally activated regime of  $\Delta = (15.6 \pm 1) \text{ K}$  ( $11 \text{ cm}^{-1}$ ) with  $\tau_0 = 2.73 \times 10^{-6} \text{ s}$ . At low  $T$  the Arrhenius plot flattens because of the onset of an under barrier relaxation regime.<sup>[37b,c]</sup> The distribution of the relaxation times can be studied by plotting  $\chi_M''$  versus  $\chi_M'$  in a so-called Argand plot. The resulting curves are then fitted by using the Debye model.<sup>[38]</sup> The  $\chi_M''$  versus  $\chi_M'$  curves are then normalized over  $\chi_T$  to allow easy comparison. The distribution of the relaxation times is very small along the whole range of temperatures with  $\alpha_{\text{max}} = 0.09$  (see Table S5, the Supporting Information). The high value of  $(1 - \chi_S/\chi_T)$  also suggests that almost the whole sample is concerned by the slow relaxation (around 0.9 for all temperatures). It can be noted that  $[\text{Yb}(\text{Murex})_3] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$  is one of the rare examples of a nine-coordinated  $\text{Yb}^{\text{III}}$ -based SIM<sup>[37d]</sup> and one of the few examples of lanthanide magnetic slow relaxation in  $D_{3h}$  site symmetry.<sup>[39]</sup>

### Photophysical properties

Recently, the optical emission spectroscopy of lanthanides for the determination of the relative energy position of the  $M_J$  states and so the estimation of crystal field splitting has been very successfully employed.<sup>[37f,40]</sup> We apply here the same methodology for  $[\text{Yb}(\text{Murex})_3] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ . Photophysical properties of  $[\text{Yb}(\text{Murex})_3] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$  (absorption, emission, and emission lifetime) have been studied in the solid state and rationalized on the basis of theoretical calculations. The solid-state absorption spectrum (Figure 4) displays a broad and intense transition around  $18900 \text{ cm}^{-1}$  ( $529 \text{ nm}$ ), which is responsible for the deep-red color of the powder, and several transitions at higher energy. The experimental spectrum can be deconvoluted in seven bands (Figure 4a). To support and rationalize the experimental attributions of the absorption spectrum, time-dependent density functional theory (TD-DFT) calculations were performed for the  $\text{Y}^{\text{III}}$  analogue ( $[\text{Y}(\text{Murex})_3] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ ; Figure 4b and Table 1).

These results are expected to be valid for all the investigated lanthanides. In fact, within an isostructural series it has been demonstrated that all lanthanide-based complexes present very similar absorption spectra, regardless of the nature of the lanthanide trication.<sup>[41]</sup> As a first step, density functional theory (DFT) (see the Experimental Section) calculations allow a molecular orbital (MO) diagram to be obtained (Figure 5). Then, TD-DFT calculations are performed to provide the excitation energies and main compositions of the low-lying electronic transitions.

The calculated UV/visible absorption spectrum for  $[\text{Y}(\text{Murex})_3] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$  reproduces the experimental curve well (Figure 4b). The lowest-energy transition is deconvoluted in three contributions with the respective calculated energies of  $22879$ ,  $23856$ , and  $24868 \text{ cm}^{-1}$  (experimental values found at  $18900$ ,  $20700$ , and  $23200 \text{ cm}^{-1}$ , red Gaussian deconvolutions). These energies were attributed to the  $\pi-\pi^*$  HOMO  $\rightarrow$  LUMO/ $+1/+2$ , HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO+1, and HOMO-2  $\rightarrow$  LUMO excitations. These orbitals are mainly localized on the bridge that links the two barbituric moieties (Figure 4). The most intense transitions



**Figure 4.** (a) Experimental solid-state UV/Vis absorption spectra (KBr pellets) for  $[\text{Yb}(\text{Murex})_3] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$  (○). Respective Gaussian deconvolutions (dashed lines) and best fit (full black line),  $R = 0.9994$ . (b) Theoretical absorption spectra of  $[\text{Y}(\text{Murex})_3] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ . Colored bars represent the mean contributions of the absorption spectra which are listed in Table 1.

Table 1. Experimental and TD-DFT calculated excitation energies and the main compositions of the low-lying electronic transitions for $[\text{Y}(\text{Murex})_3] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ .				
Energy (exptl) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Energy (calcd) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Osc.	Assignment	Transition ([%])
18900	22874	0.07	(1)	H $\rightarrow$ L (65)
	22883	0.07		H $\rightarrow$ L + 1 (63)
20700	23856	0.49	(1)	H-2 $\rightarrow$ L (37)
				H-1 $\rightarrow$ L + 1 (50)
23200	24868	0.10	(1)	H $\rightarrow$ L + 2 (91)
	30500	30217	0.50	(2)
36900				H-3 $\rightarrow$ L (27)
	38341	0.07		H-19 $\rightarrow$ L (30)
	38539	0.06	(2)	H-18 $\rightarrow$ L + 1 (34)
				H-15 $\rightarrow$ L + 2 (17)
				H-13 $\rightarrow$ L (15)
40700				H-12 $\rightarrow$ L + 1 (20)
	40319	0.20	(3)	H-17 $\rightarrow$ L (39)
	41019	0.12		H-16 $\rightarrow$ L + 1 (37)
45700				H-21 $\rightarrow$ L (18)
				H-20 $\rightarrow$ L + 1 (18)
45700	not calcd			

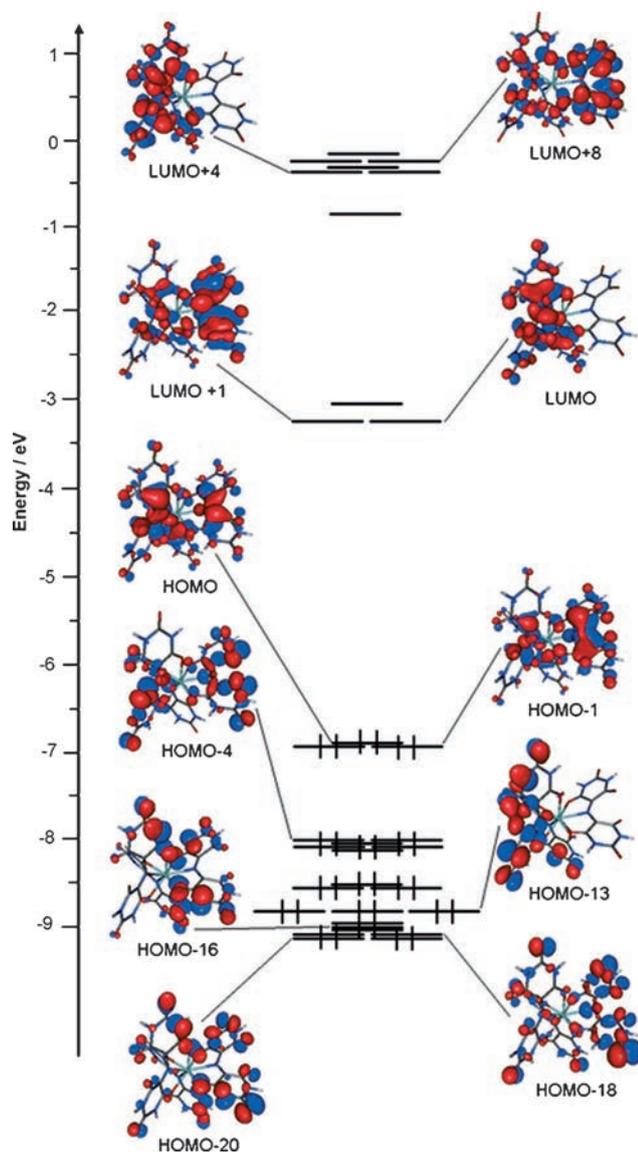


Figure 5. MO diagram of  $[Y(\text{Murex})_3] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ .

come from the  $\text{HOMO-2} \rightarrow \text{LUMO}$  and  $\text{HOMO-1} \rightarrow \text{LUMO} + 1$  excitations ( $20700 \text{ cm}^{-1}$ ,  $483 \text{ nm}$ ). The two following absorption bands (orange deconvolutions) are found at  $30217$  and  $38440 \text{ cm}^{-1}$  and are attributed to  $\pi-\pi^*$  transitions from the doublet of the oxygen atoms of the barbituric moieties to the bridge (Table 1). Finally, the highest-energy calculated band (green deconvolution) is identified as  $\pi-\pi^*$  transitions from the doublet of the heteroatoms of the barbituric moieties to the bridge. Then, it appears that the most adapted irradiation for sensitization of the ligand is in the range of the lowest-energy transitions, that is,  $26250-17500 \text{ cm}^{-1}$ . This is expected to permit a substantial sensitization of near infrared (NIR) luminescence of the  $\text{Yb}^{\text{III}}$  ion in  $[Y(\text{Murex})_3] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ .

Excitation between  $400-500 \text{ nm}$  ( $25000-20000 \text{ cm}^{-1}$ ) induces the typical line-shape emission of  $\text{Yb}^{\text{III}}$  in the NIR spectral range assigned to the  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  transition (Figure 6, inset). The almost complete absence of any residual ligand-centered emission in the visible region indicates that the energy-transfer

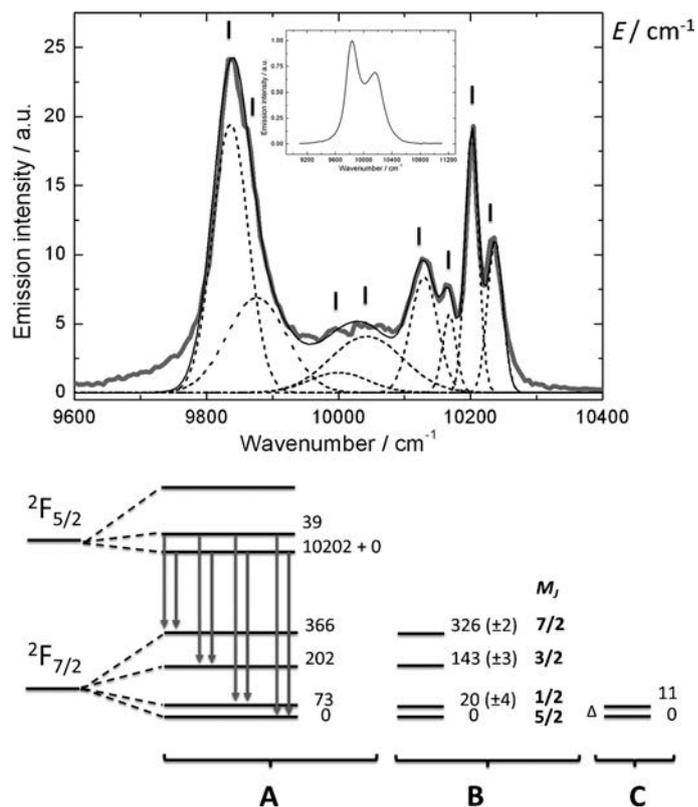


Figure 6. Top: Solid state luminescence spectrum of  $[Yb(\text{Murex})_3] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$  in the NIR spectral range at  $77 \text{ K}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$ ,  $25000 \text{ cm}^{-1}$ ) and room temperature (inset). Gaussian deconvolutions (dashed lines) and overall best fit ( $R^2 = 0.9533$ ) as full black line. Bottom: Scheme of the energy diagram from spectroscopic measurement (Scheme A) calculated from crystal-field fitting of the magnetic susceptibility using Stevens parameters (Scheme B) and from dynamic magnetic susceptibility (Scheme C).

process is rather efficient. In addition, the  $\text{Yb}^{\text{III}}$  NIR luminescence decay monitored at room temperature (the Supporting Information, Figure S7) can be fitted by a mono-exponential function with an excited-state lifetime of  $6.5 \mu\text{s}$ . Mono-exponential decays are obtained using polycrystalline sample and clearly indicate the presence of a single-emitting species. At  $77 \text{ K}$ , the emission spectrum is nicely resolved with many transitions observed between  $10237$  and  $9836 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 6). Deconvolution of the spectra affords eight Gaussian curves (dashed lines in Figure 6) with maxima at  $10237$ ,  $10202$ ,  $10167$ ,  $10129$ ,  $10042$ ,  $10000$ ,  $9876$ , and  $9836 \text{ cm}^{-1}$ . It is well-known that the ground  ${}^2\text{F}_{7/2}$  state can split into four Stark sub-levels due to the ligand field effect.<sup>[42]</sup> Consequently four bands can be associated to a "classic"  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  transition. In addition, one can remark that the energetic difference between two consecutive transitions is about  $(39 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ . Therefore, by analogy with the work by Auzel et al. on  $\text{Yb}^{\text{III}}$ -doped  $\text{CsCdBr}$ <sup>[43]</sup> the four additional transitions may originate from the second or/and third Stark sublevels of the excited  ${}^2\text{F}_{5/2}$  state. Such transitions were generally called "hot bands" because they disappear upon lowering the temperature.<sup>[40b,44]</sup> However, in a few cases they have been observed even at low temperature.<sup>[45]</sup> A complete energy diagram can be tentatively proposed with the  $10202 \text{ cm}^{-1}$  band arising from the lowest

sublevel of the  ${}^2F_{5/2}$  level, the second emitting level being located  $39\text{ cm}^{-1}$  above (Figure 6). Accordingly, the maximum splitting of the ground state is  $366\text{ cm}^{-1}$ , perfectly in the range of what observed on high symmetry complexes like helicate ( $372\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[46]</sup> or trisdipicolinate ( $348\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[47]</sup>  $\text{Yb}^{\text{III}}$  complexes that also possess a threefold helicoidal crystal structure.

At this stage it is also interesting to compare this energy diagram to the one obtained by Stevens' simulation of the dc magnetic susceptibility, which also allows to assign the nature of the  $M_J$  states (Figure 6). Contrary to what observed recently,<sup>[37g,40b]</sup> the agreement is limited, possibly because of the following reasons. First, we cannot discard that the field needed to perform the magnetic analysis influences the  ${}^2F_{7/2}$  splitting when compared with the zero-field spectroscopic studies. Second, the deconvolution of the luminescence spectrum into eight Gaussian curves remains rather qualitative, in particular for the least-resolved transitions. Last, on the magnetic point of view, the energy separation between the lower ( $M_J=5/2$ ) and first excited ( $M_J=1/2$ ) states from  ${}^2F_{7/2}$  is responsible for the energy barrier observed on the slow relaxation of the molecule. The value from ac measurement, that is,  $15.6\text{ K}$  ( $11\text{ cm}^{-1}$ ), is slightly different from what observed on spectroscopic studies but is comparable with the one extracted from Steven's simulation ( $20\text{ cm}^{-1}$ ) and in agreement with what recently observed on similar compounds.<sup>[37g]</sup>

## Conclusion

$[\text{Ln}(\text{Murex})_3]\cdot 11\text{ H}_2\text{O}$  derivatives have been obtained for  $\text{Ln}=\text{Sm}$  to  $\text{Lu}$  and  $\text{Y}$ . Structural analysis of the  $\text{Yb}^{\text{III}}$  derivative shows that the complex crystallizes in  $\text{N}3\text{O}6$  coordination environment, which can be from a magnetic point of view assimilated to a  $D_{3h}$  site symmetry. Single-ion magnet behavior is observed in the presence of an external dc field ( $2000\text{ Oe}$ ) with an energy barrier of  $\Delta=(15.6\pm 1)\text{ K}$  ( $11\text{ cm}^{-1}$ ). The analysis of the temperature dependence of  $\chi_M T$  based on the Stevens' operator technique allows the energy splitting of the  ${}^2F_{7/2}$  ground state to be estimated. The energy gap between the lowest and the first excited  $M_J$  state is estimated to be  $20\text{ cm}^{-1}$  in agreement with  $\Delta$ . A complex NIR emission spectrum is obtained at  $77\text{ K}$  with eight transitions observed. Therefore, a classical description of  $\text{Yb}^{\text{III}}$  NIR emission involving only one excited state and four split  $M_J$  levels of the ground state is not appropriate. The participation of  ${}^2F_{5/2}$  split  $M_J$  states is then suggested. Last, as  $[\text{Ln}(\text{Murex})_3]$  derivatives are stable up to  $250^\circ\text{C}$ , they are likely to be used as a lanthanide-based molecular precursor because they present external amine and carbonyl groups able to further coordinate metal ions. This may give rise to extended homo- or heteropolynuclear magnetic and NIR emissive architectures.

## Experimental Section

### Synthetic procedure

All reagents were analytical grade and used as received. An aqueous solution of murexide is reacted with  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]\cdot x\text{H}_2\text{O}$  salt ( $\text{Ln}=\text{Sm}$ – $\text{Lu}$  and  $\text{Y}$ ).

After some minutes, a red-orange mud can be isolated by filtration. Successive washing with  $\text{CH}_3\text{CN}$  and diethyl ether allow the microcrystalline powder to be obtained in significant yields. Yields:  $\text{Ln}=\text{Sm}$  (65%),  $\text{Eu}$  (77%),  $\text{Gd}$  (80%),  $\text{Tb}$  (78%),  $\text{Dy}$  (85%),  $\text{Ho}$  (79%),  $\text{Er}$  (87%),  $\text{Tm}$  (86%),  $\text{Yb}$  (83%),  $\text{Lu}$  (82%), and  $\text{Y}$  (75%). Single crystals suitable for X-ray crystal diffraction can be isolated from the filtrate. Elemental analysis calcd (%) for  $\text{Yb}_1\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_{15}\text{O}_{29}$ : C 24.64, H 2.93, N 17.96; found: C 25.01, H 2.86, N 18.02.

### Crystal structure determination

A single crystal was mounted on a APEXII AXS-Bruker diffractometer equipped with a CCD camera and a graphite-monochromated  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$  radiation source ( $\lambda=0.71073\text{ \AA}$ ), from the Centre de Diffraction (CDIFX), Université de Rennes 1, France. Data were collected at  $150\text{ K}$ . Structure was solved with a direct method using the SIR-97 program<sup>[48]</sup> and refined with a full-matrix least-squares method on  $F^2$  using the SHELXL-97 program<sup>[49]</sup> and WinGx interface.<sup>[50]</sup> Crystallographic data are summarized in Table S1 (the Supporting Information). CCDC-963242 ( $[\text{Yb}(\text{Murex})_3]\cdot 11\text{ H}_2\text{O}$ ) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

### X-ray powder diffraction

Diffractograms have been collected using a Panalytical X'Pert Pro diffractometer with an X'Celerator detector. The typical recording conditions were  $45\text{ kV}$ ,  $40\text{ mA}$  for  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  ( $\lambda=1.542\text{ \AA}$ ), the diagrams were recorded in  $\theta$ – $\theta$  mode in  $60\text{ min}$  between  $5$  and  $75^\circ$  ( $8334$  measurements) with a step size of  $0.0084^\circ$  and a scan time of  $50\text{ s}$ . Patterns were represented and calculated by using the WinPLOTR and Powdercell software, respectively.<sup>[51]</sup>

### Thermal analysis

Thermogravimetric and thermodifferential analyses were performed in platinum crucibles under a nitrogen atmosphere between room temperature and  $1000^\circ\text{C}$  with a heating rate of  $5^\circ\text{Cmin}^{-1}$  by a PerkinElmer Pyris-Diamond thermal analyzer. At the end of the experiments, the compounds were maintained for one hour at  $1000^\circ\text{C}$  under air to complete the combustion.

### Solid-state luminescence measurements

Luminescence spectra were measured using a Horiba–Jobin–Yvon Fluorolog-3 spectrofluorimeter, equipped with a three-slit double-grating excitation and emission monochromator with dispersions of  $2.1\text{ nm mm}^{-1}$  ( $1200\text{ grooves mm}^{-1}$ ). The steady-state luminescence was excited by unpolarized light from a  $450\text{ W}$  Xenon CW lamp and detected at an angle of  $90^\circ$  by using a liquid nitrogen-cooled, solid indium/gallium/arsenic detector ( $850$ – $1600\text{ nm}$ ). Spectra were reference corrected for both the excitation source light intensity variation (lamp and grating) and the emission spectral response (detector and grating). Parasitic reflections of the incident excitation were avoided by the use of RG850 filter. The measurements at  $77\text{ K}$  were performed by using the Dewar accessory. Luminescence lifetime was performed using a homemade set-up. The excitation of the  $\text{Yb}^{\text{III}}$  luminescence decays was performed with an optical parametric oscillator from Ekspla, pumped with a pulsed frequency tripled YAG:Nd laser. The pulse duration was  $6\text{ ns}$  at  $10\text{ Hz}$  repetition rate. The detection was ensured by a R1767 Hamamatsu photomultiplier through a Jobin–Yvon monochromator

equipped with a 1  $\mu\text{m}$  blazed grating. The signal was visualized and averaged with a Lecroy digital oscilloscope. Treatments of all luminescence data were achieved by using Origin software.

### Solid-state UV/Vis absorption

Absorption spectra were recorded by using the KBr disk method on a Varian Cary 5000 UV/Visible-NIR spectrometer equipped with a diffuse reflectance accessory.

### Magnetic dc and ac measurements

Samples were measured on a Quantum Design MPMS magnetometer on polycrystalline sample embedded in grease to avoid in-field orientation of the crystallites. Measurements were corrected for the diamagnetic contribution, as calculated with Pascal's constants, and for the diamagnetism of the sample holder, as independently determined.

### DFT and ab initio calculations

DFT geometry optimization and TD-DFT excitation energy calculations of the  $[\text{Yb}(\text{Murex})_3]$  complex were carried out with the Gaussian 09 (Revision A.02) package<sup>[52]</sup> employing the PBE0 hybrid functional.<sup>[53]</sup> The "Stuttgart/Dresden" basis sets and effective core potentials were used to describe the yttrium atom,<sup>[54]</sup> whereas all other atoms were described with the SVP basis sets.<sup>[55]</sup> A similar strategy has been already successfully used on similar complexes.<sup>[56]</sup> The first 50 mono-electronic excitations were calculated for the  $[\text{Yb}(\text{Murex})_3]$  complex. In all steps, a modeling of bulk solvent effects (solvent = water) was included through the polarizable continuum model (PCM),<sup>[57]</sup> by using a linear-response non-equilibrium approach for the TD-DFT step.<sup>[58]</sup> Molecular orbitals were sketched by using the Gabedit graphical interface.<sup>[59]</sup>

### Acknowledgements

This work was supported by Région Bretagne, Rennes Métropole, China Scholarship Council (CSC), INSA Rennes, CNRS, Université de Rennes 1 and FEDER. BLG thanks the French GENCI-CINES center for high-performance computing resources (Grant 2012-80649). Thierry Guizouarn from Centre Commun de Mesures Physiques is gratefully acknowledged for his assistance in magnetic measurements.

**Keywords:** lanthanides · ligands · magnetic properties · IR spectroscopy · X-ray diffraction

- [1] a) J. Ribas, *Coordination Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; b) A. Y. Robin, K. M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2127–2157.  
 [2] a) G. B. Kauffman, *Adv. Chem. Ser.* **1967**, *62*, 41–69; b) E. C. Constable, C. E. Housecroft, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1429–1439.  
 [3] a) W. A. Hermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309; b) A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 27–110; c) P. Vanelderen, J. Vancauwenbergh, B. F. Sels, R. A. Schoonheydt, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 483–494; d) C. L. Hill, C. M. Prosser, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 407–455.  
 [4] S. Kitagawa, R. Matsuda, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2490–2509.  
 [5] a) H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279; b) C. Daiguebonne, N. Kerbellec, K. Bernot, Y. Gerault, A. Deluzet, O. Guillou, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5399–5406.  
 [6] S. L. Qiu, G. S. Zhu, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2891–2911.

- [7] E. Coronado, C. Gimenez-Saiz, C. J. Gomez-Garcia, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1776–1796.  
 [8] a) A. D'Aleo, F. Pointillart, L. Ouahab, C. Andraud, O. Maury, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1604–1620; b) C. E. Powell, M. G. Humphrey, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 725–756.  
 [9] a) X. Yi, K. Bernot, F. Pointillart, G. Poneti, G. Calvez, C. Daiguebonne, O. Guillou, R. Sessoli, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11379–11387; b) G. Poneti, K. Bernot, L. Bogani, A. Caneschi, R. Sessoli, W. Wernsdorfer, D. Gatteschi, *Chem. Commun.* **2007**, 1807–1809; c) F. Pointillart, K. Bernot, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1602–1609; d) F. Pointillart, K. Bernot, G. Poneti, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12218–12229; e) K. Bernot, F. Pointillart, P. Rosa, M. Etienne, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6458–6460; f) K. Bernot, J. Luzon, L. Bogani, M. Etienne, C. Sangregorio, M. Shanmugam, A. Caneschi, R. Sessoli, D. Gatteschi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5573–5579; g) K. Bernot, L. Bogani, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7947–7956.  
 [10] a) A. D. Curzons, D. J. C. Constable, D. N. Mortimer, V. L. Cunningham, *Green Chem.* **2001**, *3*, 1–6; b) I. T. Horvath, *Green Chem.* **2008**, *10*, 1024–1028; c) N. Winterton, *Green Chem.* **2001**, *3*, 73–75.  
 [11] a) R. A. Sheldon, R. M. Lau, M. J. Sorgedraeger, F. van Rantwijk, K. R. Seddon, *Green Chem.* **2002**, *4*, 147–151; b) R. A. Sheldon, *Green Chem.* **2005**, *7*, 267–278.  
 [12] a) J. H. Clark, *Green Chem.* **1999**, *1*, 1–8; b) P. T. Anastas, J. B. Zimmerman, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 94A–101A; c) W. Leitner, *Science* **1999**, *284*, 1780–1781.  
 [13] a) H. Fouquet, H. J. Bielig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 816–817; b) E. S. B. Ferreira, A. N. Hulme, H. McNab, A. Quye, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 329–336.  
 [14] R. J. H. Clark, C. J. Cooksey, M. A. M. Daniels, R. Withnall, *Endeavour* **1993**, *17*, 191–199.  
 [15] a) C. J. Cooksey, *Molecules* **2001**, *6*, 736–769; b) J. T. Baker, M. D. Sutherland, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 43–46.  
 [16] a) D. Davidson, E. Epstein, *J. Org. Chem.* **1936**, *1*, 305–314; b) D. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1821–1822.  
 [17] a) S. Jain, P. Guptabhaya, *Talanta* **1992**, *39*, 1647–1652; b) K. S. Balaji, S. D. Kumar, P. Guptabhaya, *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 1972–1975; c) C. T. Lin, J. L. Bear, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 3705–3710; d) S. Kashanian, M. B. Gholivand, S. Madaeni, A. Nikrahi, M. Shamsipur, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1227–1230; e) H. S. Parham, M. Shamsipur, *Polyhedron* **1992**, *11*, 987–991; f) M. M. Farrow, N. Purdie, E. M. Eyring, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2024–2026.  
 [18] N. Alizadeh, M. Shamsipur, *Talanta* **1993**, *40*, 503–506.  
 [19] a) M. Shamsipur, A. Esmaeili, M. K. Amini, *Talanta* **1989**, *36*, 1300–1302; b) H. E. Kaufman, E. C. Adams, *Lab. Invest.* **1957**, *6*, 275–283; c) P. D. Spare, *Clin. Chem.* **1964**, *10*, 726–729.  
 [20] M. Shamsipur, S. Madaeni, S. Kashanian, *Talanta* **1989**, *36*, 773–776.  
 [21] R. L. Martin, A. H. White, A. C. Willis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1336–1342.  
 [22] D. L. Kepert, A. H. White, A. C. Willis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1342–1349.  
 [23] C. L. Raston, A. H. White, A. C. Willis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1381–1384.  
 [24] M. C. Favas, D. L. Kepert, A. H. White, A. C. Willis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1350–1368.  
 [25] A. H. White, A. C. Willis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1362–1368.  
 [26] C. L. Raston, A. H. White, A. C. Willis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1368–1372.  
 [27] A. H. White, A. C. Willis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1372–1377.  
 [28] S. R. Hall, B. W. Skelton, A. H. White, A. C. Willis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 639–643.  
 [29] A. H. White, A. C. Willis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1377–1381.  
 [30] M. S. Masoud, T. S. Kassem, M. A. Shaker, A. E. Ali, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2006**, *84*, 549–555.  
 [31] J. C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, *J. Rare Earths* **2010**, *28*, 824–842.  
 [32] J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048–1077.  
 [33] a) G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bull.* **2000**, *25*, 66–71; b) D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, **2006**.  
 [34] N. Ishikawa, *Polyhedron* **2007**, *26*, 2147–2153.

- [35] a) A. Ruiz-Martínez, D. Casanova, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1291–1303; b) S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, D. Avnir, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1693–1708; c) S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2005**, 2209–2233.
- [36] C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2369–2387.
- [37] a) P.-H. Lin, W.-B. Sun, Y.-M. Tian, P.-F. Yan, L. Ungur, L. F. Chibotaru, M. Murugesu, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12349–12352; b) H. L. C. Feltham, F. Klower, S. A. Cameron, D. S. Larsen, Y. Lan, M. Tropicano, S. Faulkner, A. K. Powell, S. Brooker, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11425–11432; c) M. A. Aldamen, S. Cardona-Serra, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Arino, C. Martí-Gastaldo, F. Luis, O. Montero, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3467–3479; d) M. Sugita, N. Ishikawa, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara, Y. Kaizu, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1299–1304; e) J. Long, R. Vallat, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, F. A. Almeida Paz, Y. Guari, J. Larionova, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9974–9976; f) M. E. Boulon, G. Cucinotta, J. Luzon, C. Degl'Innocenti, M. Perfetti, K. Bernot, G. Calvez, A. Caneschi, R. Sessoli, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 368–372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 350–354; g) F. Pointillart, B. Le Guennic, S. Golhen, O. Cador, O. Maury, L. Ouahab, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 615–617; h) J. L. Liu, K. Yuan, J. D. Leng, L. Ungur, W. Wernsdorfer, F. S. Guo, L. F. Chibotaru, M. L. Tong, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8538–8544.
- [38] H. B. G. Casimir, F. K. Du Pre, *Physica* **1938**, *5*, 507–511.
- [39] a) F. Pointillart, S. Klementieva, V. Kuropatov, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, V. Cherkasov, L. Ouahab, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 714–716; b) E. Coronado, C. Gimenez-Saiz, A. Recuenco, A. Tarazon, F. M. Romero, A. Camon, F. Luis, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7370–7372; c) J. J. Baldoví, S. Cardona-Serra, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, A. Palii, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12565–12574.
- [40] a) F. Pointillart, B. Le Guennic, S. Golhen, O. Cador, O. Maury, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1610–1620; b) F. Pointillart, B. Le Guennic, T. Cauchy, S. Golhen, O. Cador, O. Maury, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5978–5990.
- [41] a) K. Senechal-David, A. Hemeryck, N. Tancrez, L. Toupet, J. A. G. Williams, I. Ledoux, J. Zyss, A. Boucekkine, J. P. Guegan, H. Le Bozec, O. Maury, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12243–12255; b) Wang, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12–21; c) K. Senechal, L. Toupet, I. Ledoux, J. Zyss, H. Le Bozec, O. Maury, *Chem. Commun.* **2004**, 2180–2181; d) F. Pointillart, T. Cauchy, O. Maury, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11926–11941.
- [42] a) J. C. G. Bünzli, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 53–61; b) S. V. Eliseeva, J. C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 189–227; c) S. V. Eliseeva, J. C. G. Bünzli, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1165–1176; d) J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078–2085.
- [43] P. Goldner, F. Pellé, D. Meichenin, F. Auzel, *J. Lumin.* **1997**, *71*, 137–150.
- [44] a) M. Asano-Someda, Y. Kaizu, *J. Photochem. Photobiol. A* **2001**, *139*, 161–165; b) N. M. Shavaleev, R. Scopelliti, F. d. r. Gumy, J.-C. G. Bünzli, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7937–7946.
- [45] a) R. F. Ziessel, G. Ulrich, L. Charbonnière, D. Imbert, R. Scopelliti, J.-C. G. Bünzli, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5060–5067; b) F. Auzel, *J. Lumin.* **2001**, *93*, 129–135; c) F. Auzel, *Electro-Optics Optical Materials* **2002**, *19*, 89–94; d) P. Goldner, F. Pellé, F. Auzel, *J. Lumin.* **1997**, *72–74*, 901–903.
- [46] F. Silva, O. L. Malta, C. Reinhard, H. U. Gudel, C. Piguet, J. E. Moser, J. C. G. Bünzli, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1670–1677.
- [47] C. Reinhard, H. U. Gudel, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1048–1055.
- [48] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- [49] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [50] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849–854.
- [51] a) T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal in *WinPLOTR: A Windows tool for powder diffraction pattern analysis*, Vol. 378–33 (Eds.: R. Delhez, E. J. Mittemeijer), Trans. Tech Publications Ltd., Zurich, Uetikon, **2001**, pp. 118–123; b) W. Kraus, G. Nolze, *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, *29*, 301–303.
- [52] Gaussian 09 Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [53] a) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170; b) M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029–5036.
- [54] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1993**, *85*, 441–450.
- [55] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [56] G. Cosquer, F. Pointillart, B. Le Guennic, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8488–8501.
- [57] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3093.
- [58] a) M. Cossi, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4708–4717; b) R. Improta, V. Barone, G. Scalmani, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 054103.
- [59] A. R. Allouche, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 174–182.

Received: October 1, 2013

Published online on January 8, 2014



DOI:10.1002/ejic.201301358

## Alkylation Effects in Lanthanide Complexes Involving Tetrathiafulvalene Chromophores: Experimental and Theoretical Correlation between Magnetism and Near-Infrared Emission

Goulven Cosquer,<sup>[a]</sup> Fabrice Pointillart,<sup>\*[a]</sup> Julie Jung,<sup>[a]</sup> Boris Le Guennic,<sup>\*[a]</sup> Stéphane Golhen,<sup>[a]</sup> Olivier Cador,<sup>[a]</sup> Yannick Guyot,<sup>[b]</sup> Alain Brenier,<sup>[b]</sup> Olivier Maury,<sup>\*[c]</sup> and Lahcène Ouahab<sup>[a]</sup>

**Keywords:** Alkylation / Lanthanides / Magnetic properties / Luminescence / Ab initio calculations

Mononuclear complexes with the formula  $[\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{L}^1)]$  and  $[\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{L}^2)]$  with  $\text{hfac}^- = 1,1,1,5,5,5$ -hexafluoroacetylacetonate,  $\text{L}^1 = 2$ -{4,5-[4,5-bis(propylthio)tetrathiafulvalenyl]-1*H*-benzimidazol-2-yl}pyridine and  $\text{L}^2 = 2$ -{1-methylpyridyl-4,5-[4,5-bis(propylthio)tetrathiafulvalenyl]-1*H*-benzimidazol-2-yl}pyridine are reported for Ln = Y<sup>III</sup>, Er<sup>III</sup> and Yb<sup>III</sup>. The X-ray structures reveal that the Ln(hfac)<sub>3</sub> moieties are coordinated to the bidentate 1-(2-pyridylmethyl)-benzimidazole acceptor. The coordination polyhedron is described as a more or less distorted triangular dodecahedron prism (*D*<sub>2d</sub> symmetry), depending on the degree of alkylation of the ligand. The influence of this distortion on the magnetic and photophysical properties is determined by the fit of the static magnetic measurements and luminescence spectra. Irradiation of the lowest-energy intraligand charge transfer (ILCTs) bands (21740 cm<sup>-1</sup>) induces the metal-centred

<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> and <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> luminescence for the Er<sup>III</sup> and Yb<sup>III</sup> complexes, respectively. The alkylation enhances both the intensity and lifetime of the Yb<sup>III</sup> luminescence. The Er<sup>III</sup> luminescence can be sensitised by the antenna effect, whereas the Yb<sup>III</sup> luminescence could involve a photoinduced electron transfer (PET). Finally, the evolution of the Yb<sup>III</sup> luminescence spectra shape due to the alkylation is directly correlated to the energy splitting of the *M<sub>J</sub>* states that stem from the <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> multiplet ground state. Ab initio calculations give evidence of the nature of the *M<sub>J</sub>* ground state as well as the orientation of the associated magnetic anisotropy axis (i.e., the one that lies along the less electronegative direction). The key role of the imidazole proton of **L**<sup>2</sup> is highlighted. The calculated energy splitting of the <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> multiplet state perfectly matches the emission lines.

### Introduction

Lanthanide coordination complexes are fascinating objects owing to their peculiar magnetic and luminescent properties. From a magnetic point of view, such molecules present large magnetic moments and anisotropy<sup>[1]</sup> that make them good candidates—sometimes in association with transition-metal ions—for the design of magnetic materials<sup>[2]</sup> such as single-molecule magnets (SMMs).<sup>[3]</sup> The latter objects exhibit a memory effect at the molecular scale and

thus present potential applications in quantum computing<sup>[4]</sup> and spintronic devices.<sup>[5]</sup> From a spectroscopic point of view, the 4*f<sup>n</sup>* electronic configuration generates a large number of electronic levels, the energies of which are well-defined and characteristic of each given lanthanide ion. In consequence, lanthanide ions exhibit specific, line-shape *f*–*f* emissions, which cover a large spectroscopic range from the visible to the near-infrared (NIR). These transitions are Laporte-forbidden,<sup>[6]</sup> which results in very long-lived excited states. These unique luminescence properties combined with the development of lanthanide coordination chemistry have generated new applications in material science for OLEDs,<sup>[7]</sup> in bioimaging, for sensing,<sup>[8]</sup> in time-resolved luminescent immunoassays<sup>[9]</sup> or time-resolved microscopy.<sup>[10]</sup> Nevertheless, since lanthanide ions possess very small molar absorption coefficients, it is necessary to use other processes than a direct excitation of the weak *f*–*f* absorption bands to efficiently populate the lanthanide excited states. The sensitisation can be efficiently achieved by an indirect energy/electron transfer from an organic ligand

[a] Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS, Université de Rennes 1, 263 Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes CEDEX, France  
E-mail: fabrice.pointillart@univ-rennes1.fr  
<http://www.scienceschimiques.univ-rennes1.fr>

[b] Université Claude Bernard Lyon 1, Institut Lumière Matière, UMR 5306 CNRS-Université Lyon 1, 10 rue Ada Byron, 69622 Villeurbanne CEDEX, France

[c] Laboratoire de Chimie, UMR 5182 CNRS-ENS Lyon-Université Lyon 1, 46 Allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07, France

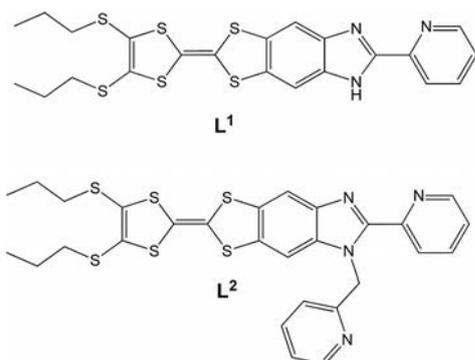
Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201301358>.

that acts as an antenna. Three mechanisms are usually reported that involve either (1) a triplet excited-state sensitisation process, (2) an induced triplet metal-to-ligand charge transfer (MLCT) or (3) a singlet excited-state pathway that involve intraligand charge-transfer (ILCT) excitations.<sup>[11]</sup> In particular, the latter process is appropriate for the sensitisation of the visible Eu<sup>III</sup> luminescence and NIR emitters such as Nd<sup>III</sup>, Er<sup>III</sup> and Yb<sup>III</sup>.<sup>[12]</sup> It was mainly stimulated for practical reasons (glass transparency, reduction of photodamage) and by the emergence of applications in molecular nonlinear optics (NLO).<sup>[13]</sup>

In a first approximation, the sharp lanthanide emission bands are assigned to transitions from the emitting state to the various *J* levels of the ground state. Interestingly, each *J* level is further split into *M<sub>J</sub>* states due to crystal-field effects (10–100 cm<sup>-1</sup>) that can be detected by well-resolved emission spectroscopy. It is worth noting that the same energy splitting is responsible for the thermal variation of the magnetic susceptibility.

In other words, the energy splitting of the *M<sub>J</sub>* states of the multiplet ground state is the origin of both the luminescence contributions and thermal variation of the magnetic susceptibility for a mononuclear complex. In this context, we recently proposed to use the lanthanide luminescence spectroscopy as a tool to probe the energy splitting of the *M<sub>J</sub>* states of the multiplet ground state to fully rationalise molecular magnetism results. To that end, we focused on Yb<sup>III</sup> derivatives since this element is known to present a single luminescence transition (<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>) and is therefore well suited to establish magnetism/luminescence correlation.<sup>[14]</sup> Similar approaches were undertaken almost concomitantly by other groups on Tb or Dy derivatives that featured more complex emission spectra.<sup>[15]</sup>

In the present contribution, the influence of the ligand substitution on both magnetic and luminescence behaviours is investigated. To that end, two families, [Ln(hfac)<sub>3</sub>(L<sup>1</sup>)] and [Ln(hfac)<sub>3</sub>(L<sup>2</sup>)] with hfac<sup>-</sup> = 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonate, non-alkylated L<sup>1</sup> = 2-{4,5-[4,5-bis(propylthio)tetrathiafulvalenyl]-1*H*-benzimidazol-2-yl}pyridine and alkylated L<sup>2</sup> = 2-{1-methylpyridyl-4,5-[4,5-bis(propylthio)tetrathiafulvalenyl]-1*H*-benzimidazol-2-yl}pyridine (Scheme 1), were prepared for Ln<sup>III</sup> = Y, Er and Yb ions and fully characterised. For the Yb<sup>III</sup> derivatives, a direct correlation be-



Scheme 1. Schematic representation of ligands L<sup>1</sup> and L<sup>2</sup>.

tween the emission and magnetic properties is proposed on the basis of both experimental and theoretical points of view.

## Results and Discussion

### Synthesis

The two ligands L<sup>1</sup> and L<sup>2</sup> were previously obtained in a single synthetic step.<sup>[16]</sup> The ligand L<sup>1</sup> was obtained by the direct condensation reaction between the 2-pyridine-carboxaldehyde and the 5,6-diamino-2-[4,5-bis(propylthio)-1,3-dithio-2-ylidene]benzo[*d*]-1,3-dithiole,<sup>[17]</sup> whereas ligand L<sup>2</sup> was surprisingly obtained by means of a Cannizzaro reaction. With this original synthetic route, the (benzimidazol-2-yl)pyridine acceptor was (1) functionalised by a tetrathiafulvalene donor and (2) alkylated in the case of L<sup>2</sup>. In a successive step, the two ligands were coordinated by the Ln(hfac)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O precursors (Ln = Y<sup>III</sup>, Er<sup>III</sup> and Yb<sup>III</sup>), thus giving rise to the complexes [Ln(hfac)<sub>3</sub>(L<sup>*n*</sup>)] (*n* = 1 and 2).

### Crystal Structure Analysis: [(L<sup>1</sup>)Ln(hfac)<sub>3</sub>] with Ln = Y<sup>III</sup> (1), Er<sup>III</sup> (2) and Yb<sup>III</sup> (3)

These three compounds are isostructural, and only the structure of **3** is described. The respective values for **1** and **2** are given in square brackets. The compounds crystallise in the triclinic *P* $\bar{1}$  (no. 2) space group (Table 5). An ORTEP view of **3** is depicted in Figure 1 (Figures S1 and S2 in the Supporting Information for **1** and **2**, respectively). It is composed of one molecule of L<sup>1</sup> and one Yb(hfac)<sub>3</sub> [Y(hfac)<sub>3</sub>, Er(hfac)<sub>3</sub>] unit (Figure 1).

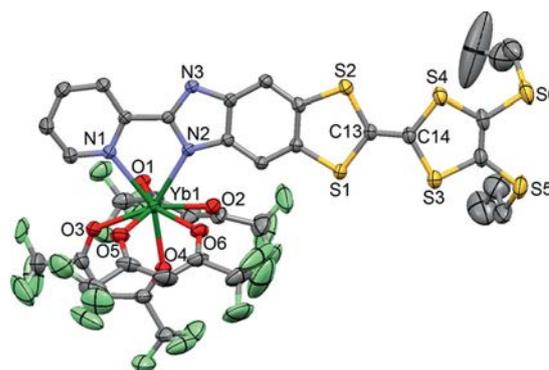


Figure 1. ORTEP view of the asymmetric unit of **3**. Thermal ellipsoids are drawn at 30% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

The Yb<sup>III</sup> (Y<sup>III</sup>, Er<sup>III</sup>) ion is surrounded by six oxygen atoms and two nitrogen atoms that belong to three hfac<sup>-</sup> ligands and one L<sup>1</sup> ligand. The lanthanide ion is coordinated to the pyridine and imidazole moieties, whereas the second nitrogen atom of the latter remains protonated. The average Yb–O distances are shorter [2.296(5) Å [2.336(4) Å, 2.330(5) Å] than the average Yb–N distances [2.448(5) Å [2.500(4) Å, 2.476(5) Å] (Table 1) due to the

Table 1. Selected bond lengths [Å] for complexes 1–6.

	1	2	3	4	5	6
Ln1–N1	2.546(4)	2.534(5)	2.511(4)	2.513(4)	2.496(4)	2.480(5)
Ln1–N2	2.453(4)	2.418(5)	2.403(4)	2.444(4)	2.431(4)	2.416(4)
Ln1–O1	2.369(4)	2.365(5)	2.343(4)	2.308(4)	2.291(4)	2.288(4)
Ln1–O2	2.382(4)	2.371(5)	2.361(4)	2.378(4)	2.376(4)	2.278(5)
Ln1–O3	2.352(4)	2.343(5)	2.326(4)	2.379(4)	2.370(4)	2.237(5)
Ln1–O4	2.298(4)	2.289(5)	2.267(4)	2.284(4)	2.273(4)	2.348(5)
Ln1–O5	2.310(4)	2.312(5)	2.283(4)	2.319(4)	2.306(5)	2.370(4)
Ln1–O6	2.306(3)	2.300(5)	2.281(4)	2.317(4)	2.314(4)	2.254(4)
C13–C14	1.343(7)	1.358(9)	1.341(7)	1.345(7)	1.343(8)	1.338(8)

oxophilic character of the Ln(hfac)<sub>3</sub> Lewis acid. It is worth noting that the Ln–N bond lengths that involve the coordination with the 2-pyridine are longer than the Ln–N that involves the coordination with the imidazole. That is due to the difference in Lewis base character and steric hindrance between the 2-pyridine and imidazole rings. The arrangement of the ligands leads to a distorted coordination polyhedron around the lanthanide ions. This distortion is visualised by continuous shape measures (CShMs) performed with SHAPE 2.1.<sup>[18]</sup> Table 2 collects CShMs for 1–3 for three different polyhedra: square antiprism, triangular dodecahedron and biaugmented trigonal prism. The lower the CShM, the closer the real polyhedron is to the ideal arrangement. Clearly, the coordination polyhedra of 1–3 are better described by *D*<sub>2d</sub> symmetry but are still close to *C*<sub>2v</sub>.

Table 2. SHAPE analysis of the coordination polyhedra around Ln1 in complexes 1 to 6.

	CShM <sub>SAPR-8</sub>	CShM <sub>TDD-8</sub>	CShM <sub>BTPR-8</sub>
	(square antiprism) <i>D</i> <sub>4d</sub>	(triangular dodecahedron) <i>D</i> <sub>2d</sub>	(biaugmented trigonal prism) <i>C</i> <sub>2v</sub>
1	1.963	1.104	1.399
2	1.902	1.074	1.323
3	1.887	1.016	1.383
4	1.215	1.138	1.547
5	1.175	1.095	1.505
6	1.240	1.020	1.471

The C13–C14 central bond length of the tetrathiafulvalene (TTF) moieties [1.341(7) Å] [1.343(7) Å, 1.358(9) Å] at tests the neutrality of **L**<sup>1</sup> in **3** [**1**, **2**]. In the crystal, dimers of molecules are formed through hydrogen bonds {N3–H3...O1 = 2.094(4) Å [2.094(4) Å, 2.094(4) Å]} between the protonated imidazole ring and the O1 atom of the neighbouring molecule. Thus the benzimidazole-2-pyridine of the two neighbouring molecules generates intermolecular acceptor–acceptor (A–A) interactions. Each of these dimers performs “head-to-tail” π–π stacking with the neighbouring molecule through intermolecular donor–acceptor (D–A) interactions. The combination of the intermolecular A–A and D–A interactions leads to the formation of a one-dimensional organic network along the *a* axis (Figure 2, a).

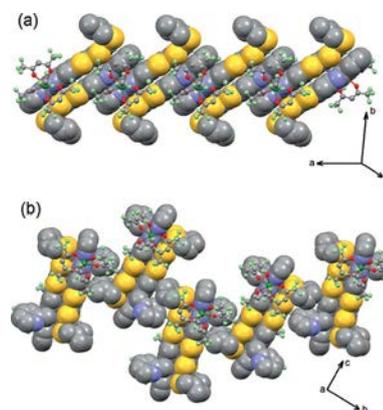


Figure 2. (a) Crystal packing of **3** highlighting the one-dimensional organic network (spacefill representation). (b) Crystal packing of **6** highlighting the dimerisation of the molecules.

### 2-[1-Methylpyridyl-4,5-[4,5-bis(propylthio)tetrathiafulvalenyl]-1H-benzimidazol-2-yl]pyridine (**L**<sup>2</sup>)

The ligand crystallises in the triclinic *P* $\bar{1}$  (no. 2) space group (Table 5). An ORTEP view of **L**<sup>2</sup> is depicted in Figure 3. The TTF core is planar, whereas the planes formed by the pyridine ring and the benzimidazole moiety make an angle of 13.0(1)°. This differs significantly from the X-ray structure of **L**<sup>1</sup><sup>[17]</sup> with (1) a boat conformation of the TTF core and (2) the pyridine–benzimidazole acceptor that lies in the same plane as the TTF fragment. Both the methyl-2-

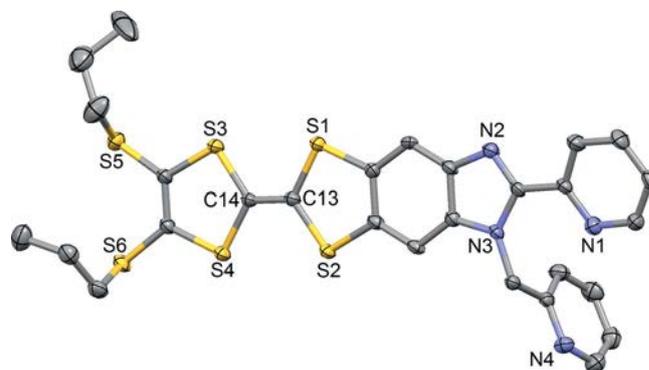


Figure 3. ORTEP view of the asymmetric unit of **L**<sup>2</sup>. Thermal ellipsoids are drawn at 50% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

pyridine arm and the benzimidazole-2-pyridine moiety interact [ $C-H25\cdots N3 = 2.583(3) \text{ \AA}$  and  $C-H23B\cdots N1 = 2.424(3) \text{ \AA}$ ]. The crystal packing reveals a regular one-dimensional stacking along the  $a$  axis (Figure S3 in the Supporting Information), which shows close  $S2\cdots S3 = 3.571(1) \text{ \AA}$  contacts. Once again this differs from the crystal packing of **L**<sup>1</sup> for which a strong dimerisation was observed.<sup>[17]</sup>

**$[(L^2)Ln(hfac)_3]$  [ $Ln = Yb^{III}$  (**4**),  $Er^{III}$  (**5**) and  $Yb^{III}$  (**6**)]**

These three compounds are isostructural. Therefore, the structure of **6** is described and the respective values for **4** and **5** are given in square brackets, respectively. Compound **6** [**4**, **5**] crystallises in the monoclinic  $P2_1/c$  (no. 14) space group (Table 5). Compound **6** [**4**, **5**] is similar to **3** [**1**, **2**] with the asymmetric unit composed of one **L**<sup>2</sup> ligand and one  $Yb(hfac)_3$  [ $Y(hfac)_3$ ,  $Er(hfac)_3$ ] unit (Figure 4) [Figures S4 and S5 in the Supporting Information], except that the hydrogen atom on N3 is replaced by a methyl-2-pyridine arm by alkylation. This arm is not coordinated to the lanthanide that remains linked to the (2-pyridyl)benzimidazole acceptor. The presence of this arm leads to significant structural modifications. In particular, a new arrangement of the  $hfac^-$  anions is observed due to steric hindrance of the methyl-2-pyridine moiety. The coordination polyhedra preserve the  $D_{2d}$  symmetry but are now closer to the  $D_{4d}$  symmetry instead of  $C_{2v}$  (Table 2).

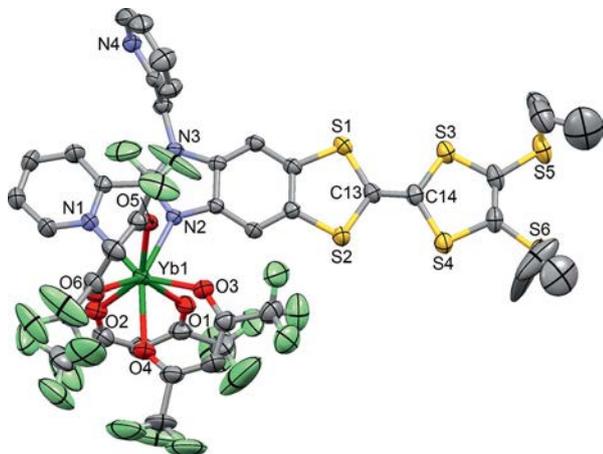


Figure 4. ORTEP view of the asymmetric unit of **6**. Thermal ellipsoids are drawn at 30% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

The crystal packing is also affected by the alkylation. Indeed the intermolecular A–A interactions are cancelled since no hydrogen-bond is present anymore. Only the intermolecular D–A interactions remain, and as a consequence the organic network is now composed of isolated dimers (Figure 2, b).

**Electrochemical Properties**

The electrochemical properties of the ligands and complexes were studied by cyclic voltammetry (Figure S6 in the

Supporting Information). For all samples, two reversible single-electron oxidation waves are observed that correspond successively to the formation of the radical cation and dicationic species (Table 3).

Table 3. Oxidation potentials (V versus SCE,  $nBu_4NPF_6$ , 0.1 M in  $CH_2Cl_2$  at  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ) of the ligands **L**<sup>1</sup> and **L**<sup>2</sup> and complexes **1**–**6**.

	$E_{1/2}^1$	$E_{1/2}^2$
<b>L</b> <sup>1</sup>	0.498	0.902
<b>L</b> <sup>2</sup>	0.504	0.912
<b>1</b>	0.497	0.947
<b>2</b>	0.490	0.912
<b>3</b>	0.498	0.910
<b>4</b>	0.516	0.912
<b>5</b>	0.505	0.908
<b>6</b>	0.498	0.904

These values are anodically shifted relative to the oxidation potentials measured for the parent TTF (380 and 770 mV) due to the electron-withdrawing nature of the 2-pyridylbenzimidazole/2-pyridyl-1-(2-pyridylmethyl)benzimidazole substituents, which makes oxidation of the TTF core more difficult for the free ligands and coordination complexes. The evolution of the oxidation potentials between both ligands and after coordination of the trivalent lanthanides is very weak. The electrochemical properties attest to the reversibility of the oxidation.

**Magnetic Properties:  $Er^{III}$ -Based Compounds **2** and **5****

The  $\chi_M T$  versus  $T$  curves for compounds **2** and **5** are presented in Figure S7 of the Supporting Information. At room temperature, the  $\chi_M T$  values ( $11.42$  and  $11.06 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  for **2** and **5**, respectively) are close to the expected value for one isolated  $Er^{III}$  ion ( $11.48 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) with a  $^4I_{15/2}$  multiplet ground state and  $g_J = 6/5$ .<sup>[19]</sup> The  $\chi_M T(T)$  curves decrease on cooling to reach values of  $5.53$  and  $7.37 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  at 2 K for **2** and **5**, respectively. The decrease follows the depopulation of the ligand-field levels that are constituted of linear combinations of  $M_J$  components of the total kinetic moment depending on the site symmetry.<sup>[19]</sup>

**$Yb^{III}$ -Based Compounds **3** and **6****

The  $\chi_M T$  versus  $T$  curves for compounds **3** and **6** are presented in Figure 5. At room temperature, the  $\chi_M T$  values are rigorously identical for **3** and **6** ( $2.315 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) and close to the expected value for one isolated  $Yb^{III}$  ion ( $2.57 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) with an  $^2F_{7/2}$  multiplet ground state and  $g_J = 8/7$ .<sup>[19]</sup> On cooling,  $\chi_M T$  versus  $T$  curves almost superimpose with a decrease in the  $\chi_M T$  products to  $1.05 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  at 2 K. This decrease is also attributed to the depopulation of the  $M_J$  states of the multiplet ground state. At 2 K, the field dependence of the magnetisation differs significantly between **3** and **6** (Figure 5). Under 50 kOe, the magnetisation is equal to 1.6 and 1.47  $N\beta$  for **3** and **6**, respectively. In the equivalent operators model, the crystal-field effect, which describes the zero-field splitting, is ex-

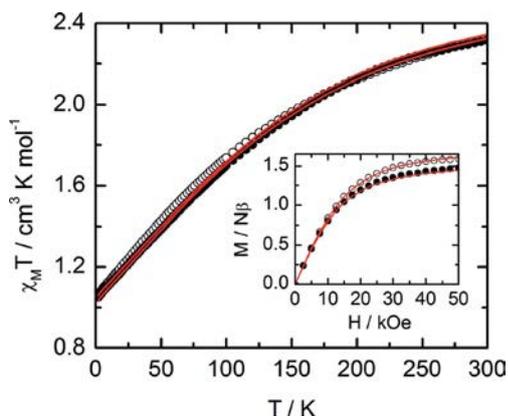


Figure 5. Thermal variation of the  $\chi_M T$  products for **3** (black open circles) and **6** (black filled circles) with best-fit curves (red line). Inset: Magnetisation at 2 K for **3** (black open circles) and **6** (black filled circles) with the simulated curves (red lines).

pressed as polynomials of the total angular momentum matrices ( $J^2$ ,  $J_z$ ,  $J_+$  and  $J_-$ ) in  $O_k^q$  operators.<sup>[20,21]</sup>

$$H = \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k}^k B_k^q O_k^q$$

$M_J$  states are good quantum numbers of  $O_k^0$  ( $k = 2, 4, 6$ ), whereas a mixing occurs for  $q \neq 0$ . To reduce the number of free parameters it is necessary to consider higher symmetry than the real one. The coordination polyhedron in **3** is much more distorted than in **6** on account of the presence of the intermolecular hydrogen bond (Table 2). Indeed, in **6**, the polyhedron is almost as close to  $D_{2d}$  as  $D_{4d}$ , whereas in **3** the difference is much more pronounced. Then we considered a different symmetry for **3** and **6**:  $D_{2d}$  in **3** and  $D_{4d}$  in **6**. In the  $D_{2d}$  environment, the  $O_4^4$  and  $O_4^0$  operators must be added to the three  $O_k^0$  that operate in  $D_{4d}$  environment.<sup>[22]</sup> The best-fit curve for compound **6** is represented in Figure 5 (Table S1 in the Supporting Information). For **3**, we decided a priori to use the  $B_k^0$  values found for compound **6** to account for the similarities of the  $N_2O_6$  environment while keeping only two free parameters ( $B_4^4$  and  $B_4^0$ ; Table S1 in the Supporting Information and Figure 5). The fits are satisfying and for both compounds the field dependence of the magnetisation at 2 K is reproduced well (Figure 5). It must be mentioned that for **3** it is impossible to

Table 4. Energy levels and eigenstates for compounds **3** and **6** extracted from the magnetic data (first two columns). The ground state is set at the origin. The last column contains the position in energy of the emission lines of the  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  excitation with the most energetic line taken at the origin.

	Energy [cm <sup>-1</sup> ]	Eigenstate	Emission
<b>3</b>	0	$0.976 \pm 5/2\rangle + 0.218 \pm 3/2\rangle$	0
	259	$0.976 \pm 3/2\rangle + 0.218 \pm 5/2\rangle$	234
	416	$0.973 \pm 7/2\rangle + 0.232 \pm 1/2\rangle$	409
	522	$0.973 \pm 1/2\rangle + 0.232 \pm 7/2\rangle$	504
<b>6</b>	0	$ \pm 5/2\rangle$	0
	251	$ \pm 3/2\rangle$	284
	459	$ \pm 7/2\rangle$	448
	544	$ \pm 1/2\rangle$	533

correctly reproduce the  $M$  versus  $H$  curve if considering a  $D_{4d}$  environment, which is a signature of the distortion of the coordination polyhedron.

In **6** the eigenstates are pure with an  $M_J = \pm 5/2$  ground state, whereas of course in **3** the  $M_J$  states are mixed with a ratio 95:5% between  $\pm 5/2$  and  $\pm 3/2$   $M_J$  states. The energy levels and the eigenstates are gathered in Table 4. As expected, the main contributions to the eigenvectors belong to the same  $M_J$  states in both compounds.

## Photophysical Properties

### Absorption Properties

The absorption properties of solutions of the free ligands **L**<sup>1</sup> and **L**<sup>2</sup>, and complexes **1–6** in  $CH_2Cl_2$  were studied (Figures 6 a,b, 7 a,b and Figure S9 in the Supporting Information). The Y<sup>III</sup>-based compounds **3** and **6** were also studied in the solid state to allow comparisons of their emissive properties. To support and rationalise the experimental attributions of the absorption spectra, time-dependent density functional theory (TD-DFT) calculations were performed on the DFT-optimised geometries (see the Experimental Section) of the ligands **L**<sup>1</sup> and **L**<sup>2</sup> and the Y<sup>III</sup> analogues **1** and **4** (Figures 6 c,d, 7 c,d; Tables S1 and S2 in the Supporting Information). The absorption spectra of all the coordination complexes of the same series are identical and thus the experimental absorption spectrum of the Yb<sup>III</sup> analogue can be compared with the Y<sup>III</sup> calculated one. The corresponding molecular orbital (MO) diagrams are given in Figure S8 of the Supporting Information.

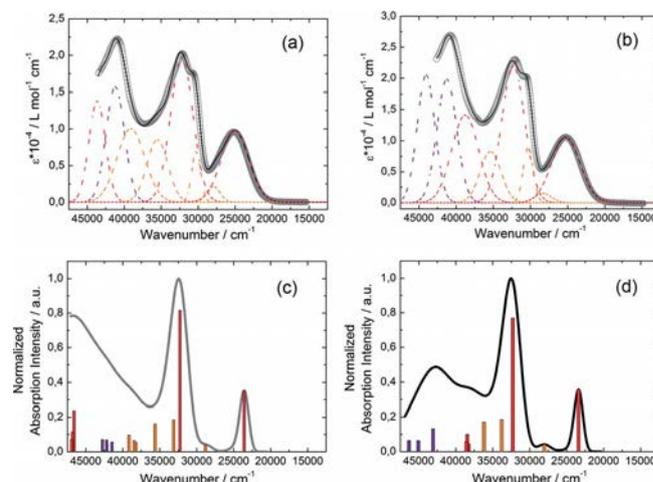


Figure 6. Experimental UV/Vis absorption spectra of solutions ( $c = 4 \times 10^{-5}$  M) of ligands (a) **L**<sup>1</sup> and (b) **L**<sup>2</sup> (open grey circles) in  $CH_2Cl_2$ . Respective Gaussian decompositions (dashed lines) and best fit (full black line),  $R = 0.9982$  for **L**<sup>1</sup> and  $R = 0.9992$  for **L**<sup>2</sup>. Theoretical absorption spectra of (c) **L**<sup>1</sup> (grey line) and (d) **L**<sup>2</sup> (black line). The sticks represent the mean contributions of the absorption spectra that are listed in Table S1 in the Supporting Information.

The experimental absorption curve of **L**<sup>1</sup> was deconvoluted into eight bands (Figure 6, a). The calculated UV/Vis absorption spectrum for **L**<sup>1</sup> (Figure 6, c) reproduces the ex-

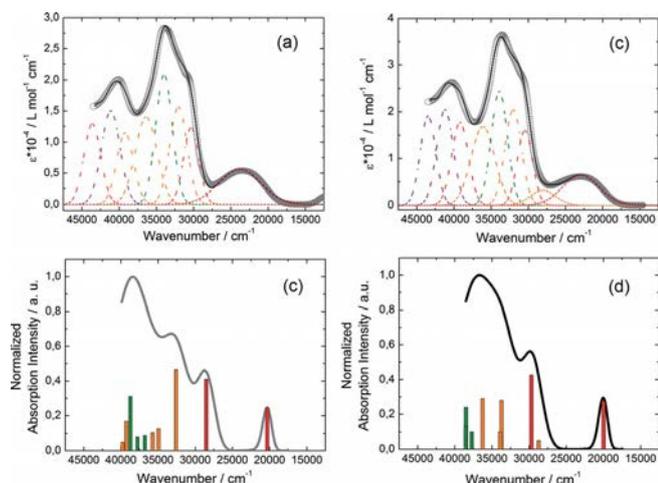


Figure 7. Experimental UV/Vis absorption spectra of solutions ( $c = 4 \times 10^{-5}$  M) of (a) **1** and (b) **4** (open grey circles) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Respective Gaussian decompositions (dashed lines) and best fit (full black line),  $R = 0.9987$  for **1** and  $R = 0.9990$  for **4**. Theoretical absorption spectra of (c) **1** (grey line) and (d) **4** (black line). The sticks represent the mean contributions of the absorption spectra that are listed in Table S3 in the Supporting Information.

perimental curve well. The low-energy band was calculated at the average value of  $23582 \text{ cm}^{-1}$  (experimental value at  $25000 \text{ cm}^{-1}$ , red Gaussian component) and attributed to  $\pi-\pi^*$  HOMO  $\rightarrow$  LUMO TTF-to-ImPy intraligand charge transfers (ILCT) (Figure 6, Table S2 in the Supporting Information). The following five absorption bands centred at  $27900$ ,  $30300$ ,  $32200$ ,  $35500$  and  $39100 \text{ cm}^{-1}$  were calculated at the average energies of  $28843$ ,  $33133$ ,  $32270$ ,  $35629$  and  $38623 \text{ cm}^{-1}$ , respectively. They are all attributed to  $\pi-\pi^*$  and  $\pi-\sigma^*$  intra-TTF transitions (ID) except the strong one centred at  $32200 \text{ cm}^{-1}$ , which is attributed to the HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO (84%) ILCT (Table S1 in the Supporting Information). It is worth noting that for both ligands the calculations first give the HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO (84%) ILCT followed by the HOMO  $\rightarrow$  LUMO+4 (33%) ID on the energy scale, whereas the order is experimentally reversed. This is due to the underestimation of the energy of ILCT-type transitions in strongly conjugated systems. The highest-energy bands ( $41200$  and  $43700 \text{ cm}^{-1}$  for the purple and red decompositions, respectively; Figure 6, a) are calculated at the average energies of  $41945$  and  $46775 \text{ cm}^{-1}$ , respectively. They are mainly attributed to intraligand (IL) and ILCT excitations. The experimental and calculated absorption properties of **L**<sup>2</sup> are similar to those of **L**<sup>1</sup>. Nevertheless, the alkylation of the imidazole ring slightly increases the acceptor character of the coordinating moiety as attested by the calculated energies of the two strong HOMO  $\rightarrow$  LUMO (96%) ( $23401 \text{ cm}^{-1}$ ) and HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO (79%) ( $32300 \text{ cm}^{-1}$ ) ILCTs, which are lower in **L**<sup>2</sup> than in **L**<sup>1</sup>. The calculations highlight the ILCT contributions that involve the HOMO+3 orbital centred on the methyl-2-pyridine unit in the excitations localised at  $28038$  and  $38586 \text{ cm}^{-1}$ .

TD-DFT calculations for the **Y**<sup>III</sup> complexes were performed only in the  $0-39500 \text{ cm}^{-1}$  energy range (50 excitations) due to the size of the system to evaluate the coordi-

nation effect of the **Y**(hfac)<sub>3</sub> moiety. For **1**, the calculated data reproduce the experimental absorption curve well (Figure 7).

The lowest-energy bands were calculated at the average values of  $20324 \text{ cm}^{-1}$  (experimental value is found at  $23800 \text{ cm}^{-1}$ , red component) and are attributed to the  $\pi-\pi^*$  HOMO  $\rightarrow$  LUMO (98%) ILCT. That is significantly lower (by  $3258 \text{ cm}^{-1}$ ) than the energy calculated for the free ligand **L**<sup>1</sup> ( $23582 \text{ cm}^{-1}$ ) due to the electron-withdrawing effect of the **Y**(hfac)<sub>3</sub> moiety, which decreases the electron density of both acceptor- and donor-centred orbitals (Figure S8 in the Supporting Information). Thus, the LUMO and HOMO orbitals are stabilised by  $5160$  and  $1370 \text{ cm}^{-1}$ , respectively. The same reason explains the stabilisation ( $3733 \text{ cm}^{-1}$ ) of the HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO (98%) ILCT. The appearance of a new absorption band centred at  $37764 \text{ cm}^{-1}$  (experimental green component centred at  $34000 \text{ cm}^{-1}$ ) is observed after coordination of the **Y**(hfac)<sub>3</sub> moiety. It is attributed to intra-hfac<sup>-</sup> excitations. In a first approximation, the absorption properties of **4** are very similar to those of **1**. Nevertheless some differences are identified. The decrease in the electron density of the PyImPy acceptor due to the coordination of the **Y**(hfac)<sub>3</sub> moiety is slightly weaker than for the ImPy acceptor because the methyl-2-pyridine is not affected by this coordination. Thus, the slightly weaker stabilisation of the LUMO orbital after coordination ( $4676 \text{ cm}^{-1}$ ) leads to a mixing with the hfac<sup>-</sup>-centred orbitals (Figure S8 in the Supporting Information). Consequently, the LUMO and LUMO+1 orbitals are delocalised on the hfac<sup>-</sup> anions and the PyImPy acceptor.

The absorption properties of **3** and **6** in the solid state give similar results to those in solution, except for the lowest-energy range in which an additional absorption band is observed (Figure S10 in the Supporting Information) that might be attributed to possible intermolecular charge transfers in solid-state.<sup>[12b]</sup>

## Emission Properties

### Ligand-Centred Luminescence

The emission spectra of the ligands and related **Y**<sup>III</sup> complexes are represented in Figure 8 and Figures S11–S13 in the Supporting Information. At room temperature, excitation at  $26320 \text{ cm}^{-1}$  ( $380 \text{ nm}$ ) in the  $\pi-\pi^*$  HOMO  $\rightarrow$  LUMO ILCT (see above) of ligand **L**<sup>1</sup> results in a weak broad ligand-centred emission with a maximum at  $19270 \text{ cm}^{-1}$  (Figure S12 in the Supporting Information). For **L**<sup>2</sup>, no fluorescence was observed under the same conditions. At  $77 \text{ K}$ , this emission disappears and an intense, structured signal appears with maxima at  $17036$  and  $17065 \text{ cm}^{-1}$  for **L**<sup>1</sup> (Figure S12 in the Supporting Information) and **L**<sup>2</sup> (Figure S13 in the Supporting Information), respectively. For the related **Y**<sup>III</sup> derivatives **1** and **4**, a visible excitation of  $21740 \text{ cm}^{-1}$  ( $460 \text{ nm}$ ) was used to irradiate the  $\pi-\pi^*$  HOMO  $\rightarrow$  LUMO ILCT. At room temperature, both complexes display a very weak ligand-centred fluorescence with maxima at  $18597$  and  $18553 \text{ cm}^{-1}$

for **1** (Figure S14 in the Supporting Information) and **4** (Figure 8, a), respectively. For **1**, the stabilisation of  $673\text{ cm}^{-1}$  of the  $^1\pi\pi^*$  state with respect to  $L^1$  is attributed to the coordination of the  $Y(\text{hfac})_3$  moiety. As for the free ligand, the decrease in the temperature to 77 K leads to the disappearance of the fluorescence, which aids the appearance of the almost identically structured signal observed for the free ligand with maxima at  $17035$  and  $17095\text{ cm}^{-1}$  for **1** (Figure S14 in the Supporting Information) and **4** (Figure 8, a), respectively. The luminescence decay can be nicely fitted by a monoexponential function (Figure 8, b), thereby allowing the estimation of a very long lifetime ( $3.10\text{ ms}$ ) for complex **4**. This result clearly confirms that the low-temperature structure emission corresponds to phosphorescence that arises from the ligand-centred triplet state.

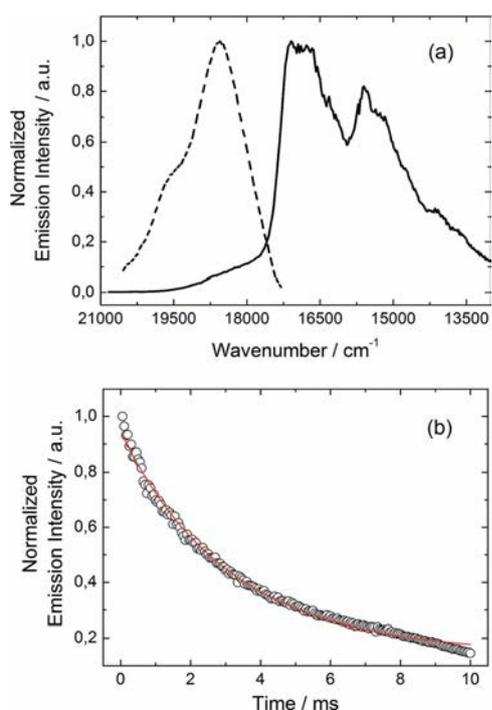


Figure 8. (a) Fluorescence spectrum at room temperature (dashed line) and phosphorescence spectrum (full line) at 77 K of **4** in the visible range for  $\lambda_{\text{ex}} = 21740\text{ cm}^{-1}$  (460 nm) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Spectra are normalised and not drawn on the same vertical scale. (b) Phosphorescence decay of **4** recorded at  $16665\text{ cm}^{-1}$  (600 nm) in degassed  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 77 K under  $21740\text{ cm}^{-1}$  (460 nm) excitation for **4**. The red line represents monoexponential fit.

## Metal-Centred Luminescence

### *Er*<sup>III</sup>-Based Complexes

Emission properties of solutions of **2** and **5** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  were measured at 77 K and room temperature (Figure 9 and Figure S14 in the Supporting Information).

Upon irradiation at  $21740\text{ cm}^{-1}$  in the lowest-energy absorption band ( $\pi\text{-}\pi^*$  HOMO $\rightarrow$ LUMO ILCT), two different emissions were observed and assigned to the ligand-centred phosphorescence at  $16779$  (for **2**) and  $16835\text{ cm}^{-1}$  (for **5**), and to an emission centred at  $6520\text{ cm}^{-1}$  ( $1534\text{ nm}$ )

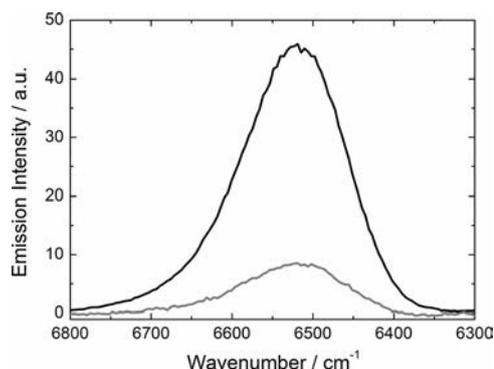


Figure 9. Luminescence spectra of **2** (grey line) and **5** (black line) in the NIR range for  $\lambda_{\text{ex}} = 21740\text{ cm}^{-1}$  (460 nm) at 77 K in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

that is characteristic of the  $\text{Er}^{\text{III}}\ ^4I_{13/2}\rightarrow\ ^4I_{15/2}$  transition. Increasing the temperature induces a broadening and a significant decrease in the metal-centred signal probably due to thermal vibrations, which favour nonradiative de-excitations. Nevertheless, the maxima of the luminescence signal remain at the same value. At room temperature, no ligand-centred emission is further observed. It was recently demonstrated that the presence of a low-energy ILCT transition can suggest a sensitisation that occurs directly through the transfer of energy from the charge-transfer state.<sup>[12]</sup> The presence of the phosphorescence signal at 77 K suggests that the  $^3\pi\pi^*$  state should be also involved in the sensitisation mechanism. In the present case, it is difficult to discriminate between the possible sensitisation processes, and both energy transfers from singlet and triplet excited states might occur simultaneously.

### *Yb*<sup>III</sup>-Based Complexes

Emission properties of **3** and **6** were studied at room temperature and 77 K in the solid state and in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution (Figure 10 and Figure S15 in the Supporting Information). The excitation of the samples with an energy of  $21740\text{ cm}^{-1}$  induces an  $\text{Y}^{\text{III}}$  ion-centred luminescence, which is assigned to the  $^2F_{5/2}\rightarrow\ ^2F_{7/2}$  emission.

It is worth noting that the presence of low-energy ILCT transitions allows the sensitisation of  $\text{Yb}^{\text{III}}$  with long wavelength up to 530 nm localised in the visible part of the spectra. The energy of the donor excited state can be estimated from the zero-phonon transition wavelength  $E_{0-0}(^1\pi\pi^*)$  at  $20790\text{ cm}^{-1}$  for **3** (2.58 eV) and  $20430\text{ cm}^{-1}$  for **6** (2.53 eV). As for  $\text{Er}^{\text{III}}$  analogues, sensitisation might occur through energy transfer from singlet and/or triplet excited states. In the particular case of  $\text{Yb}^{\text{III}}$ , an additional sensitisation process must be taken into account that involves a stepwise photoinduced electron transfer ( $\Delta G_{\text{ET}}$ ) in the case of electroactive ligands.<sup>[23–25]</sup> It involves the transient formation of an oxidised donor/ $\text{Yb}^{\text{II}}$  species and its feasibility can be estimated using the extended Rehm–Weller<sup>[26]</sup> equation [Equation (1)]

$$\Delta G_{\text{ET}} \geq e_0(E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}) - E_{0-0} - w \quad (1)$$

in which  $e_0$  represents the elementary electron charge,  $E_{\text{ox}}$  the oxidation potential of the electro-donating ligand

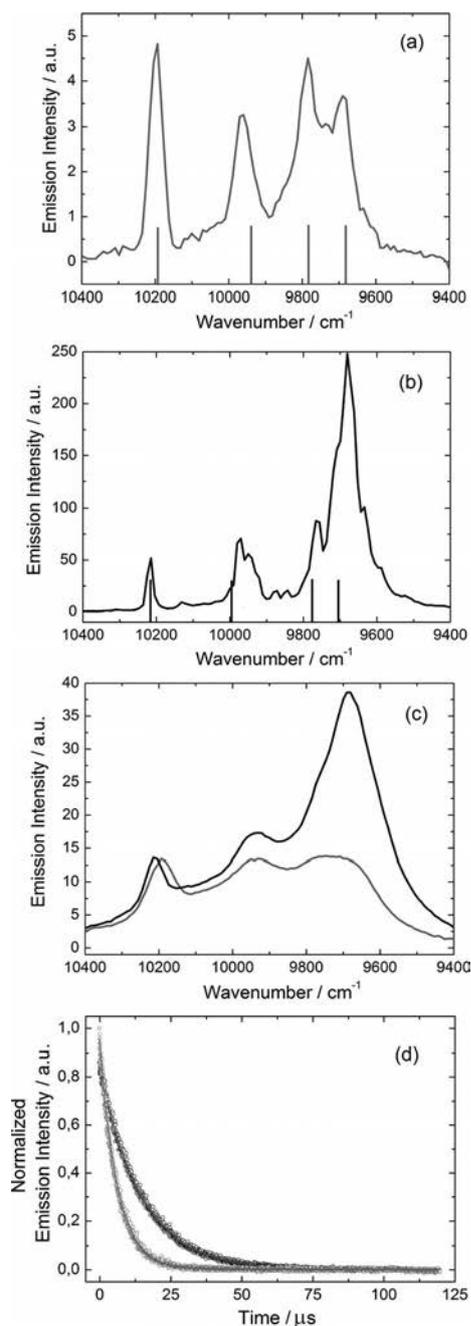


Figure 10. Luminescence spectra of (a) **3** (grey line) with the calculated energy splitting (vertical grey sticks) and (b) **6** (black line) with the calculated energy splitting (vertical black sticks) in the NIR range for  $\lambda_{\text{ex}} = 21740 \text{ cm}^{-1}$  (460 nm) in the solid state at 77 K. (c) Luminescence spectra of **3** (grey line) and **6** (black line) in the NIR range for  $\lambda_{\text{ex}} = 21740 \text{ cm}^{-1}$  (460 nm) in the solid state at room temperature. (d) Decay kinetics of  ${}^2\text{F}_{5/2}$  recorded at  $10200 \text{ cm}^{-1}$  (980 nm) in degassed  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at room temperature under  $21740 \text{ cm}^{-1}$  (460 nm) excitation for **3** (open grey circles) and **6** (open black circles). The red lines represent monoexponential fits.

(0.498 V versus SCE),  $E_{\text{red}}$  the reduction potential of the  $\text{Yb}^{\text{III}}$  ion (−1.65 V versus SCE) and  $E_{0-0}$  the excited-state energy (2.58 and 2.53 eV for **3** and **6**, respectively). In addition,  $w$  represents the stabilisation energy between the different components of the ion pair (0.15 eV for a closely as-

sociated ion pair). Thus,  $\Delta G_{\text{ET}}$  values are equal to −0.582 and −0.577 V for **3** and **6**, respectively. One can note that by taking into account the triplet state instead of the singlet one, the  $\Delta G_{\text{ET}}$  values remain negative, which suggests that the electron-transfer process might be thermodynamically favoured. In other words, the  $\text{Yb}^{\text{III}}$  luminescence sensitisation mechanism could involve a photoinduced electron transfer (PET).

At room temperature in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , the luminescence decay corresponds to a single exponential function of the time that is synonymous with a  ${}^2\text{F}_{5/2}$  state lifetime of 6.2 and 14.6  $\mu\text{s}$  for complexes **3** and **6**, respectively (Figure 10, d). Such decay lifetimes are in the range of the standard  $\{\text{Yb}(\text{hfac})_3(\text{diimine})\}$  luminophores.<sup>[22,27c]</sup> The longer lifetime observed for **6** than **3** can be attributed to the alkylation of the imidazole ring in **6** that cancels out the N–H oscillators. In fact, the alkylation, halogenation or deuteration are well-known synthetic routes to reduce the oscillations and increase the efficiency of the luminescence.<sup>[28]</sup> The effect of the alkylation on the efficiency of the NIR luminescence is also qualitatively visible by comparing the intensity of the emission. Complexes **5** and **6** clearly display a more intense NIR luminescence than the corresponding nonalkylated complexes **2** and **3** (Figure 9 and Figure 10). In the solid state at 77 K, an identical excitation leads to a more structured signal (Figure 10a and b). The comparison of the shapes of the spectra in solution and in the solid state reveals some differences that should be attributed to a reorganisation of the  $\text{hfac}^-$  anions in solution.<sup>[29]</sup> At low temperature, for **3**, four transitions are clearly identified at 10194, 9960, 9785 and 9690  $\text{cm}^{-1}$  that correspond to the degeneracy of the  ${}^2\text{F}_{7/2}$  ground state (Kramer's doublets). One more transition could be identified at 9737  $\text{cm}^{-1}$  and it might be due to the participation of an excited  $M_J$  state of the  ${}^2\text{F}_{5/2}$  multiplet. For **6**, the previous four components were identified at 10214, 9930, 9766 and 9681  $\text{cm}^{-1}$ , but at least two additional contributions are present at 9970 and 9715  $\text{cm}^{-1}$ . These new contributions could be due to the  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  excitation that arises from the second  $M_J$  state of the excited  ${}^2\text{F}_{5/2}$  level ( $\Delta E = 40 \text{ cm}^{-1}$ ). The total splitting of the ground state was determined to be equal to 504 (for **3**) and 533  $\text{cm}^{-1}$  (for **6**) from the various crystal-field sublevels identified at 77 K.

These values can be compared with the splitting previously observed for  $\text{Yb}^{\text{III}}$  ion in a distorted (455  $\text{cm}^{-1}$ ) and regular (372  $\text{cm}^{-1}$ )  $D_3$  symmetry, whereas a splitting of 528  $\text{cm}^{-1}$  was found for  $\text{Yb}^{\text{III}}$  complexes in low symmetry.<sup>[30]</sup> The present values thus correspond to low symmetry, which is in agreement with the distorted triangular dodecahedron polyhedra around the  $\text{Yb}^{\text{III}}$  ion in **3** and **6** (see above).

## Ab Initio Calculations

To gain more insight into the magnetic and luminescent properties of  $\text{Yb}^{\text{III}}$  complexes **3** and **6**, CASSCF/RASSI-SO calculations were carried out on molecular models based on

the X-ray crystal structures (see the Experimental Section). Indeed, to properly account for the competition between the spin–orbit coupling, crystal-field interactions and the multiconfigurational nature of the wavefunction in lanthanide-based compounds, explicitly correlated *ab initio* methods are required. Such an approach was already successfully applied for numerous monometallic Dy<sup>III</sup> SMMs,<sup>[15a,31]</sup> whereas examples of its use for Yb<sup>III</sup> complexes are still scarce.<sup>[15b,32]</sup> First, we concentrated on complex **6** to calibrate our calculation procedure with respect to the energy splitting extracted from the luminescent experiments. At the CASSCF level, the splitting of the ground-state multiplet is strongly underestimated, which is no longer the case if MS-CASPT2 corrections are applied on top of the spin-free wavefunction (see Table S4 and Figure S16 in the Supporting Information). At this level of calculation, an excellent agreement with the experimental energy splitting is obtained (i.e. 0, 210, 436 and 503 cm<sup>-1</sup> versus 0, 284, 448 and 533 cm<sup>-1</sup>; see Figure 10, b). This gives us confidence in using the computed data in the interpretation of the magnetic properties. The  $g_z$  value calculated for the ground-state doublet ( $g_z = 5.3$ ; Table S4 in the Supporting Information) is compatible with the expected value ( $g_z = 5.71$ ) for a pure  $M_J = 5/2$  ground state in the effective spin  $1/2$  model. The calculated energy splitting and the nature of the  $M_J$  ground state are in accordance with the experimental magnetic data since both thermal variation of the  $\chi_M T$  product and the magnetisation at 2 K are reproduced well (Figure S17 in the Supporting Information). The calculated anisotropy direction lies in the less electronegative orientation (i.e., principally along the nitrogen atoms of the imidazole–pyridine acceptor) (Figure 11).

A similar procedure was then undertaken for **3** with again a perfect match between MS-CASPT2 relative energy splitting (0, 252, 407, 504 cm<sup>-1</sup>) and luminescence data (0, 234, 409, 504 cm<sup>-1</sup>) (Figure 10a, Figure S16 and Table S4 in the Supporting Information). However, as shown by (1) the calculated  $g_z$  value ( $g_z = 6.7$ ; Table S4 in the Supporting Information) that strongly differs from the expected  $g_z = 5.71$  for a pure  $M_J = 5/2$  ground state and (2) the computed magnetic susceptibility and magnetisation curves that do not reproduce the experimental results (Figure S17 in the Supporting Information), the calculated data on the molecular model of **3** do not allow a correct description of the ground state. At first, this result appeared surprising since our approach does work correctly for **6**, and complexes **3** and **6** can be considered close cousins. Among the main structural differences between these two Yb<sup>III</sup> compounds, a hydrogen bond between the protonated imidazole ring and the oxygen atom of the neighbouring molecule was evidenced in **3**, whereas the presence of the methyl-2-pyridine arm prevents such weak interactions between neighbouring molecules in **6**. To investigate the effect of this hydrogen bond on the spectroscopic properties of **3**, the neighbouring complex was modelled by an imidazole molecule (Figure S19 in the Supporting Information). The hydrogen atom involved in the hydrogen bond was then described with an extended [3s2p1d] basis set to catch as much as

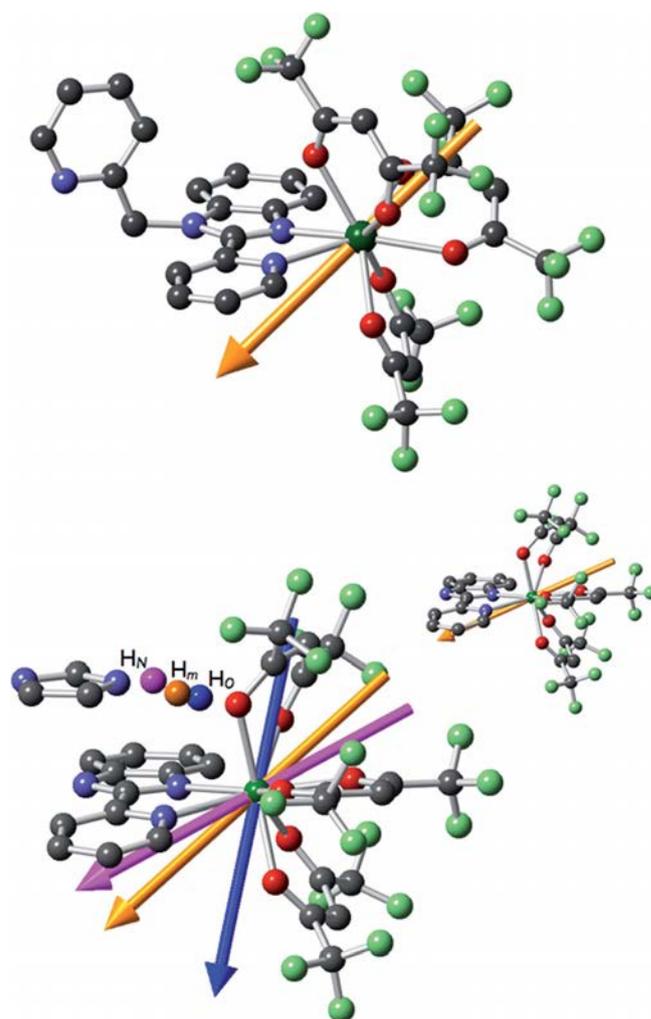


Figure 11. Orientation of the ground-state anisotropy axis for **3** (bottom) and **6** (top). For **3**, the orientation of the axis is given for the different positions of the hydrogen atom involved in the hydrogen bond ( $H_O$  in blue,  $H_m$  in yellow and  $H_N$  in purple) and without the imidazole moiety (in inset).

possible the electronic reorganisation that might be induced by this weak interaction. Another critical aspect concerns the position of the H atom. We thus arbitrarily decided to localise it (1) at the position calculated from X-rays ( $H_N$ ), (2) along the O...N axis at a classical O–H distance ( $H_O$ ) and (3) at the equidistance of N and O ( $H_m$ ). On the one hand, the presence of this hydrogen bond in the calculation only slightly affects the relative energy splitting of the ground-state multiplet (Table S4 in the Supporting Information). Only with  $H_O$  is this splitting reduced with a first excited state much closer to the ground state. On the other hand, the effect on the magnetic properties is clearly demonstrated with a  $g_z$  value that decreases in the order no H >  $H_N$  >  $H_O$  >  $H_m$  (Table S4 in the Supporting Information). At the last position,  $g_z = 5.8$  becomes close enough to the critical  $g_z = 5.71$  to envision a majority of  $M_J = 5/2$  in the ground-state wavefunction.

Concomitantly, the magnetic susceptibility and magnetisation curves are progressively closer to the experimental

ones (Figure S17 in the Supporting Information). The effect on the ground-state magnetic axis is also non-negligible since its orientation clearly depends on the position of the proton (i.e., the magnetic axis progressively rotates in the direction of the proton when the position of the latter progressively moves closer to the lanthanide ion) (Figure 11). It is worth noting that an inverse behaviour was observed in a Dy<sup>III</sup> mononuclear complex,<sup>[15a]</sup> which is in agreement with the prolate Yb<sup>III</sup> electronic distribution relative to the oblate Dy<sup>III</sup> one. Even if a perfect agreement with the experimental results is not fulfilled with this computational description, it does, however, strongly suggest the prominent role of hydrogen bonds and, in consequence, of crystal structure engineering in the design of future molecular magnets.

## Correlation between Luminescence and Magnetic Properties

On the one hand, magnetisation measurements when varying the temperature provide an indirect photograph of the ground-state multiplet splitting through Boltzmann population of the crystal-field levels. On the other hand, light emission toward the ground-state multiplet gives a direct image of the crystal-field effects. Then these two different techniques were used to probe the same energy levels and can thus be assessed.<sup>[14,15,33]</sup>

In this line, the emission spectra at 77 K of **3** and **6** were directly compared with the energy levels extracted from the magnetic measurements (Figure 12). These energy levels and the corresponding eigenstates calculated from the fitting of the magnetic data of compounds **3** and **6** are given in Table 4. Since in the Russell–Saunders coupling scheme the emission spectrum acts as a photograph of the multiplet ground-state splitting, the energy position of the emission lines of the  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  excitations relative to the most

energetic line were also added in Table 4. For both compounds **3** and **6**, the luminescence peak positions are fairly well reproduced with the data extracted from magnetism. Therefore the emission lines can be unambiguously attributed and the energy-level splitting of the ground-state multiplet  $^2F_{7/2}$  that results from the crystal effects identified as a linear combination of  $M_J$  states.

Inversely, the correlation luminescence versus magnetism might emerge from the regeneration of the magnetic data using the luminescence information as input. Let us focus on the  $D_{4d}$  symmetry that was considered for compound **6** (see above). In this symmetry, the energy levels in the ground-state multiplet  $^2F_{7/2}$  can be calculated as a function of the three parameters  $B_2^0$ ,  $B_4^0$  and  $B_6^0$  and the energy gaps between these levels expressed relatively to the ground state. From the four luminescence peak positions at 0, 284, 448 and 533 cm<sup>-1</sup>, three energy gaps are accessible, thereby making it possible to solve a set of equations with three unknown parameters. However, since the eigenstates are not known a priori, 24 possible arrangements of the  $M_J$  states in the four levels might be considered (Table S5 in the Supporting Information). Thus, for each arrangement, the temperature dependence of the magnetic susceptibility was calculated and compared to the experimental results (Figure S18 in the Supporting Information). The arrangements with the ground state  $\pm 7/2$ ,  $\pm 3/2$  or  $\pm 1/2$  can be excluded since they generate a low-temperature limit of  $\chi_M T$  equal to 2.00, 0.38 and 1.35 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup>, respectively. The closest simulation is obtained with an energy-level sequence of  $M_J = \pm 5/2$  (0 cm<sup>-1</sup>),  $\pm 3/2$  (284 cm<sup>-1</sup>),  $\pm 7/2$  (448 cm<sup>-1</sup>) and  $\pm 1/2$  (533 cm<sup>-1</sup>), which closely coincides with the sequence previously extracted from the fitting of the  $\chi_M T$  versus  $T$  curve (Figure S17 in the Supporting Information) with nearly identical Stevens parameters  $B_2^0 = -1.51$  cm<sup>-1</sup>,  $B_4^0 = 0.384$  cm<sup>-1</sup> and  $B_6^0 = 1.038 \times 10^{-3}$  cm<sup>-1</sup>.

## Conclusion

Two families of mononuclear complexes of the formula [Ln(hfac)<sub>3</sub>(L<sup>1</sup>)] and [Ln(hfac)<sub>3</sub>(L<sup>2</sup>)] with Ln<sup>III</sup> = Y, Er and Yb were synthesised and crystallised. Ligand L<sup>1</sup> consists of a TTF core functionalised by the 2-pyridylbenzimidazole acceptor, whereas L<sup>2</sup> is the 2-methylpyridine alkylated form of L<sup>1</sup>. The alkylation of L<sup>1</sup> leads to significant distortion of the coordination polyhedron. These structural changes directly affect the magnetic and photophysical properties.

For the Yb<sup>III</sup> derivatives, the thermal dependence of the  $\chi_M T$  products were fitted and the energy splitting of the  $M_J$  energy states of the  $^2F_{7/2}$  multiplet ground state was determined. Ab initio calculations clearly demonstrate the role of the imidazole proton in the energy splitting and the nature of the  $M_J$  ground state and explain why the alkylation affects the energies and the nature of these  $M_J$  levels. In fact, the anisotropy axis of the ground state lies in the less electronegative direction in agreement with the prolate Yb<sup>III</sup> ion.

Irradiation at 21740 cm<sup>-1</sup> of the Y<sup>III</sup> derivatives led to weak fluorescence of the ligands at room temperature and

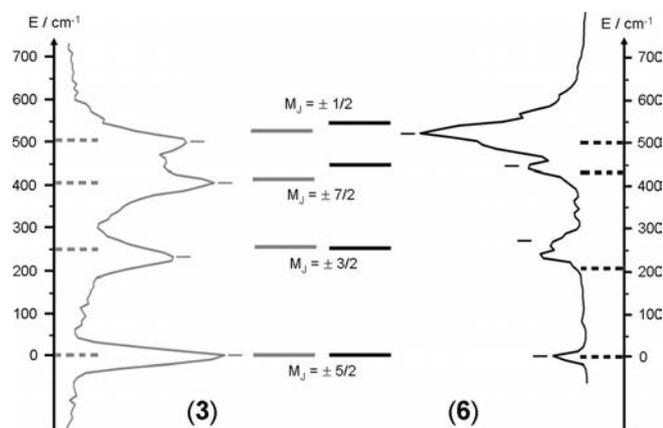


Figure 12. The solid-state 77 K emission spectra are represented with an appropriate shift of the energy scale. Diagram of energy levels for compounds **3** (grey lines) and **6** (black lines) calculated with the parameters given in main text from the magnetic measurements. Labels correspond to the  $M_J$  values. Diagram of energy levels for compounds **3** (dashed grey lines) and **6** (dashed black lines) obtained by MS-CASPT2/RASSI-SO calculations.

phosphorescence at 77 K. Under the same excitation, the Er<sup>III</sup> and Yb<sup>III</sup> derivatives displayed classical metal-centred luminescence, which is attributed to the <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> and <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> transitions, respectively. The alkylation led to (1) an enhancement of the lanthanide emission intensity due to the suppression of the N–H oscillator, (2) a substantial increase in the excited-state lifetime (from 6.2 to 14.6 μs) and (3) a change of the shape of the Yb<sup>III</sup>-centred luminescence that is perfectly reproduced by ab initio calculations with MS-CASPT2 corrections.

This work clearly demonstrates that (1) the shape of the luminescent signal of lanthanides subtly depends on the crystal field (energy splitting of the *M<sub>J</sub>* states) and (2) the luminescence and the magnetism can be experimentally and theoretically correlated, thus opening the door to subsequent investigations on the electronic effects at the root of these behaviours.

Next, we will exploit the prominent role of crystal structure engineering in the design of future molecular magnets to control the magnetic properties. Moreover, the Yb<sup>III</sup> complexes presented herein might be good candidates for photoinduced conducting materials based on organic TTF derivatives and thus offer new attractive ways to achieve photoswitchable conducting materials that involve metal-centred luminescence.

## Experimental Section

**General:** All solvents were dried using standard procedures. 5,6-Diamino-2-[4,5-bis(propylthio)-1,3-dithio-2-ylidene]benzo[*d*]-1,3-dithiole<sup>[34]</sup> and Dy(hfac)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O<sup>[35]</sup> were prepared according to literature procedures. All other reagents were purchased from Aldrich Co. Ltd and were used without further purification.

### Synthesis of the Ligands L<sup>1</sup> and L<sup>2</sup> and Complexes 1–6

**2-{4,5-[4,5-Bis(propylthio)tetrathiafulvalenyl]-1*H*-benzimidazol-2-yl}pyridine (L<sup>1</sup>) and 4,5-Bis(propylthio)tetrathiafulvalene-2-(2-pyridyl)benzimidazolemethyl-2-pyridine (L<sup>2</sup>):** 2-Pyridinecarbaldehyde (1.5 equiv., 0.3 mL, 3 mmol) was slowly added to a solution of 5,6-diamino-2-[4,5-bis(propylthio)-1,3-dithio-2-ylidene]benzo[*d*]-1,3-dithiole (0.909 g, 2.1 mmol) in 1,4-dioxane and was stirred overnight under an aerobic atmosphere. The resulting solution was evaporated to dryness and the red oil was purified by silica flash chromatography (2:1 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ethyl acetate as eluant). The ligands were obtained as a pale orange powder for L<sup>1</sup> [Yield: 305 mg (28%)] and a bright orange powder for L<sup>2</sup> [yield: 244 mg (19%)]. The <sup>1</sup>H NMR and IR (KBr) measurements for L<sup>1</sup> give similar results to those previously published.<sup>[16]</sup> For L<sup>2</sup>: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.04 (t, 6 H), 1.73 (m, 4 H), 2.84 (t, 4 H), 4.13 (s, 2 H), 7.04 (m, 2 H), 7.21 (m, 2 H), 7.59 (m, 2 H), 7.74 (m, 1 H), 7.92 (m, 1 H), 8.61 (m, 2 H) ppm. IR (KBr): ν̄ = 3428, 3261, 1625, 1597, 1444, 1417, 1392, 1090, 880, 788 cm<sup>-1</sup>. Orange single crystals of L<sup>2</sup> were obtained by slow evaporation of a saturated solution of the ligand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**[(L<sup>1</sup>)Ln(hfac)<sub>3</sub>] [Ln = Y<sup>III</sup> (1), Er<sup>III</sup> (2) and Yb<sup>III</sup> (3)]:** A solution of L<sup>1</sup> (10.4 mg, 0.02 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and Ln(hfac)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.02 mmol) (14.9 mg for 1, 16.5 mg for 2 and 16.6 mg for 3) was stirred for 1 h. *n*-Hexane was layered into the solution, and red prismatic single crystals of 1, 2 and 3 were obtained after two weeks of diffusion and evaporation, yields: 15.5 (63%), 14.4 (55%) and

15.0 mg (57%) for 1, 2 and 3, respectively. C<sub>37</sub>H<sub>24</sub>F<sub>18</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S<sub>6</sub>Y (1229.8): calcd. C 36.13, H 1.95, N 3.42; found C 36.09, H 2.02, N 3.39. C<sub>37</sub>H<sub>24</sub>ErF<sub>18</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S<sub>6</sub> (1308.2): calcd. C 33.96, H 1.84, N 3.21; found C 34.05, H 1.90, N 3.22. C<sub>37</sub>H<sub>24</sub>F<sub>18</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S<sub>6</sub>Yb (1313.9): calcd. C 33.82, H 1.83, N 3.20; found C 33.89, H 1.89, N 3.27.

**[(L<sup>2</sup>)Y(hfac)<sub>3</sub>] [Ln = Y<sup>III</sup> (4), Er<sup>III</sup> (5) and Yb<sup>III</sup> (6)]:** A solution of L<sup>2</sup> (12.2 mg, 0.02 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and Ln(hfac)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.02 mmol) (14.9 mg for 4, 16.5 mg for 5 and 16.6 mg for 6) was stirred for 1 h. Red prismatic single crystals of 4, 5 and 6 were obtained after two days of slow evaporation, yield 17.6 mg (63%). C<sub>43</sub>H<sub>29</sub>F<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>6</sub>Y (1320.9): calcd. C 37.03, H 2.08, N 4.02; found C 37.10, H 2.14, N 4.09. C<sub>43</sub>H<sub>29</sub>ErF<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>6</sub> (1399.3): calcd. C 37.03, H 2.08, N 4.02; found C 37.10, H 2.14, N 4.09. C<sub>43</sub>H<sub>29</sub>F<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>6</sub>Yb (1405.1): calcd. C 37.03, H 2.08, N 4.02; found C 37.10, H 2.14, N 4.09.

**Crystallography:** Single crystals were mounted on a Nonius four-circle diffractometer equipped with a CCD camera and a graphite-monochromated Mo-*K*<sub>α</sub> radiation source (λ = 0.71073 Å), from the Centre de Diffractométrie (CDIFX), Université de Rennes 1, France. Data were collected at 293 K. Structures were solved with direct methods using the SIR-92 or SIR-97 programs and refined with a full-matrix least-squares method on *F*<sup>2</sup> using the SHELXL-97 program.<sup>[36]</sup> Crystallographic data are summarised in Table 5.

CCDC-934920 (for 1), -934921 (for 2), -934922 (for 3), -934923 (for L<sup>2</sup>), -934924 (for 4), -934925 (for 5) and -934926 (for 6) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

**Physical Measurements:** Elemental analysis of compounds 1–6 was performed at the Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest, Rennes. Optical spectra were measured using the KBr disk method with a Perkin–Elmer 1600 Series FTIR instrument (resolution 4 cm<sup>-1</sup>) for infrared (IR). <sup>1</sup>H NMR spectra were recorded with a Bruker Ascend 400 spectrometer. Chemical shifts are reported in parts per million referenced to TMS for <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. Cyclic voltammetry was carried out in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> that contained 0.1 M N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> as supporting electrolyte. Voltammograms were recorded at 100 mV s<sup>-1</sup> with a platinum disk electrode. The potentials were measured versus a saturated calomel electrode (SCE). The luminescence spectra were measured with a Horiba–JobinYvon Fluorolog-3 spectrofluorimeter equipped with a three-slit double-grating excitation and emission monochromator with dispersions of 2.1 nm mm<sup>-1</sup> (1200 grooves mm<sup>-1</sup>). The steady-state luminescence was excited by unpolarised light from a 450 W xenon CW lamp and detected at an angle of 90° for diluted solution measurements or at 22.5° for solid-state measurements (front face detection) with a Peltier-cooled red-sensitive Hamamatsu R2658P photomultiplier tube (300–1010 nm). Spectra were reference-corrected for both the excitation-source light-intensity variation (lamp and grating) and the emission spectral response (detector and grating). Uncorrected near-infrared spectra were recorded at an angle of 45° with a liquid-nitrogen-cooled solid indium/gallium/arsenic detector (850–1600 nm). The excitation of the Yb<sup>III</sup> luminescence decays was performed with an optical parametric oscillator from EKSPLA NT342 pumped with a pulsed-frequency-tripled YAG:Nd laser. The pulse duration was 6 ns at 10 Hz repetition rate. The detection was ensured with a R1767 Hamamatsu photomultiplier through a Jobin–Yvon monochromator equipped with a 1 μm blazed grating. The signal was visualised and averaged with a Lecroy digital oscilloscope LT342. The dc and ac magnetic-susceptibility measurements were performed on a solid polycrystalline sample with a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer between 2 and 300 K in an applied magnetic field of 0.2 T for temperatures

Table 5. X-ray crystallographic data for complexes **1–6** and ligand **L<sup>2</sup>**.

	[Y(hfac) <sub>3</sub> (L <sup>1</sup> )] ( <b>1</b> )	[Er(hfac) <sub>3</sub> (L <sup>1</sup> )] ( <b>2</b> )	[Yb(hfac) <sub>3</sub> (L <sup>1</sup> )] ( <b>3</b> )	L <sup>2</sup>
Formula	C <sub>37</sub> H <sub>24</sub> YF <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S <sub>6</sub>	C <sub>37</sub> H <sub>24</sub> ErF <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S <sub>6</sub>	C <sub>37</sub> H <sub>24</sub> YbF <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S <sub>6</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> S <sub>6</sub>
<i>M<sub>r</sub></i> [g mol <sup>-1</sup> ]	1228.9	1308.3	1313.0	610.9
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> 1̄ (no. 2)	<i>P</i> 1̄ (no. 2)	<i>P</i> 1̄ (no. 2)	<i>P</i> 1̄ (no. 2)
<i>a</i> [Å]	12.0845(3)	12.0838(5)	12.0883(4)	5.2845(4)
<i>b</i> [Å]	13.9962(5)	13.9925(6)	13.9875(4)	15.1248(12)
<i>c</i> [Å]	15.1282(5)	15.1161(5)	15.1028(3)	17.8565(14)
<i>α</i> [°]	101.040(2)	101.138(2)	101.286(2)	104.618(4)
<i>β</i> [°]	04.992(2)	105.033(2)	105.153(2)	94.021(4)
<i>γ</i> [°]	94.747(2)	94.770(2)	94.861(2)	91.796(4)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2402.17(13)	2397.84(16)	2392.16(12)	1375.84(19)
<i>Z</i>	2	2	2	2
<i>T</i> [K]	293 (2)	293 (2)	293 (2)	150(2)
Diffraction reflection	8.34 ≤ 2θ ≤ 55.06	2.86 ≤ 2θ ≤ 54.24	3.00 ≤ 2θ ≤ 60.96	2.36 ≤ 2θ ≤ 54.98
<i>ρ</i> <sub>calcd.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.699	1.812	1.823	1.475
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	1.591	2.133	2.334	0.525
Number of reflections	19217	18200	22058	16835
Independent reflections	10975	10570	14445	6178
<i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sub>o</sub> ) <sup>2</sup>	6096	7133	9217	4106
Number of variables	650	635	696	343
<i>R</i> <sub>int</sub> , <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0482, 0.0675, 0.1668	0.0420, 0.0562, 0.1441	0.0396, 0.0547, 0.1313	0.0559, 0.0544, 0.1572
	[Y(hfac) <sub>3</sub> (L <sup>2</sup> )] ( <b>4</b> )	[Er(hfac) <sub>3</sub> (L <sup>2</sup> )] ( <b>5</b> )	[Yb(hfac) <sub>3</sub> (L <sup>2</sup> )] ( <b>6</b> )	
Formula	C <sub>43</sub> H <sub>29</sub> YF <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>6</sub>	C <sub>43</sub> H <sub>29</sub> ErF <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>6</sub>	C <sub>43</sub> H <sub>29</sub> YbF <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>6</sub>	
<i>M<sub>r</sub></i> [g mol <sup>-1</sup> ]	1321.0	1399.3	1405.0	
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (no. 14)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (no. 14)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (no. 14)	
<i>a</i> [Å]	14.2288(3)	14.2026(3)	14.1771(4)	
<i>b</i> [Å]	21.3093(10)	21.2852(6)	21.2223(7)	
<i>c</i> [Å]	17.8700(7)	17.8394(3)	17.8268(6)	
<i>β</i> [°]	97.837(2)	97.7450(10)	97.520(2)	
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	5367.7(3)	5343.7(2)	5317.4(3)	
<i>Z</i>	4	4	4	
<i>T</i> [K]	293(2)	293(2)	293(2)	
Diffraction reflection	6.36 ≤ 2θ ≤ 51.34	2.90 ≤ 2θ ≤ 51.38	4.6 ≤ 2θ ≤ 52.20	
<i>ρ</i> <sub>calcd.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.635	1.728	1.755	
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	1.431	1.916	2.107	
Number of reflections	16212	19330	18407	
Independent reflections	9852	10147	10494	
<i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sub>o</sub> ) <sup>2</sup>	6386	7045	7015	
No. of variables	713	780	787	
<i>R</i> <sub>int</sub> , <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0362, 0.0639, 0.1610	0.0326, 0.0453, 0.1131	0.0306, 0.0495, 0.1231	

of 2–20 K and 1 T for temperatures of 20–300 K. The experimental data were corrected from the diamagnetism of the sample holder, and the intrinsic diamagnetism of the materials was evaluated with Pascal's table.

**Computational Details:** DFT geometry optimisations and TD-DFT excitation energy calculations of the ligands **L<sup>1</sup>** and **L<sup>2</sup>**, and Y<sup>III</sup> analogues (**1** and **4**) were carried out with the Gaussian 09 (revision A.02) package<sup>[37]</sup> by employing the PBE0 hybrid functional.<sup>[38]</sup> The “Stuttgart, Germany/Dresden” basis sets and effective core potentials were used to describe the yttrium atom,<sup>[39]</sup> whereas all other atoms were described with the SVP basis sets.<sup>[40]</sup> A similar strategy was already successfully used on similar complexes.<sup>[41]</sup> The first 50 mono-electronic excitations were calculated for ligands **L<sup>1</sup>**, **L<sup>2</sup>** and for complexes **1** and **4**. In all steps, a modelling of bulk solvent effects (solvent: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) was included through the polarisable continuum model (PCM)<sup>[42]</sup> by using a linear-response non-equilibrium approach for the TD-DFT step.<sup>[43]</sup> Molecular orbitals were sketched using the Gabedit graphical interface.<sup>[44]</sup> Ab initio calculations were carried out for the Yb<sup>III</sup> compounds **3** and **6** using the CASSCF/RASSI-SO/SINGLE\_ANISO approach as implemented

in the MOLCAS 7.6 quantum chemistry package.<sup>[45]</sup> In this approach, the relativistic effects are treated in two steps based on the Douglas–Kroll Hamiltonian. First, the scalar terms are included in the basis-set generation and are used to determine the spin-free wave functions and energies in the complete active space self-consistent field (CASSCF) method.<sup>[46]</sup> Next, spin–orbit coupling was added within the restricted active space state interaction (RASSI-SO) method, which uses the spin-free wave functions as basis states.<sup>[47]</sup> The resulting wave functions and energies are used to compute the magnetic properties, the free-ion parentages and the *g* tensors of the lowest states from the energy spectrum using the SINGLE-ANISO routine.<sup>[48]</sup> Moreover, the effects of dynamic correlation were treated by means of multistate CASPT2 (MS-CASPT2) calculations on top of the spin-free wavefunctions. MS-CASPT2 calculations were restricted to the Ln atom and its first neighbours.<sup>[49]</sup> For both systems, calculations were performed on a simplified version of the complex, where the donor part of the ligand was replaced by two H atoms (Figure S19 in the Supporting Information) since this part of the ligand was shown not to influence the magnetism of such systems in any way. To account for the hydrogen bond induced by the crystal packing of **3**, calculations

were also performed with an imidazole molecule that mimicked the position of the neighbouring molecule (Figure S19 in the Supporting Information). To account for the uncertainty in the position of the hydrogen atom of the hydrogen bond, this hydrogen atom was placed at three different positions along the O...N axis. All atoms were represented by ANO-type basis sets from the ANO-RCC library. The following contractions were used: [9s8p5d4f3g1h] for the Yb ion, [4s3p2d] for the O and the two most central N atoms (first coordination sphere around the Yb ion), [3s2p] for the C, F and remaining N atoms, [3s2p1d] for the H atom involved in the hydrogen bond and [2s] for all the other H atoms. The active space of the self-consistent field (CASSCF) method consisted of the thirteen 4f electrons of the Yb ion spanning the seven 4f orbitals. For a proper description of the spin-orbit coupling on the metal site, the mixing of a large number of states is required. In the present work, state-averaged CASSCF calculations were performed for all the doublets (seven roots) of the Yb ion, all of which were included in the RASSI-SO calculation. The anisotropy tensor of the ground spin-orbit state, as well as the temperature-dependent magnetic susceptibility, the molar magnetisation at 2 K and the energy spectrum were computed to support experimental results.

**Supporting Information** (see footnote on the first page of this article): Experimental details for physical characterisation and complete crystal structure results as a CIF file including bond lengths, angles, and atomic coordinates are deposited as Supporting Information.

## Acknowledgments

This work was supported by the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Rennes Métropole, France, the Université de Rennes 1, France, Région Bretagne and the Fonds Européen de Développement Economique et Régional (FEDER).

- [1] J. C. G. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1897.
- [2] a) R. Sessoli, A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2328 and references cited therein; b) L. Sorace, C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3092, and references cited therein; c) C. Coulon, H. Miyasaka, R. Clerac, *Single-Molecule Magnets and Related Phenomena* (Ed.: R. Winpenny), Springer, Berlin, **2006**, p. 163.
- [3] J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 538.
- [4] a) M. N. Leunberger, D. Loss, *Nature* **2001**, *410*, 789; b) A. Ardavan, O. Rival, J. J. L. Morton, S. J. Blundell, A. M. Tyryshkin, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 057201; c) P. C. E. Stamp, A. Gaita-Arino, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1718.
- [5] A. Candini, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer, M. Af fronte, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2634.
- [6] J. H. van Vleck, *J. Phys. Chem.* **1937**, *41*, 67.
- [7] a) J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, *J. Rare Earths* **2010**, *28*, 824; b) J. Kido, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2347; c) M. D. McGehee, T. Bergstedt, C. Zhang, A. P. Saab, M. B. O'Regan, G. C. Bazan, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1349; d) A. de Bettencourt-Dias, *Dalton Trans.* **2007**, 2229.
- [8] a) J.-C. G. Bünzli, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2729; b) C. P. Montgomery, B. S. Murray, E. J. New, R. Pal, D. Parker, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 925; c) H. Tsukube, S. Shinoda, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2389; d) S. Pandya, J. Yu, D. Parker, *Dalton Trans.* **2006**, 2757; e) R. M. Duke, E. B. Veale, F. M. Pfeffer, P. E. Kruger, T. Gunnlaugsson, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3936; f) C. M. G. dos Santos, A. J. Harte, S. J. Quinn, T. Gunnlaugsson, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2512; g) S. Shinoda, H. Tsukube, *Analyst* **2011**, *136*, 431; h) H. Tsukube, K. Yano, S. Shinoda, *Helv. Chim. Acta* **2009**, *92*, 2488.
- [9] a) V. W.-W. Yam, K. K.-W. Lo, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *184*, 157; b) J. Yuan, G. Wang, *TrAC Trends Anal. Chem.* **2006**, *25*, 490; c) G. Mathis, H. Bazin, in: *Lanthanide Luminescence* (Eds.: P. Hänninen, H. Härmä), Springer, Berlin, Heidelberg, **2010**, p. 1; d) E. G. Moore, A. P. S. Samuel, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 542.
- [10] a) J. Yuan, G. Wang, *J. Fluoresc.* **2005**, *15*, 559; b) A. Beeby, S. W. Botchway, I. M. Clarkson, S. Faulkner, A. W. Parker, D. Parker, J. A. G. Williams, *J. Photochem. Photobiol. B: Biology* **2000**, *57*, 83; c) G. Marriott, R. M. Clegg, D. J. Arndt-Jovin, T. M. Jovin, *Biophys. J.* **1991**, *60*, 1374.
- [11] a) S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, in: *Springer Series on Fluorescence*, chapter 1, vol. 7, *Lanthanide Spectroscopy, Materials, and Bio-applications* (Eds.: P. Hänninen, H. Härmä), Springer, Berlin, vol. 7, **2010**; b) A. D'Aléo, F. Pointillart, L. Ouahab, C. Andraud, O. Maury, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1604; c) S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 189.
- [12] a) A. D'Aléo, A. Picot, A. Beeby, J. A. G. Williams, B. Le Guennic, C. Andraud, O. Maury, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10258; b) F. Pointillart, O. Maury, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7421; c) F. Pointillart, T. Cauchy, O. Maury, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11926; d) F. Pointillart, A. Bourdolle, T. Cauchy, O. Maury, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 978; e) A. Bourdolle, M. Allali, A. D'Aléo, P. L. Baldeck, K. Kamada, J. A. G. Williams, H. Le Bozec, C. Andraud, O. Maury, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 3361.
- [13] a) C. Andraud, O. Maury, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4357; b) A. D'Aléo, A. Picot, P. L. Baldeck, C. Andraud, O. Maury, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10269; c) A. D'Aléo, A. Bourdolle, S. Bulstein, T. Fauquier, A. Grichine, A. Duperray, P. L. Baldeck, C. Andraud, S. Brasselet, O. Maury, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6726; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6622.
- [14] a) F. Pointillart, B. Le Guennic, S. Golhen, O. Cador, O. Maury, L. Ouahab, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 615; b) F. Pointillart, B. Le Guennic, T. Cauchy, S. Golhen, O. Cador, O. Maury, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5978.
- [15] a) G. Cucinotta, M. Perfetti, J. Luzon, M. Etienne, P.-E. Car, A. Caneschi, G. Calvez, K. Bernot, R. Sessoli, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1638; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1606; b) M.-E. Boulon, G. Cucinotta, J. Luzon, C. Degl'Innocenti, M. Perfetti, K. Bernot, G. Calvez, A. Caneschi, R. Sessoli, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 368; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 350; c) J. Long, R. Vallat, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, F. A. A. Paz, Y. Guari, J. Larionova, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9974.
- [16] G. Cosquer, F. Pointillart, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7895.
- [17] J. Wu, N. Dupont, S.-X. Liu, A. Neels, A. Hauser, S. Decurtins, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 392.
- [18] M. Lluell, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, SHAPE (version 2.1), Barcelona, **2013**.
- [19] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, Germany, **1993**.
- [20] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Dover Publications, New York, **1986**.
- [21] a) R. Orbach, *Proc. Phys. Soc. London Sect. A* **1961**, *264*, 458; b) C. Rudowicz, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1985**, *18*, 1415.
- [22] C. GÖrlder-Walrand, K. Binnemans, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, **1996**, *23*, p. 121.
- [23] a) S. Faulkner, B. P. Burton-Pye, T. Khan, L. R. Martin, S. D. Wray, P. J. Skabara, *Chem. Commun.* **2002**, *16*, 1668; b) S. J. A. Pope, B. P. Burton-Pye, R. Berridge, T. Khan, P. Skabara, S. Faulkner, *Dalton Trans.* **2006**, 2907; c) T. Lazarides, M. A. H. Alamiry, H. Adams, S. J. A. Pope, S. Faulkner, J. A. Weinstein, M. D. Ward, *Dalton Trans.* **2007**, 1484.
- [24] a) W. D. Horrocks Jr., J. P. Bolender, W. D. Smith, R. M. Supkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5972; b) R. M. Supkowski, J. P. Bolender, W. D. Smith, L. E. L. Reynolds, W. D. Horrocks Jr., *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-186*, 307.

- [25] a) A. Beeby, S. Faulkner, J. A. G. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1918; b) T. Lazarides, N. M. Tart, D. Sykes, S. Faulkner, A. Barbieri, M. D. Ward, *Dalton Trans.* **2009**, 3971.
- [26] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259.
- [27] a) N. M. Shavaleev, S. J. A. Pope, Z. R. Bell, S. Faulkner, M. D. Ward, *Dalton Trans.* **2003**, 808; b) N. M. Shavaleev, L. P. Morcroft, S. J. A. Pope, Z. R. Bell, S. Faulkner, M. D. Ward, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5283; c) N. M. Shavaleev, G. Accorsi, D. Virgili, Z. R. Bell, T. Lazarides, G. Calogero, N. Armaroli, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 61; d) E. Di Piazza, L. Norel, K. Costuas, A. Bourdolle, O. Maury, S. Rigaut, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6174.
- [28] a) J. Lemonnier, L. Guénée, C. Beuchat, T. A. Wesolowski, P. Mukherjee, D. H. Waldeck, K. A. Gogick, S. Petoud, C. Piguet, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16219; b) L. Aboshyan-Sorgho, H. Nozary, A. Aebischer, J. G. Bünzli, P. Morgantini, K. R. Kittilstved, A. Hauser, S. V. Eliseeva, S. Petoud, C. Piguet, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12674; c) N. M. Shavaleev, R. Scopelliti, F. Gumy, J.-C. G. Bünzli, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2908; d) J. Zhang, P. D. Badger, S. J. Geib, S. Petoud, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2564; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2508; e) N. M. Shavaleev, R. Scopelliti, F. Gumy, J.-C. G. Bünzli, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2908; f) J. Zhang, P. D. Badger, S. J. Geib, S. Petoud, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2564; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2508; g) C. Bischof, J. Wahsner, J. Scholten, S. Trosien, M. Seitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14334.
- [29] a) C. Freund, W. Porzio, U. Giovannella, F. Vignali, M. Pasini, S. Destri, A. Mech, S. Di Pietro, L. Di Bari, P. Mineo, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5417; b) A. Zaïm, H. Nozary, L. Guénée, C. Besnard, J.-F. Lemmonier, S. Petoud, C. Piguet, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7155.
- [30] F. R. Gonçalves Silva, O. L. Malta, C. Reinhard, H. U. Güdel, C. Piguet, J. Moser, J.-C. G. Bünzli, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1670.
- [31] a) L. Ungur, S. K. Langley, T. N. Hooper, B. Moubaraki, E. K. Brechin, K. S. Murray, L. F. Chibotaru, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18554; b) J. J. Le Roy, M. Jeletic, S. I. Gorelsky, I. Korobkov, L. Ungur, L. F. Chibotaru, M. Murugesu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3502; c) J. Ruiz, A. J. Mota, A. Rodriguez-Dieguez, S. Titos, J. M. Herrera, E. Ruiz, E. Cremades, J.-P. Costes, E. Colacio, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7916; d) F. Habib, J. Long, P.-H. Lin, I. Korobkov, L. Ungur, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, M. Murugesu, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2158; e) G. Novitchi, G. Pilet, L. Ungur, V. V. Moshchalkov, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, D. Luneau, A. K. Powell, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1169; f) S.-Y. Lin, W. Wernsdorfer, L. Ungur, A. K. Powell, Y.-N. Guo, J. Tang, L. Zhao, L. F. Chibotaru, H.-J. Zhang, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12939; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12767; g) E. Bartolomé, J. Bartolomé, S. Melnic, D. Prodius, S. Shova, A. Arauzo, J. Luzon, F. Luis, C. Turta, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10153.
- [32] J.-L. Liu, K. Yuan, J.-D. Leng, L. Ungur, W. Wernsdorfer, F.-S. Guo, L. F. Chibotaru, M.-L. Tong, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8538.
- [33] X. Lou, G. Zhang, I. Herrera, R. Kinach, O. Ornatsky, V. Baranov, M. Nitz, M. Winnik, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6223; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6111.
- [34] a) C.-Y. Jia, S.-X. Liu, C. Tanner, C. Leiggenger, L. Sanguinet, E. Levillain, S. Leutwyler, A. Hauser, S. Decurtins, *Chem. Commun.* **2006**, 1878; b) C. Jia, S.-X. Liu, C. Tanner, C. Leiggenger, A. Neels, L. Sanguinet, E. Levillain, S. Leutwyler, A. Hauser, S. Decurtins, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3804.
- [35] M. F. Richardson, W. F. Wagner, D. E. Sands, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *30*, 1275.
- [36] G. M. Sheldrick, *SHELX97 - Programs for Crystal Structure Analysis* (release 97–2), Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, 3400 Göttingen, Germany, **1998**; SIR97 - A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Casciaro, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115.
- [37] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09*, revision A.02, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [38] a) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158; b) M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029.
- [39] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chem. Acc.* **1993**, *85*, 441.
- [40] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [41] a) G. Cosquer, F. Pointillart, B. Le Guennic, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8488; b) F. Pointillart, B. Le Guennic, S. Golhen, O. Cador, O. Maury, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1610; c) F. Pointillart, B. Le Guennic, O. Maury, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1398.
- [42] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999.
- [43] a) M. Cossi, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4708; b) R. Improta, V. Barone, G. Scalmani, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 054103.
- [44] A.-R. Allouche, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 174.
- [45] F. Aquilante, L. De Vico, N. Ferre, G. Ghigo, P. A. Malmqvist, P. Neogrady, T. B. Pedersen, M. Pitonak, M. Reiher, B. O. Roos, L. Serrano-Andres, M. Urban, V. Veryazov, R. Lindh, *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 224.
- [46] B. O. Roos, P. R. Taylor, P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* **1980**, *48*, 157.
- [47] a) P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *155*, 189; b) P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, B. Schimmelpennig, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 230.
- [48] L. F. Chibotaru, L. Ungur, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 064112.
- [49] a) K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218; b) J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, L. Serrano-Andres, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 299.

Received: October 21, 2013

Published Online: December 3, 2013





# Influence of the supramolecular architecture on the magnetic properties of a Dy<sup>III</sup> single-molecule magnet: an ab initio investigation

Julie Jung<sup>1</sup>, Olivier Cador<sup>1</sup>, Kevin Bernot<sup>2</sup>, Fabrice Pointillart<sup>1</sup>, Javier Luzon<sup>3,4</sup> and Boris Le Guennic<sup>\*1</sup>

## Full Research Paper

Open Access

### Address:

<sup>1</sup>Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS - Université de Rennes 1, 263 Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex, France, <sup>2</sup>INSA, ISCR, UMR 6226, Université Européenne de Bretagne, 35708 Rennes, France, <sup>3</sup>Instituto de Ciencia de Materiales de Aragon, CSIC–Universidad de Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain and <sup>4</sup>Centro Universitario de la Defensa, Academia General Militar, Zaragoza, Spain

### Email:

Boris Le Guennic<sup>\*</sup> - boris.leguennic@univ-rennes1.fr

<sup>\*</sup> Corresponding author

### Keywords:

ab initio calculations; dysprosium; magnetic properties; single-molecule magnets; supramolecular effects

*Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, *5*, 2267–2274.

doi:10.3762/bjnano.5.236

Received: 24 July 2014

Accepted: 05 October 2014

Published: 27 November 2014

This article is part of the Thematic Series "Molecular materials – towards quantum properties".

Guest Editor: M. Ruben

© 2014 Jung et al; licensee Beilstein-Institut.

License and terms: see end of document.

## Abstract

Single-crystal angular-resolved magnetometry and wavefunction-based calculations have been used to reconsider the magnetic properties of a recently reported Dy<sup>III</sup>-based single-molecule magnet, namely [Dy(hfac)<sub>3</sub>(L<sup>1</sup>)] with hfac<sup>−</sup> = 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonate and L<sup>1</sup> = 2-(4,5-bis(propylthio)-1,3-dithiol-2-ylidene)-6-(pyridin-2-yl)-5H-[1,3]dithiolo[4',5':4,5]benzo[1,2-d]imidazole. The magnetic susceptibility and magnetization at low temperature are found to be strongly influenced by supramolecular interactions. Moreover, taking into account the hydrogen-bond networks in the calculations allows to explain the orientation of the magnetic axes. This strongly suggests that hydrogen bonds play an important role in the modulation of the electrostatic environment around the Dy<sup>III</sup> center that governs the nature of its magnetic ground-state and the orientation of its anisotropy axes. We thus show here that SMM properties that rely on supramolecular organization may not be transferable into single-molecule devices.

## Introduction

At the molecular level, single-molecule magnets (SMMs) can be seen as magnets in which the magnetic information relies on the magnetic moment of the molecule and its magnetic

anisotropy [1]. Most of SMMs have been characterized as bulk crystalline material in which intermolecular magnetic interactions are expected to be negligible when compared to the

intramolecular ones. The magnetic properties of a compound have then a molecular origin. However the “single-molecule” terminology can be misleading. In fact, in some particular cases, supramolecular interactions have been evidenced to play a significant role in SMM behavior. For instance, in Mn aggregates, supramolecular organization generates exchange-biased quantum tunneling [2]. The easiest way to evidence these supramolecular effects is to design a diamagnetic solid solution in which the sample is present at a doping level [3–12]. The investigation of such sample shows drastic differences from the bulk and highlights that a “single-molecule” when embedded in its crystalline matrix does not behave as an isolated object. This sensitivity of SMM to their environment makes their insertion into devices [13–15] trickier than expected. If SMM are considered for quantum information processing [16–19], supramolecular interactions are expected to generate decoherence [20]. If spin-based devices [13] are considered, the influence of supramolecular interactions has to be characterized very well before deposition of the molecule on a surface. This implies new strategies and new investigation tools [21,22]. When the molecule benefits from a well-known architecture [23,24] that can be optimized for grafting [25,26] the magnetic properties of the molecular object can be kept at the surface [27,28]. This is a tremendous breakthrough in magnetic molecular science that opens the way to molecular surface magnetometry [29]. However, in a “core-shell” picture, where the core is the magnetic ion and the shell its organic surrounding, shell deformation upon grafting can drastically impact the properties of the molecule. A good example is Tb-phthalocyanine molecule, which is one of the most efficient SMM [30]. Depending on the surface and the grafting or deposition mode [25,31–33], it can show erratic hysteresis and even some depth-dependence of the magnetic behavior when multilayers are considered [34]. In order to overcome these drawbacks and to understand their origin, many studies have been undertaken on single-crystals to extensively characterize the magnetic anisotropy of the molecules [9,10,35–38] and its evolution with ligand modifications [39–41]. These studies have been performed mainly on lanthanide-based SMMs as these ions are expected to be extremely sensitive to modifications of the surrounding [42,43]. The first strong experimental evidence has been given by the investigation of DyDOTA (where H<sub>4</sub>DOTA = 1,4,7,10-tetraazacyclododecane *N,N',N'',N'''*-tetraacetic acid) the Dy derivative of the famous GdDOTA that is a commercial contrast agent used in MRI [44]. In this molecule, lanthanide coordination is ensured by one DOTA ligand and one water molecule which provides the “contrast properties” of the compound [45]. A general assumption was that these properties were governed by the Ln–O bond that was supposed to be close to the easy magnetization axis of the molecule. Synergistic investigation by single-crystal magnetometry, low temperature luminescence,

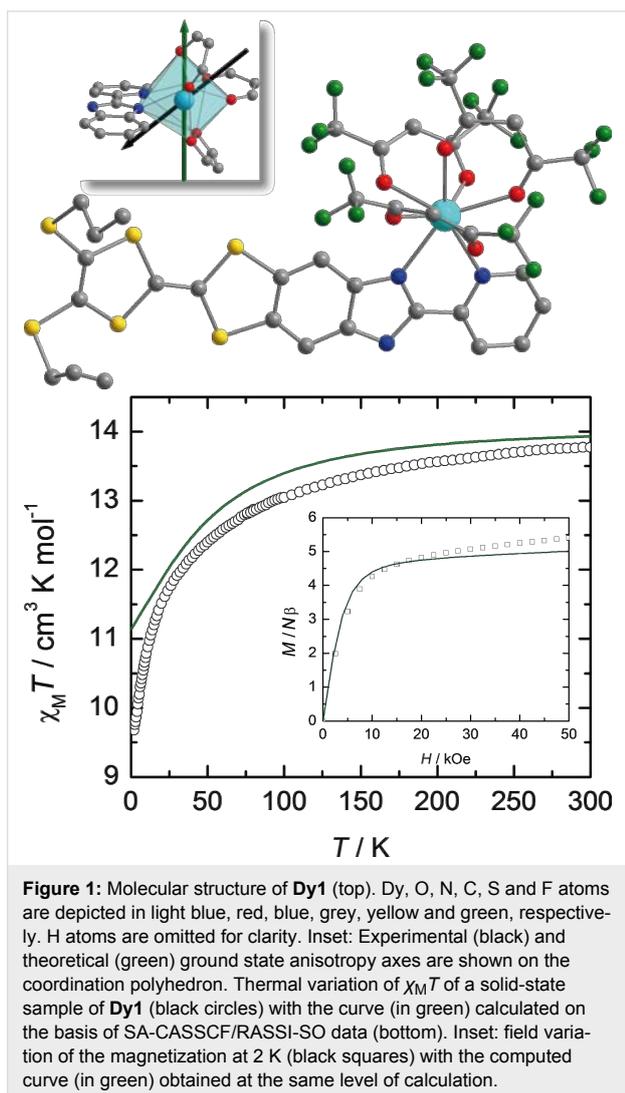
and wavefunction-based ab initio calculations, has demonstrated that subtle modification of the Dy<sup>III</sup> environment such as the rotation of the water molecule is enough to be the driving force of the easy-axis orientation in such a molecule [40]. Subsequent investigations have shown that all lanthanides from Tb to Yb are affected in the same way [36]. This reveals that this subtle effect can be considered as a general property of 4f open-shell ions whatever their ground-state parity. This opens the way to close theoretical examinations of Ln-based SMMs as simple electrostatic approaches were not able to reproduce such results [46].

The influence of the surrounding on Ln-based SMM can also be highlighted through a supramolecular point of view. As an example, the special packing of two analogous Yb-based molecules in which H-bonds are present or not, drastically influences the orientation of the magnetic easy axis [12,39]. In the latter, multiconfigurational post-Hartree–Fock calculations demonstrated that the relative position of one hydrogen atom along the N–H···O bonding mode tailors its orientation.

In the present article, a Dy<sup>III</sup>-based SMM in which supramolecular effects impact the magnetic properties is investigated on the basis of single-crystal angular-resolved magnetometry and ab initio calculations.

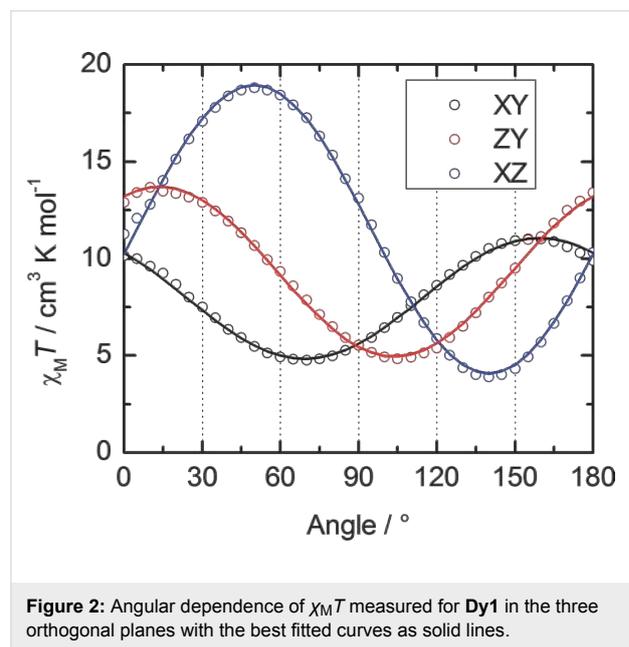
## Results and Discussion

We have focused our investigation on two Dy<sup>III</sup>-based complexes that were reported by some of us recently [12]. As a short reminder, both complexes are mononuclear species of the general formula [Dy(hfac)<sub>3</sub>(L<sup>1</sup>)] (**Dy1**) and [Dy(hfac)<sub>3</sub>(L<sup>2</sup>)] (**Dy2**). **Dy1** crystallizes in the triclinic *P*–1 (No. 2) space group with a unit cell composed of mononuclear complexes of the formula [Dy(hfac)<sub>3</sub>(L<sup>1</sup>)] with hfac<sup>–</sup> = 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonate and L<sup>1</sup> = 2-(4,5-bis(propylthio)-1,3-dithiol-2-ylidene)-6-(pyridin-2-yl)-5H-[1,3]dithiolo[4',5':4,5]benzo[1,2-d]imidazole. In this complex, the Dy<sup>III</sup> ion is surrounded by six oxygen atoms and two nitrogen atoms belonging to three hfac<sup>–</sup> ligands and one bis-chelating L<sup>1</sup> ligand (Figure 1). The average Dy–O distances are shorter (2.35(3) Å) than the average Dy–N distances (2.50(6) Å). **Dy2** crystallizes in the monoclinic *P*2<sub>1</sub>/*c* (No. 14) space group and the unit cell is composed of mononuclear complexes of the formula [Dy(hfac)<sub>3</sub>(L<sup>2</sup>)] with L<sup>2</sup> = 2-(4,5-bis(propylthio)-1,3-dithiol-2-ylidene)-6-(pyridin-2-yl)-5-(pyridin-2-ylmethyl)-5H-[1,3]dithiolo[4',5':4,5]benzo[1,2-d]imidazole (Figure S1, Supporting Information File 1). As for **Dy1**, the Dy<sup>III</sup> ion is surrounded by six oxygen atoms and two nitrogen atoms belonging to three hfac<sup>–</sup> ligands and one bis-chelating L<sup>2</sup> ligand. The average Dy–O and Dy–N distances are equal to 2.34(4) Å and 2.49(5) Å, respectively. The formation of “head to tail” dimers is observed in both compounds.



Despite their identical coordination spheres the experimental magnetic properties of the two compounds differ significantly. Indeed, in the condensed phase the thermal variations of  $\chi_M T$  as well as the field variations of the magnetization at 2 K do not match (Figure 1 and Figure S1, Supporting Information File 1). While for both complexes the high temperature values of  $\chi_M T$  coincide and are close to the expected value for a  ${}^6\text{H}_{15/2}$  multiplet ( $14.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) [47], on cooling the values of  $\chi_M T$  of **Dy1** is far below the ones of **Dy2**. On the other hand, the magnetization at 2 K increases linearly for **Dy1** at fields higher than 1 T while it saturates for **Dy2**. The consequences of these differences is that **Dy2** behaves as a SMM in the solid state while **Dy1** does not [12]. However, the latter behaves as a SMM in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution. This drastic difference of behavior between solid state and solution was attributed, with no clear experimental evidence, to the breaking of the hydrogen-bond network in solution. This is what we would like to clarify in the present work.

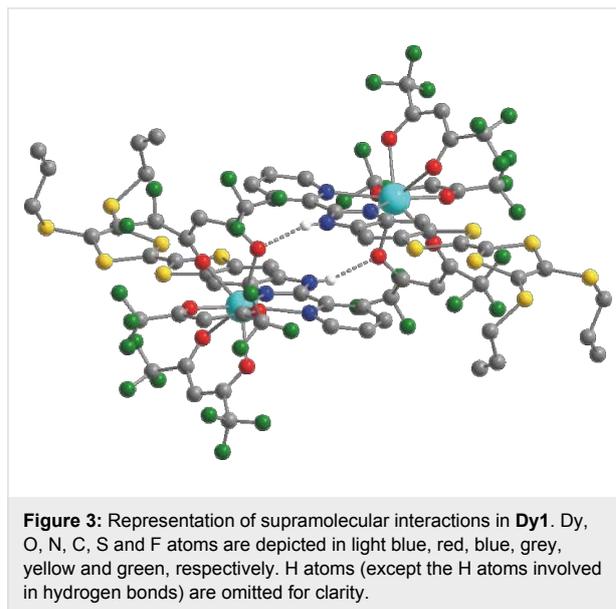
Following this first investigation [12], we took advantage of the uniqueness of the molecule in the  $P-1$  space group to perform single-crystal angular-resolved magnetometry for **Dy1** (see Experimental section) as already done in the case of the  $\text{Yb}^{\text{III}}$  derivative [39]. After indexation of the crystal faces through single-crystal diffraction (Figure S2, Supporting Information File 1), the angular dependence of the magnetization was measured in three orthogonal planes (XY, YZ and XZ) at 2 K with an applied magnetic field of 1 kOe (Figure 2). The data were then fitted assuming that  $M = \chi_M H$ . Rotation of  $H$  in the  $\alpha\beta$ -plane changes the expression of the magnetization to  $M/H = \chi_{\alpha\alpha}(\cos\theta)^2 + \chi_{\beta\beta}(\sin\theta)^2 + 2\chi_{\alpha\beta}(\sin\theta \cos\theta)$ , where  $\alpha$  and  $\beta$  are the directions of the vectors X, Y and Z in a cyclic permutation and  $\theta$  is the angle between  $H$  and  $\alpha$  (Figure 2). The principal values of the Zeeman tensor in the 1/2 effective spin approximation ( $g_z = 14.22$ ,  $g_y = 3.96$  and  $g_x = 9.43$ ) as well as its orientation are extracted (see Supporting Information File 1). First of all, the principal values do not fit with an Ising-type anisotropy ( $g_z = 20$ ,  $g_y = g_x = 0$ ) which agrees with the non-SMM behavior of this compound in the solid state. Secondly, the tensor orientation of the ground state is not lying in any special direction (Figure 1).



Relativistic ab initio calculations (SA-CASSCF/RASSI-SO) have been performed in order to rationalize the observed magnetic properties of both compounds **Dy1** and **Dy2**. We first attempted to reproduce the magnetic data in solely considering isolated molecules (see Experimental section). For **Dy2** the computed  $\chi_M T$  vs  $T$  and  $M$  vs  $H$  curves almost perfectly match the experimental ones (Figure S1, Supporting Information File 1). On the contrary, this “molecular” approach dramati-

cally fails in the case of **Dy1** with a significant discrepancy between calculated and experimental values at the low temperature limit for  $\chi_M T$  (computed:  $\chi_M T = 11.135 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; experimental:  $\chi_M T = 9.67 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , Figure 1). Also, at 2 K the computed  $M$  vs  $H$  curve saturates contrary to the experimental one (Figure 1), a behavior that was already observed for the Yb parents  $[\text{Yb}(\text{hfac})_3(\text{L}^1)]$  and  $[\text{Yb}(\text{hfac})_3(\text{L}^2)]$  [39]. The disagreement for  $[\text{Yb}(\text{hfac})_3(\text{L}^1)]$  was attributed to intermolecular interactions that seem to play a key role in the magnetic properties of this series of complexes. Moreover, the calculated ground state of **Dy1** is almost Ising (see below in Table 1) in contradiction to the solid-state experiments (see above). This result is confirmed by the nature of the calculated ground-state wavefunction that is mainly composed of  $M_J = 15/2$  state with a small contribution of the  $M_J = 11/2$  state. Finally, the orientation of the calculated easy axis differ by more than  $57^\circ$  from the experiment. In short, whereas this “molecular” computational results do not reproduce the solid-state behavior, they are in line with the observations made in solution [12]. The above results showed that a “local” description that only takes into account intramolecular interactions is not able to explain the solid-state magnetism of this complex. As already mentioned in the introduction, subtle geometric effects may change both magnetic susceptibility and orientation of the easy axis [39,40]. Contrary to **Dy2**, intermolecular hydrogen bond networks organize the three dimensional edifice in **Dy1** (Figure 3) [12]. We thus revisit the theoretical interpretation on the basis of these supramolecular interactions.

In **Dy1**, a hydrogen bond is formed between the protonated imidazole ring and the oxygen atom of the neighboring molecule. On the contrary, in **Dy2**, the presence of the 2-methylpyridine arm prevents such weak interactions between neighboring molecules [12]. To mimic this hydrogen bond in the calculations, the neighboring complex in **Dy1** was modeled by an imidazole molecule. Various arbitrary positions of the H atom were considered, i.e., i) at the position calculated from single-crystal X-ray diffraction ( $\text{H}_N$ ), ii) along the  $\text{O} \cdots \text{N}$  axis at a classical  $\text{O}-\text{H}$  distance ( $\text{H}_O$ ) and iii) equidistant to N and O ( $\text{H}_m$ ). In order to cover as much as possible of both the long-range inter-

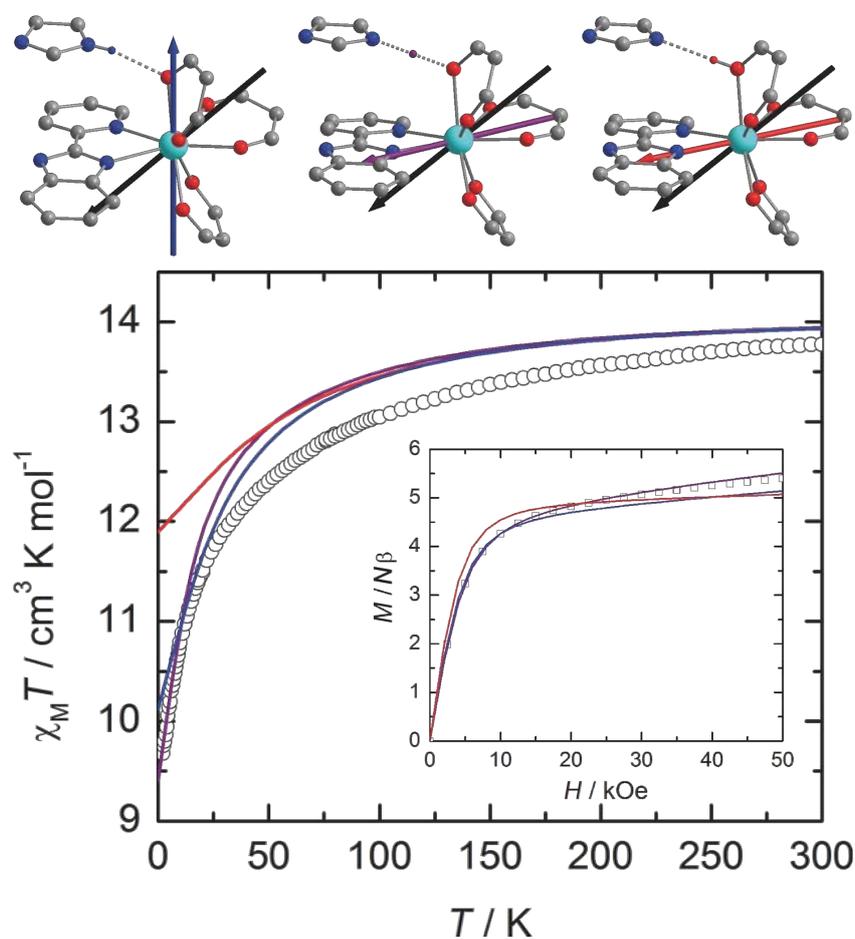


**Figure 3:** Representation of supramolecular interactions in **Dy1**. Dy, O, N, C, S and F atoms are depicted in light blue, red, blue, grey, yellow and green, respectively. H atoms (except the H atoms involved in hydrogen bonds) are omitted for clarity.

actions and the electronic reorganization that might be induced by this weak interaction, the hydrogen atom involved in the hydrogen bond was described with an extended  $[3s2p1d]$  basis set (see Experimental section). First, the presence of this hydrogen bond in the calculations slightly affects the relative energy splitting of the ground-state multiplet. Compared with the non-protonated situation, the whole splitting is slightly reduced for  $\text{H}_m$  and  $\text{H}_N$  whereas it increases for  $\text{H}_O$  (Table 1 and Figure S3, Supporting Information File 1). More importantly, the energy gap between the ground and first excited states is much smaller when the H atom is positioned close to the N atom of the imidazole or in the median position. Thus, the weight of the  $M_J = \pm 15/2$  state in the ground-state wavefunction is significantly lowered and mixing with other  $M_J$  states is observed (Table 1). Concomitantly, the magnetic susceptibility and magnetization curves are progressively closer to the experimental ones (Figure 4). In particular, for the hydrogen atom at the  $\text{H}_m$  position, the low temperature limit for  $\chi_M T$  is well reproduced (computed:  $\chi_M T = 9.40 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; experimental:  $\chi_M T = 9.67 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), as well as the  $M$  vs  $H$  curve at 2 K. As shown in Figure 4 the location of the proton has a non-negli-

**Table 1:** Computed ground-state anisotropy tensor for **Dy1** for different positions of the hydrogen atom involved in the hydrogen bond. The weights of the  $\pm M_J$  components of the calculated ground-state wavefunction, the relative energy of the first excited-state ( $\Delta E$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) and the angle ( $\alpha$ , degrees) between the experimental and computed easy axes are also given.

H atom position	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$\pm M_J$ weights of the GS wavefunction	$\Delta E$	$\alpha$
no H	0.08	0.16	18.87	$0.85 \pm 15/2\rangle; 0.11 \pm 11/2\rangle; 0.03 \pm 7/2\rangle$	91.1	56.9
$\text{H}_O$	0.02	0.03	19.51	$0.94 \pm 15/2\rangle; 0.03 \pm 9/2\rangle; 0.02 \pm 11/2\rangle$	109.7	27.1
$\text{H}_m$	0.83	3.05	17.05	$0.77 \pm 15/2\rangle; 0.10 \pm 9/2\rangle; 0.03 \pm 5/2\rangle; 0.03 \pm 1/2\rangle; 0.03 \pm 3/2\rangle$	34.1	28.5
$\text{H}_N$	0.39	1.25	17.94	$0.78 \pm 15/2\rangle; 0.12 \pm 11/2\rangle; 0.06 \pm 7/2\rangle; 0.03 \pm 3/2\rangle$	48.1	67.0



**Figure 4:** Orientation of the experimental (black) and calculated ground-state anisotropy axes for **Dy1** (top). The orientation of the calculated axis is given for the different positions of the hydrogen atom involved in the hydrogen bond, i.e., from left to right: H<sub>N</sub> (blue), H<sub>m</sub> (purple) and H<sub>O</sub> (red). Thermal variation of  $\chi_M T$  of a solid-state sample of **Dy1** (black circles) with the curve calculated on the basis of SA-CASSCF/RASSI-SO data for the various positions of the H atom (bottom). Inset: field variation of the magnetization at 2 K (black squares) with the computed curve obtained at the same level of calculation.

gible effect on the orientation of the ground state magnetic axis. Whereas this axis is calculated far away from the experimental one if the hydrogen bond is not taken into account ( $\alpha = 57^\circ$ ) or for H<sub>N</sub> ( $\alpha = 67^\circ$ ), the discrepancy is much weaker for H<sub>O</sub> ( $\alpha = 27^\circ$ ) and H<sub>m</sub> ( $\alpha = 29^\circ$ , Table 1). As described previously [10,39,41], the orientation of the axis is governed by the variation of the electrostatic potentials generated by the coordinated atoms on the Dy<sup>III</sup> center (Table S1, Supporting Information File 1). In particular, the charge on the oxygen atom (O5) involved in the hydrogen-bond evolves significantly. This induces large modifications of the charge distribution around Dy<sup>III</sup> with respect to the position of the hydrogen atom. Based on these observations, it seems thus that H<sub>m</sub> is the most suited position for this particular H atom. It may signify that at the time scale of the magnetic measurements an “averaged” position of the H atom along the N–H···O bond has to be considered.

## Conclusion

The understanding of the subtle mechanisms at the origin of the magnetic properties of molecular materials is a prerequisite before anchoring/grafting these molecular architectures onto surfaces, nanoparticles or graphene-based devices. In this work, we have used wavefunction-based calculations combined with single-crystal angular-resolved magnetometry to reconsider the magnetic properties of a recently proposed Dy<sup>III</sup>-based single-molecule magnet [12]. The magnetic susceptibility and magnetization at low temperature are found to be strongly influenced by supramolecular interactions. Moreover, taking into account the hydrogen-bond networks allows to explain the orientation of the magnetic axes. The computational results suggest that hydrogen bonds have an important influence on the modulation of the electrostatic environment of the Dy<sup>III</sup> ion. As a consequence it also impacts the nature of the Dy magnetic ground state and the orientation of the magnetic axes. Further investi-

gation of the dynamics of the N–H···O bonds and its implication on the magnetic behavior is thus envisaged.

## Experimental

**Computational details.** Ab initio calculations were carried out on model structures of **Dy1** and **Dy2** (see below) by using the SA-CASSCF/RASSI-SO approach, as implemented in the MOLCAS quantum chemistry package (versions 7.6) [48]. In this approach, the relativistic effects are treated in two steps on the basis of the Douglas–Kroll Hamiltonian. First, the scalar terms were included in the basis-set generation and were used to determine the spin-free wavefunctions and energies in the complete active space self consistent field (CASSCF) method [49]. Next, spin-orbit coupling was added within the restricted-active-space-state-interaction (RASSI-SO) method, which uses the spin-free wavefunctions as basis states [50,51]. The resulting wavefunctions and energies are used to compute the magnetic properties and the g-tensors of the lowest states from the energy spectrum by using the pseudo-spin  $S = 1/2$  formalism in the SINGLE-ANISO routine [52,53]. The calculated ground state wavefunction were obtained from the RASSI-SO results by using a custom-made program. Cholesky decomposition of the bielectronic integrals was employed to save disk space and speed-up the calculations [54]. For similar reasons, the donor part of the TTF ligand in **Dy1** and **Dy2** was replaced by H atoms [39]. All atoms were represented by ANO-type basis sets from the ANO-RCC library [55,56]. The following contractions were used: [9s8p5d4f3g1h] for the Dy ion, [4s3p2d] for the O and N atoms of the first coordination sphere of the Dy ion, [3s2p] for the C, F and remaining N atoms, [3s2p1d] for the H atom involved in the hydrogen bond and [2s] for all the other H atoms. The active space of the self consistent field (CASSCF) method consisted of the nine 4f electrons of the Dy ion spanning the seven 4f orbitals. State-averaged CASSCF calculations were performed for all of the sextets (21 roots) and quadruplets (224 roots) of the Dy ion. Only 148 quadruplets were added to the 21 sextets to mix through spin–orbit coupling in RASSI-SO. In this case, there was no need to add more quadruplet or doublet roots to converge the wavefunctions and energies of the ground multiplet ( ${}^6\text{H}_{15/2}$ ) of the Dy ion. The anisotropy tensor, the energy of the eight Kramer doublets of the ground spin–orbit state, as well as the temperature-dependent magnetic susceptibility and the molar magnetization at 2 K were computed to support experimental results. Atomic charges were computed by using the LoProp approach [57].

**Magnetic measurements.** Angular-resolved magnetometry was performed on a single-crystal of **Dy1** with a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer by using the horizontal-rotator option. The background of the sample holder was subtracted.

## Supporting Information

Supporting information features molecular structure and magnetic properties of **Dy2**, as well as susceptibility tensor and calculated charges and potentials of **Dy1**.

### Supporting Information File 1

Additional experimental data.

[<http://www.beilstein-journals.org/bjnano/content/supplementary/2190-4286-5-236-S1.pdf>]

## Acknowledgements

This work was supported by the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Rennes Métropole, Université de Rennes 1, Région Bretagne, the Fonds Européen de Développement Economique et Régional (FEDER) and the Agence Nationale de la Recherche (No. ANR-13-BS07-0022-01). B. L. G. thanks the French GENCI-CINES center for high-performance computing resources (grant x2014080649).

## References

- Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Villain, J. *Molecular Nanomagnets*; Oxford University Press, 2006.
- Wernsdorfer, W.; Aliaga-Alcalde, N.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Nature* **2002**, *416*, 406–409. doi:10.1038/416406a
- Habib, F.; Lin, P.-H.; Long, J.; Korobkov, I.; Wernsdorfer, W.; Murugesu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8830–8833. doi:10.1021/ja2017009
- Giraud, R.; Wernsdorfer, W.; Tkachuk, A. M.; Maily, D.; Barbara, B. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 057203. doi:10.1103/PhysRevLett.87.057203
- Johnson, R. C.; Malkin, B. Z.; Lord, J. S.; Giblin, S. R.; Amato, A.; Baines, C.; Lascialfari, A.; Barbara, B.; Graf, M. *J. Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 014427. doi:10.1103/PhysRevB.86.014427
- Ishikawa, N.; Sugita, M.; Wernsdorfer, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3650–3651. doi:10.1021/ja0428661
- Vergnani, L.; Barra, A.-L.; Neugebauer, P.; Rodriguez-Douton, M. J.; Sessoli, R.; Sorace, L.; Wernsdorfer, W.; Cornia, A. *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18*, 3390–3398. doi:10.1002/chem.201103251
- Moro, F.; Kaminski, D.; Tuna, F.; Whitehead, G. F. S.; Timco, G. A.; Collison, D.; Winpenny, R. E. P.; Ardavan, A.; McInnes, E. J. L. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 91–93. doi:10.1039/c3cc46326e
- Yi, X.; Bernot, K.; Cador, O.; Luzon, J.; Calvez, G.; Daiguebonne, C.; Guillou, O. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 6728–6731. doi:10.1039/C3DT50762A
- da Cunha, T. T.; Jung, J.; Boulon, M.-E.; Campo, G.; Pointillart, F.; Pereira, C. L. M.; Le Guennic, B.; Cador, O.; Bernot, K.; Pineider, F.; Golhen, S.; Ouahab, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16332–16335. doi:10.1021/ja4089956
- Jiang, S.-D.; Wang, B.-W.; Su, G.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 7448–7451. doi:10.1002/anie.201004027
- Cosquer, G.; Pointillart, F.; Golhen, S.; Cador, O.; Ouahab, L. *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19*, 7895–7903. doi:10.1002/chem.201300397

13. Bogani, L.; Wernsdorfer, W. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 179–186. doi:10.1038/nmat2133
14. Candini, A.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W.; Affronte, M. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2634–2639. doi:10.1021/nl2006142
15. Urdampilleta, M.; Klyatskaya, S.; Cleuziou, J.-P.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 502–506. doi:10.1038/nmat3050
16. Troiani, F.; Affronte, M. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3119–3129. doi:10.1039/C0CS00158A
17. Timco, G. A.; Faust, T. B.; Tuna, F.; Winpenny, R. E. P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3067–3075. doi:10.1039/C0CS00151A
18. Ardavan, A.; Rival, O.; Morton, J. J. L.; Blundell, S. J.; Tyryshkyn, A. M.; Timco, G. A.; Winpenny, R. E. P. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 057201. doi:10.1103/PhysRevLett.98.057201
19. Aromi, G.; Aguila, D.; Gamez, P.; Luis, F.; Roubeau, O. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 537–546. doi:10.1039/C1CS15115K
20. Takahashi, S.; Tupitsyn, I. S.; van Tol, J.; Beedle, C. C.; Hendrickson, D. N.; Stamp, P. C. E. *Nature* **2011**, *476*, 76–79. doi:10.1038/nature10314
21. Cornia, A.; Mannini, M.; Sainctavit, P.; Sessoli, R. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3076–3091. doi:10.1039/C0CS00187B
22. Mannini, M.; Pineider, F.; Sainctavit, P.; Joly, L.; Fraile-Rodriguez, A.; Arrio, M.-A.; Cartier dit Moulin, C.; Wernsdorfer, W.; Cornia, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 167–171. doi:10.1002/adma.200801883
23. Barra, A.-L.; Caneschi, A.; Cornia, A.; de Biani, F. F.; Gatteschi, D.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Sorace, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5302–5310. doi:10.1021/ja9818755
24. Accorsi, S.; Barra, A.-L.; Caneschi, A.; Chastanet, G.; Cornia, A.; Fabretti, A. C.; Gatteschi, D.; Mortalo, C.; Olivieri, E.; Parenti, F.; Rosa, P.; Sessoli, R.; Sorace, L.; Wernsdorfer, W.; Zoppi, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4742–4755. doi:10.1021/ja0576381
25. Margheriti, L.; Mannini, M.; Sorace, L.; Gorini, L.; Caneschi, A.; Chiappe, D.; Moroni, R.; Buatier de Mongeot, F.; Cornia, A.; Piras, F. M.; Magnani, N.; Sessoli, R. *Small* **2009**, *5*, 1460–1466. doi:10.1002/smll.200801594
26. Pineider, F.; Mannini, M.; Danieli, C.; Armelao, L.; Piras, F. M.; Magnani, N.; Cornia, A.; Sessoli, R. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 187–194. doi:10.1039/B916895H
27. Mannini, M.; Pineider, F.; Sainctavit, P.; Danieli, C.; Otero, E.; Sciancalepore, C.; Talarico, A. M.; Arrio, M.-A.; Cornia, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 194–197. doi:10.1038/nmat2374
28. Mannini, M.; Pineider, F.; Danieli, C.; Totti, F.; Sorace, L.; Sainctavit, P.; Arrio, M.-A.; Otero, E.; Joly, L.; Cezar, J. C.; Cornia, A.; Sessoli, R. *Nature* **2010**, *468*, 417–422. doi:10.1038/nature09478
29. Tancini, E.; Mannini, M.; Sainctavit, P.; Otero, E.; Sessoli, R.; Cornia, A. *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19*, 16902–16905. doi:10.1002/chem.201303585
30. Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.-y.; Kaizu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694–8695. doi:10.1021/ja029629n
31. Malavolti, L.; Mannini, M.; Car, P.-E.; Campo, G.; Pineider, F.; Sessoli, R. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 2935–2942. doi:10.1039/C3TC00925D
32. Margheriti, L.; Chiappe, D.; Mannini, M.; Car, P.-E.; Sainctavit, P.; Arrio, M.-A.; Buatier de Mongeot, F.; Cezar, J. C.; Piras, F. M.; Magnani, N.; Otero, E.; Caneschi, A.; Sessoli, R. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5488–5493. doi:10.1002/adma.201003275
33. Klar, D.; Candini, A.; Joly, L.; Klyatskaya, S.; Krumme, B.; Ohresser, P.; Kappler, J.-P.; Ruben, M.; Wende, H. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 10686–10689. doi:10.1039/C4DT01005A
34. Hofmann, A.; Salman, Z.; Mannini, M.; Amato, A.; Malavolti, L.; Morenzoni, E.; Prokscha, T.; Sessoli, R.; Suter, A. *ACS Nano* **2012**, *6*, 8390–8396. doi:10.1021/nn3031673
35. Bernot, K.; Luzon, J.; Bogani, L.; Etienne, M.; Sangregorio, C.; Shanmugam, M.; Caneschi, A.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5573–5579. doi:10.1021/ja8100038
36. Boulon, M.-E.; Cucinotta, G.; Luzon, J.; Degl'Innocenti, C.; Perfetti, M.; Bernot, K.; Calvez, G.; Caneschi, A.; Sessoli, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 350–354. doi:10.1002/anie.201205938
37. Boulon, M.-E.; Cucinotta, G.; Liu, S.-S.; Jiang, S.-D.; Ungur, L.; Chibotaru, L.; Gao, S.; Sessoli, R. *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19*, 13726–13731. doi:10.1002/chem.201302600
38. Hewitt, I. J.; Tang, J.; Madhu, N. T.; Anson, C. E.; Lan, Y.; Luzon, J.; Etienne, M.; Sessoli, R.; Powell, A. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6352–6356. doi:10.1002/anie.201002691
39. Cosquer, G.; Pointillart, F.; Jung, J.; Le Guennic, B.; Golhen, S.; Cador, O.; Guyot, Y.; Brenier, A.; Maury, O.; Ouahab, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 69–82. doi:10.1002/ejic.201301358
40. Cucinotta, G.; Perfetti, M.; Luzon, J.; Etienne, M.; Car, P.-E.; Caneschi, A.; Calvez, G.; Bernot, K.; Sessoli, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 1606–1610. doi:10.1002/anie.201107453
41. Jung, J.; da Cunha, T. T.; Le Guennic, B.; Pointillart, F.; Pereira, C. L. M.; Luzon, J.; Golhen, S.; Cador, O.; Maury, O.; Ouahab, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *24*, 3888–3894. doi:10.1002/ejic.201400121
42. Rinehart, J. D.; Long, J. R. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078–2085. doi:10.1039/C1SC00513H
43. Luzon, J.; Sessoli, R. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13556–13567. doi:10.1039/c2dt31388j
44. Viswanathan, S.; Kovacs, Z.; Green, K. N.; Ratnakar, S. J.; Sherry, A. D. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2960–3018. doi:10.1021/cr900284a
45. Bottrill, M.; Kwok, L.; Long, N. J. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 557–571. doi:10.1039/B516376P
46. Chilton, N. F.; Collison, D.; McInnes, E. J. L.; Winpenny, R. E. P.; Soncini, A. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, No. 2551. doi:10.1038/ncomms3551
47. Kahn, O. *Molecular Magnetism*; Wiley-VCH: New York, 1993.
48. Aquilante, F.; De Vico, L.; Ferré, N.; Ghigo, G.; Malmqvist, P.-Å.; Neogrady, P.; Bondo Pedersen, T.; Pitoňák, M.; Reiher, M.; Roos, B. O.; Serrano-Andrés, L.; Urban, M.; Veryazov, V.; Lindh, R. *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 224–247. doi:10.1002/jcc.21318
49. Roos, B. O.; Taylor, P. R.; Siegbahn, P. E. M. *Chem. Phys.* **1980**, *48*, 157–173. doi:10.1016/0301-0104(80)80045-0
50. Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *155*, 189–194. doi:10.1016/0009-2614(89)85347-3
51. Malmqvist, P. Å.; Roos, B. O.; Schimmelpfennig, B. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 230–240. doi:10.1016/S0009-2614(02)00498-0
52. Chibotaru, L.; Ungur, L.; Soncini, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4126–4129. doi:10.1002/anie.200800283
53. Chibotaru, L. F.; Ungur, L. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 064112. doi:10.1063/1.4739763
54. Aquilante, F.; Malmqvist, P.-Å.; Pedersen, T. B.; Ghosh, A.; Roos, B. O. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 694–702. doi:10.1021/ct700263h

55. Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O.; Borin, A. C. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 11431–11435. doi:10.1021/jp803213j
56. Widmark, P.-O.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 291–306. doi:10.1007/BF01120130
57. Gagliardi, L.; Lindh, R.; Karlström, G. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 4494–4500. doi:10.1063/1.1778131

## License and Terms

This is an Open Access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/2.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

The license is subject to the *Beilstein Journal of Nanotechnology* terms and conditions: (<http://www.beilstein-journals.org/bjnano>)

The definitive version of this article is the electronic one which can be found at:  
[doi:10.3762/bjnano.5.236](https://doi.org/10.3762/bjnano.5.236)



DOI:10.1002/ejic.201400121

## Magnetic Studies of Redox-Active Tetrathiafulvalene-Based Complexes: Dysprosium vs. Ytterbium Analogues



Julie Jung,<sup>[a]</sup> Tamyris T. da Cunha,<sup>[a,b]</sup> Boris Le Guennic,<sup>\*,[a]</sup>  
Fabrice Pointillart,<sup>\*,[a]</sup> Cynthia L. M. Pereira,<sup>[b]</sup> Javier Luzon,<sup>[c,d]</sup>  
Stéphane Golhen,<sup>[a]</sup> Olivier Cador,<sup>[a]</sup> Olivier Maury,<sup>[e]</sup> and  
Lahcène Ouahab<sup>\*,[a]</sup>

**Keywords:** Lanthanides / Magnetic properties / Luminescence / Ab initio calculations / Crystal field splitting

The two mononuclear complexes [Ln(tta)<sub>3</sub>(L)]·C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> {Ln = Dy<sup>III</sup> and Yb<sup>III</sup>} (tta<sup>-</sup> = 2-thenoyltrifluoroacetate, L = 2-{1-methylpyridyl-4,5-[4,5-bis(propylthio)tetrathiafulvalenyl]-1*H*-benzimidazol-2-yl}pyridine) are isostructural. The lanthanide ions adopt a distorted-square-antiprism coordination polyhedron (*D*<sub>4d</sub> symmetry). The Dy<sup>III</sup> compound behaves like a single-molecule magnet (SMM), whereas no out-of-phase component of the magnetic susceptibility is measured for Yb<sup>III</sup>. The crystal-field splitting of the <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> and <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub>

ground multiplets of Yb<sup>III</sup> and Dy<sup>III</sup>, respectively, were determined by means of ab initio calculations and confirmed by the emission energy lines of the <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> luminescence spectrum in the case of Yb<sup>III</sup>. The nature of the *M<sub>J</sub>* ground states indicates that Yb<sup>III</sup> is not an Ising system, whereas Dy<sup>III</sup> is. The experimental and calculated anisotropy axes for Dy<sup>III</sup> lie along the most negatively charged direction, whereas those for Yb<sup>III</sup> lie almost perpendicularly. Finally, the *g<sub>z</sub>* values corroborate the uniaxiality of the anisotropy axis for Dy<sup>III</sup>.

### Introduction

For more than two decades, molecular magnetism has retained the efforts of both the chemical and the physical community. Recently, the attention has focused on lanthanide ions because of their peculiar physical properties, such as magnetism and luminescence. Indeed, lanthanide ions are known for their strong single-ion anisotropy and their large magnetic moments,<sup>[1]</sup> which make them good candidates to build single-molecule magnets (SMM). Their use in such edifices has increased rapidly since the discovery of a magnetization hysteresis loop in a single lanthanide

complex.<sup>[2]</sup> Magnetic properties of lanthanide coordination compounds strongly depend on the crystal-field splitting of the ground multiplet, which can be controlled by rational synthetic design to drive the charge distribution among the ligands.<sup>[3]</sup> The most efficient synthetic ways to reach the desired axial magnetic anisotropy (Ising anisotropy) have been developed by using the unique atomic nature of poly-chelating ligands, such as polyoxometalates<sup>[4]</sup> and 1,4,7,10-tetraazacyclododecane-*N,N',N'',N'''*-tetraacetic acid<sup>[5]</sup> (fully oxygenated), organometallic sandwich ligands (fully carbonated),<sup>[6]</sup> or phthalocyaninate (fully nitrogenated).<sup>[2]</sup> Another strategy consists in using Ln(β-diketonate)<sub>3</sub> precursors with bis-chelating nitrogenated ligands.<sup>[7]</sup> A powerful ab initio method to determine the energy spectrum and the nature of the *M<sub>J</sub>* states is based on the complete-active-space-self-consistent-field (CASSCF) approach.<sup>[5b,8]</sup> The orientation of the anisotropy axis of the *M<sub>J</sub>* ground state can also be determined with this computational approach to corroborate the experimental investigations of the angular dependence of the magnetization. Until recently, such measurements were limited to triclinic crystals, because only one orientation of the anisotropy tensor was required. However, the method was recently successfully extended to orthorhombic crystals.<sup>[9]</sup>

Lanthanide ions possess specific luminescence properties, which are exploited in several potential applications, especially when lanthanides are associated with β-diketon-

[a] Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS – Université de Rennes 1, 263 Avenue du Général Leclerc 35042 Rennes Cedex, France  
E-mail: fabrice.pointillart@univ-rennes1.fr  
<http://www.scienceschimiques.univ-rennes1.fr>

[b] Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

[c] Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, CSIC – Universidad de Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain

[d] Centro Universitario de la Defensa, Academia General Militar, Zaragoza, Spain

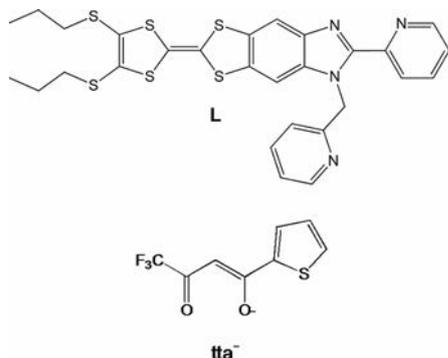
[e] Laboratoire de Chimie UMR 5182 CNRS-ENS Lyon – Université Lyon 1, 46 Allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07, France

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201400121>.

ates.<sup>[10]</sup> Thus, emission spectroscopy is another experimental tool that can be used to establish magneto-structural correlations by assuming that the emission lines are a picture of the crystal-field splitting of the ground multiplet. In this context, the luminescence spectroscopy of lanthanide ions was used to probe the energy splitting of the ground multiplet into  $M_J$  states to fully rationalize molecular-magnetism results. So far, such studies were performed on oblate  $\text{Dy}^{\text{III}}$  and  $\text{Tb}^{\text{III}}$  ions.<sup>[5b,5c,11]</sup> We focused on prolate  $\text{Yb}^{\text{III}}$  derivatives, because this ion presents a single luminescence transition ( ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ ) and is therefore well suited to establish a magnetism–luminescence correlation.<sup>[12]</sup>

The use of tetrathiafulvalene (TTF) derivatives gives rise to a near-IR (NIR) emission and to slow magnetic relaxation in coordination complexes because of its efficient antenna effect<sup>[13]</sup> and structural-agent role<sup>[14]</sup> in its neutral form but also in its radical-cation oxidation state.<sup>[15]</sup> Furthermore, TTF is well known for its redox activity and its ability to build molecular conductors.<sup>[16]</sup> Thus, this is a potential approach to add one more physical property to luminescence and magnetism.

We actually focused our attention on a TTF-based ligand named 2-{1-methylpyridyl-4,5-[4,5-bis(propylthio)tetrathiafulvalenyl]-1*H*-benzimidazol-2-yl}pyridine (**L**) (Scheme 1).<sup>[17]</sup> It was first coordinated to the precursor  $\text{Dy}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{hfac}^- = 1,1,1,5,5,5$ -hexafluoroacetylacetonate) to give a mononuclear complex that behaves as a SMM in both solid state and solution.<sup>[17]</sup> Then, the  $\beta$ -diketonate anion  $\text{hfac}^-$  was replaced by  $\text{tta}^-$  ( $\text{tta}^- = 2$ -thenoyltrifluoroacetate, Scheme 1) to optimize the SMM behaviour. This substitution led to a sufficiently slow magnetic relaxation to observe magnetic bistability below 4 K, once again in both solid state and solution.<sup>[18]</sup> Finally, the  $\text{Yb}(\text{hfac})_3\text{-L}$  couple allowed an efficient NIR luminescence through a possible sensitization involving a photoinduced-electron-transfer (PET) mechanism.<sup>[19]</sup>



Scheme 1. Schematic representation of the ligands **L** and  $\text{tta}^-$ .

In this article, we present the synthesis and characterization of the mononuclear complex  $[\text{Yb}(\text{tta})_3(\text{L})] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$  (**Yb**) and tentatively explain on the basis of results from angular-resolved magnetometry, luminescence, and ab initio calculations why this derivative does not display SMM behaviour, whereas  $[\text{Dy}(\text{tta})_3(\text{L})] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$  (**Dy**) does.

## Results and Discussion

### Crystal Structure Analysis of $[\text{Yb}(\text{tta})_3(\text{L})] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ (**Yb**)

**Yb** crystallises in the triclinic  $P\bar{1}$  ( $N^{\circ}2$ ) space group (Table 2) and is isostructural to the **Dy** complex.<sup>[18]</sup> The  $\text{Yb}^{\text{III}}$  ion is in a  $\text{N}_2\text{O}_6$  distorted-square-antiprism environment ( $D_{4d}$  symmetry). The six oxygen atoms come from the three  $\text{tta}^-$  anions, and the two nitrogen atoms come from the ligand **L** (Figure 1). The central C=C bond length of the TTF core [1.350(8) Å] confirms the neutrality of the TTF moiety. The crystal packing is governed by both a “head-to-tail” arrangement of **L** and  $\pi$ – $\pi$  interactions through the  $\text{tta}^-$  anions, which involve the S7 and S9 atoms (Figure S1). The shortest intermolecular Yb–Yb distance is 9.456 Å long, and the  $\text{Yb}^{\text{III}}$  ions can be considered as isolated from each other.

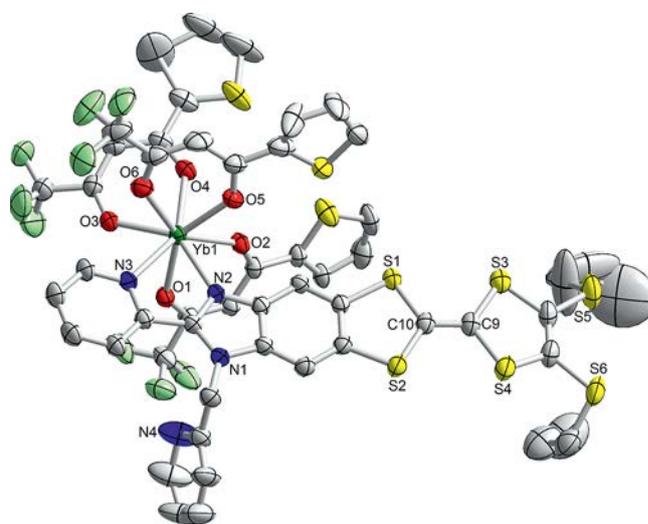


Figure 1. ORTEP view of the asymmetric unit in  $[\text{Yb}(\text{tta})_3(\text{L})] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ . Thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Hydrogen atoms and the n-hexane molecule of crystallisation are omitted for clarity. Selected bond lengths [Å]: Yb1–O1 2.299(4), Yb1–O2 2.277(3), Yb1–O3 2.309(4), Yb1–O4 2.297(4), Yb1–O5 2.285(4), Yb1–O6 2.290(4), Yb1–N2 2.442(4), Yb1–N3 2.516(4), C9–C10 1.350(8).

### Electrochemical Properties

The redox properties of **L** and the related complexes **Yb** and **Dy** were investigated by cyclic voltammetry (Figure 2). The cyclic voltammograms show two one-electron oxidations at about 0.50 and 0.91 V for **L**, which correspond to the formation of a TTF radical cation and a dication, respectively (Figure 2). Upon coordination of the lanthanide, both  $E^1_{1/2}$  [0.51 (**Dy**) and 0.52 V (**Yb**)] and  $E^2_{1/2}$  [0.93 (**Dy**) and 0.94 V (**Yb**)] are slightly shifted to higher oxidation potentials compared to those of the free ligand. Complexation to the electron-attracting  $\text{Ln}(\text{tta})_3$  fragments has only a small effect on the electron density at the TTF core. The electrochemical properties attest the redox activity of free and coordinated **L**.

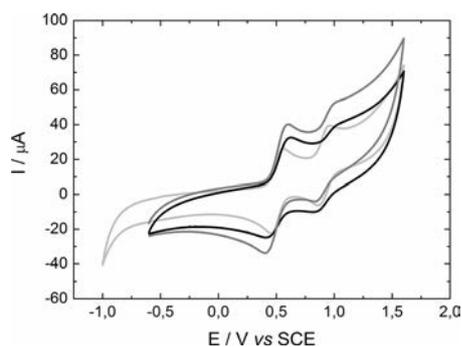


Figure 2. Cyclic voltammograms of the ligand L (light gray) and the compounds **Dy** (dark gray) and **Yb** (black) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at a scan rate of  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . The potentials were measured vs. a saturated calomel electrode (SCE) with a glassy-carbon working electrode and a Pt wire as the counter electrode.

### Static Magnetic Measurements

Direct-current (dc) magnetometry (Figure 3) was performed from 2 to 300 K. The room-temperature value of  $\chi_{\text{M}}T$  ( $2.33 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ;  $\chi_{\text{M}}$  is the molar magnetic susceptibility and  $T$  the temperature in Kelvin) agrees with the one expected for an isolated  $\text{Yb}^{\text{III}}$  ion. The  $\chi_{\text{M}}T$ -vs.- $T$  curve decreases monotonically to reach  $1.28 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  at 2 K. At 2 K, the  $M$ -vs.- $H$  magnetization saturates at  $1.65 \text{ N}\beta$ . No out-of-phase component was observed for the  $\text{Yb}^{\text{III}}$  derivative.

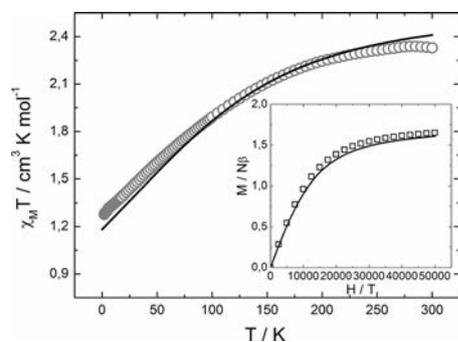


Figure 3. Thermal variation of  $\chi_{\text{M}}T$  of a solid-state sample of  $[\text{Yb}(\text{tta})_3(\text{L})]$  (empty circles) with the curve (black) simulated on the basis of SA-CASSCF/MS-CASPT2/RASSI-SO calculations. Inset: field variation of the magnetization at 2 K (empty squares) with the simulated curve (in black) obtained at the same level of calculation.

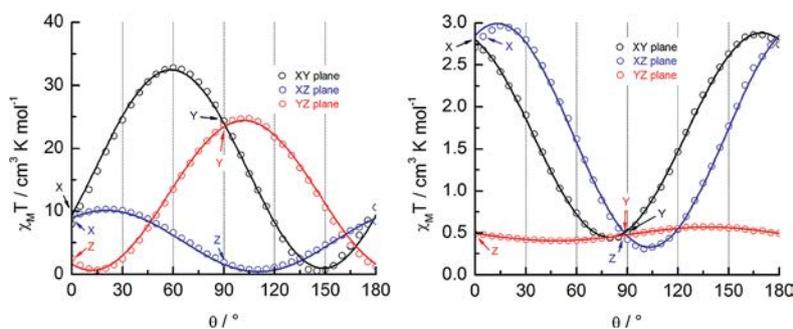


Figure 4. Angular dependence of  $\chi_{\text{M}}T$  of a single crystal rotating in three perpendicular planes with  $H = 1 \text{ kOe}$  at 2 K (see SI for plane definitions) for **Dy** (left) and **Yb** (right) (best fitted curves in full lines).

To investigate the Ising character of the molecular magnetic moment, angular-resolved magnetometry was performed on a single crystal of  $[\text{Yb}(\text{tta})_3(\text{L})]\cdot\text{C}_6\text{H}_{14}$ . The angular dependence of the magnetization was measured in three orthogonal planes of an oriented single crystal. The rotations were temperature-independent, and the molar magnetic susceptibility was fitted with

$$\chi_{\text{M}} = M/H = \chi_{aa} \cos^2\theta + \chi_{\beta\beta} \sin^2\theta + 2\chi_{a\beta} \sin\theta \cos\theta,$$

where  $a$  and  $\beta$  are the directions X, Y, and Z (Figure 4 and S2) in a cyclic permutation and  $\theta$  is the angle between  $H$  and  $a$ . In the effective spin  $1/2$  formalism, the largest principal value of the Zeeman tensor is equal to 5.69 and differs significantly from the value (8.00) expected for a purely axial magnetic moment ( $M_J = 7/2$  ground state). This value indicates that **Yb** does not behave as an Ising system, which potentially explains the absence of an out-of-phase component of the magnetic susceptibility. In contrast, the  $g_z$  value in the case of **Dy** is close to 20, the expected value for a Dy Ising system ( $M_J = 15/2$  ground state), and this complex behaves as a SMM with magnetic bistability up to 4 K.

The orientation of the experimental easy axis was determined with respect to the molecular topology. For **Yb**, this axis lies almost in the plane formed by the 2-pyridylbenzimidazole and the  $\text{Yb}^{\text{III}}$  ion (Figure 5, right), which is almost perpendicular to the direction found in the case of **Dy** (Figure 5, left). In other words, the easy axis of the  $\text{Dy}^{\text{III}}$  ion lies along the most negatively charged direction, whereas the easy axis of the  $\text{Yb}^{\text{III}}$  ion lies along the less negatively charged one. This is in agreement with the re-

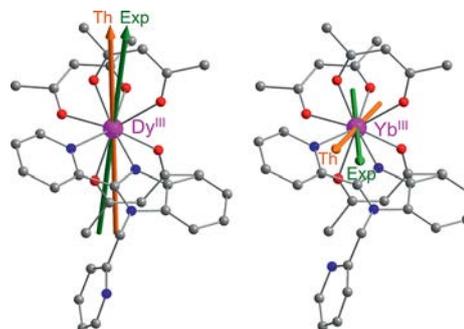


Figure 5. Experimental (dark green) and theoretical (orange) ground-state anisotropy axis for **Dy** (left) and **Yb** (right).

spective oblate and prolate electronic distribution of the Dy<sup>III</sup> and Yb<sup>III</sup> ions.<sup>[5c]</sup>

### Absorption Properties

The absorption properties of this kind of compounds were previously studied and rationalized by time-dependent density functional theory (TD-DFT) (for the Y<sup>III</sup> analogue) to select the irradiation energy to perform magnetic-circular-dichroism (MCD) measurements.<sup>[18]</sup> The lowest-energy absorption band was attributed to an intra-ligand charge transfer (ILCT) and was identified as a HOMO→LUMO excitation. This ILCT absorption band is centred at 23200 cm<sup>-1</sup> and was calculated at 21200 cm<sup>-1</sup>.

### Emission Properties

It has been demonstrated previously that the irradiation of the lowest-energy ILCT band is efficient to sensitize the NIR luminescence of lanthanide ions.<sup>[13]</sup> Thus, **Yb** was irradiated with an energy of 21275 cm<sup>-1</sup>. This irradiation of a solid-state sample at 77 K induced an Yb<sup>III</sup>-centred luminescence, which was assigned to the <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> excitation. The signal is composed of four main components at the energies of 9662, 9823, 9920, and 10204 cm<sup>-1</sup> (Figure 6). These emission lines were assigned to the transitions from

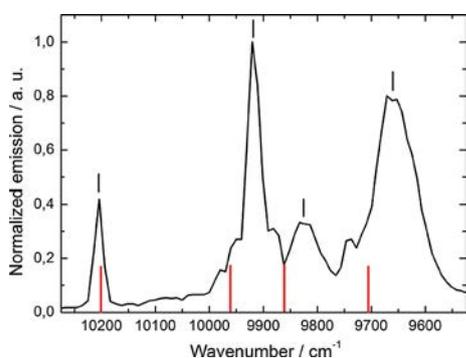


Figure 6. Luminescence spectra of **Yb** (black line) with the computed relative energy splitting (vertical red sticks) in the NIR range for  $\lambda_{\text{ex}} = 21275 \text{ cm}^{-1}$  (470 nm) in the solid state at 77 K.

the ground state of the excited <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> multiplet to the four  $M_J$  states of the <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> ground multiplet. A deep analysis of the emission spectra revealed other possible contributions at 9737, 9881, and 9950 cm<sup>-1</sup>, which could be due to the participation of the excited  $M_J$  states of the <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> multiplet.

### Ab Initio Calculations

To get a deeper insight into the magnetic and luminescent properties of **Yb**, SA-CASSCF/MS-CASPT2/RASSI-SO calculations were carried out on molecular models on the basis of the X-ray crystal structures (see computational details). Such an approach was already successfully applied to numerous monometallic Dy<sup>III</sup> SMMs,<sup>[5b,18,20]</sup> whereas examples of its use for Yb<sup>III</sup> complexes are still scarce.<sup>[5c,19,21]</sup> At the CASSCF level, the energy splitting of the ground multiplet of **Yb** is strongly underestimated. This failure can be explained by the lack of dynamical correlation at this level of calculation, and it is corrected by means of the second-order perturbation theory (MS-CASPT2 calculations, see SI). It is worth noting that in the case of **Dy**, the addition of dynamical correlation does not improve the energies of the spin-free states.<sup>[18]</sup> Thus, for **Dy**, we will only report the CASSCF results in the following.

For **Yb**, the energies of the emission lines, that is, 0, 284, 381, and 542 cm<sup>-1</sup> (Table 1) are in good agreement with the relative energies computed for the <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> ground multiplet (0, 236, 343, and 496 cm<sup>-1</sup>) and can thus be attributed to the four Kramer's doublets of this ground multiplet. The  $M_J$  ground state is a combination of  $M_J = \pm 7/2$ ,  $\pm 5/2$ , and  $\pm 3/2$  (Table 1). It is not a pure state because of the distortion of the  $D_{4d}$  coordination polyhedron of the Yb<sup>III</sup> ion. This is confirmed by the  $g_z$  value of 5.69 obtained for the ground Kramer's doublet, which is lower than the expected value for a pure  $M_J = \pm 7/2$  ground state in the effective spin 1/2 model ( $g_z = 8.0$ ), and once again it is in agreement with ab initio results ( $g_z = 6.02$ , Table 1). Under these conditions, **Yb** is not an Ising system. Similar calculations on the isostructural **Dy** complex showed an Ising behaviour with an almost pure  $M_J = \pm 15/2$  ground state and a  $g_z$

Table 1. Energy levels and eigenstates for **Dy** and **Yb**, extracted from ab initio calculations (second and third columns). The ground state is set at the origin. The fourth column contains the relative energy of the emission lines of the <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> excitation, and the most energetic line is taken at the origin. The three last columns contain the component values of the Lande factor  $g$  for each  $M_J$  state of the ground-state multiplet.

	Energy / cm <sup>-1</sup>	Eigenstate	Emission line	$g_x$	$g_y$	$g_z$
<b>Dy</b>	0	0.932 ±15/2⟩ + 0.052 ±11/2⟩	/	0.0165	0.0230	19.4697
	117	0.646 ±13/2⟩	/	1.5484	7.1257	11.0871
	138	0.360 ±1/2⟩ + 0.239 ±3/2⟩ + 0.129 ±5/2⟩ + 0.118 ±13/2⟩	/	2.1463	4.3327	10.8827
	186	0.341 ±11/2⟩ + 0.316 ±9/2⟩ + 0.101 ±3/2⟩	/	4.3041	5.7747	9.9124
	221	0.354 ±7/2⟩ + 0.190 ±9/2⟩ + 0.137 ±5/2⟩ + 0.126 ±1/2⟩ + 0.105 ±11/2⟩	/	1.7134	2.3667	11.9871
	275	0.359 ±5/2⟩ + 0.228 ±7/2⟩ + 0.217 ±3/2⟩	/	0.3882	0.7647	16.5922
	352	0.380 ±1/2⟩ + 0.311 ±3/2⟩ + 0.171 ±5/2⟩	/	0.0626	0.1712	19.2161
	437	0.278 ±9/2⟩ + 0.249 ±11/2⟩ + 0.195 ±7/2⟩ + 0.140 ±13/2⟩	/	0.0287	0.0689	19.4922
<b>Yb</b>	0	0.462 ±7/2⟩ + 0.309 ±5/2⟩ + 0.181 ±3/2⟩	0	0.4894	1.1746	6.0157
	236	0.339 ±1/2⟩ + 0.339 ±3/2⟩ + 0.263 ±5/2⟩	284	3.9330	3.1493	1.6602
	343	0.473 ±7/2⟩ + 0.316 ±5/2⟩ + 0.190 ±3/2⟩	381	0.4240	0.7161	6.7506
	496	0.593 ±1/2⟩ + 0.290 ±3/2⟩ + 0.112 ±5/2⟩	542	0.3485	0.4969	7.7458

value (19.47) close to the expected value of 20.<sup>[18]</sup> The calculated energy splitting and the nature of the  $M_J$  ground state for **Yb** are in agreement with the experimental magnetic data, because both the thermal variation of the  $\chi_M T$  product and the magnetization at 2 K are reproduced well (Figure 3). The calculated anisotropy direction lies in the less electronegative orientation, that is, principally along the nitrogen atoms of the 2-pyridylbenzimidazole acceptor, as experimentally observed (Figure 5, right).

## Conclusions

The reaction of the redox-active ligand (L) with the precursor  $\text{Yb}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  led to the isolation of a mononuclear complex of formula  $[\text{Yb}(\text{tta})_3(\text{L})] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$  (**Yb**). This compound is isostructural to a  $\text{Dy}^{\text{III}}$  derivative, which has been described previously.<sup>[18]</sup> The  $\text{Yb}^{\text{III}}$  compound does not behave as a SMM, whereas this is the case for the  $\text{Dy}^{\text{III}}$  analogue. In both cases, this can be explained by (i) the splitting and the composition of the  $M_J$  states of the ground-state multiplet and (ii) the nature of the anisotropy tensor. Finally, both the  $\text{Yb}^{\text{III}}$  and the  $\text{Dy}^{\text{III}}$  anisotropy axis are experimentally and theoretically found to be perpendicular to each other, which is in agreement with the oblate and prolate electronic distribution of the  $\text{Yb}^{\text{III}}$  and  $\text{Dy}^{\text{III}}$  ions. The influence of the oxidation state of the TTF core on the crystal-field splitting and the nature of the  $M_J$  state is currently investigated in our laboratory.

## Experimental Section

**Synthesis:** All solvents were dried by using standard procedures. 2-{1-methylpyridyl-4,5-[4,5-bis(propylthio)-tetrathiafulvalenyl]-1H-benzimidazol-2-yl}pyridine (L),<sup>[17]</sup>  $\text{Yb}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>[22]</sup> and  $[\text{Dy}(\text{tta})(\text{L})] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ <sup>[18]</sup> were prepared according to literature procedures. All other reagents were purchased from Aldrich Co. Ltd and were used without further purification.

**$[\text{Yb}(\text{tta})_3(\text{L})] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ :** A  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution of L (24.4 mg, 0.04 mmol) and  $\text{Dy}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (34.9 mg, 0.04 mmol) was stirred during 1 h. Then, *n*-hexane was layered onto the solution, and red prismatic single crystals were obtained after two weeks of diffusion and evaporation at room temperature, yield 53.2 mg (92%).  $\text{C}_{52}\text{H}_{38}\text{F}_9\text{N}_4\text{O}_6 \cdot \text{S}_9\text{Yb}$  (1447.46): calcd. C 43.15, H 2.63, N 3.87; found C 43.71, H 2.68, N 3.77.

**Characterization:** The elementary analysis of the **Yb** compounds were performed at the Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest, Rennes. Absorption spectra were recorded by using a Varian Cary 5000 UV/Vis-NIR spectrometer. Cyclic voltammetry measurements were carried out in a  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution containing 0.1 M  $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{PF}_6$  as a supporting electrolyte. The voltammograms were recorded at a scan rate of  $100 \text{ mV s}^{-1}$  with a glassy-carbon working electrode. The potentials were measured vs. a saturated calomel electrode (SCE).

**Magnetic Measurements:** The dc and ac magnetic susceptibility measurements were performed on solid, polycrystalline samples with a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer between 2 and 300 K in an applied magnetic field of 0.02 T in the temperature range 2–20 K, of 0.2 T in the temperature range 18–

60 K, and of 1 T for temperatures above 60 K. To ensure that the powder did not orientate with the dc field, we prepared small pellets of powder with PTFE tape. The experimental data have been corrected for the diamagnetism of the sample holder (PTFE), and the intrinsic diamagnetism of the materials was evaluated with the Pascal table. Angular-resolved magnetometry was performed by using the horizontal-rotator option, and the background of the sample holder was subtracted.

**Emission Measurements:** The luminescence spectra were measured by using a Horiba–JobinYvon Fluorolog-3<sup>®</sup> spectrofluorimeter equipped with a three-slit double-grating excitation and emission monochromator with dispersions of  $2.1 \text{ nm mm}^{-1}$  ( $1200 \text{ grooves mm}^{-1}$ ). The steady-state luminescence was excited by unpolarized light from a 450 W xenon CW lamp and detected at an angle of  $90^\circ$  for diluted-solution measurements or at  $22.5^\circ$  for solid-state measurement (front-face detection) by a Peltier-cooled red-sensitive Hamamatsu R2658P photomultiplier tube (300–1010 nm). Spectra were reference-corrected for both the excitation-source light-intensity variation (lamp and grating) and the emission spectral response (detector and grating). Uncorrected NIR spectra were recorded at an angle of  $45^\circ$  by using a liquid-nitrogen-cooled, solid indium/gallium/arsenic detector (850–1600 nm). The excitation of the  $\text{Yb}^{\text{III}}$  luminescence-decay measurements was performed with an optical parametric oscillator from EKSPLA NT342 pumped with a pulsed frequency-tripled YAG:Nd laser. The pulse duration was 6 ns at a 10 Hz repetition rate. The detection was ensured by a R1767 Hamamatsu photomultiplier through a Jobin–Yvon monochromator equipped with a  $1 \mu\text{m}$  blazed grating. The signal was visualized and averaged with a Lecroy digital oscilloscope LT342.

**Computational Details:** Ab initio calculations were carried out on **Yb** by using the SA-CASSCF/MS-CASPT2/RASSI-SO approach, as implemented in the MOLCAS 7.6 quantum chemistry package.<sup>[23]</sup> In this approach, the relativistic effects are treated in two steps on the basis of the Douglas–Kroll Hamiltonian. First, the scalar terms were included in the basis-set generation and were used to determine the spin-free wave functions and energies in the complete-active-space-self-consistent-field (CASSCF) method.<sup>[24]</sup> Next, spin-orbit coupling was added within the restricted-active-space-state-interaction (RASSI-SO) method, which uses the spin-free wave functions as basis states.<sup>[25]</sup> The resulting wave functions and energies were used to compute the magnetic properties, the free-ion parentages, and the *g* tensors of the lowest states from the energy spectrum by using the SINGLE-ANISO routine.<sup>[26]</sup> Moreover, the effects of dynamical correlation were treated by means of multi-state CASPT2 (MS-CASPT2) calculations on top of the spin-free wavefunctions. MS-CASPT2 calculations were restricted to the Ln atom and its first neighbours.<sup>[27]</sup> All atoms were represented by ANO-type basis sets from the ANO-RCC library.<sup>[28]</sup> The following contractions were used: [8s7p4d3f2g1h] for the Yb ion, [4s3p2d] for the O and N atoms of the first coordination sphere of the Yb ion, [4s3p] for the S atoms, [3s2p] for the C, F and remaining N atoms, and [2s] for all the other H atoms. The active space of the self-consistent field (CASSCF) method consisted of the thirteen 4f electrons of the Yb ion spanning the seven 4f orbitals. State-averaged CASSCF calculations were performed for all of the seven doublets of the Yb ion, all of which were included in the RASSI-SO calculation. The anisotropy tensor of the ground spin-orbit state as well as the temperature-dependent magnetic susceptibility, the molar magnetization at 2 K, and the energy spectrum were computed to support the experimental results.

**X-ray Diffraction Study:** A single crystal of (**Yb**) was mounted on a APEXII Bruker-AXS diffractometer for data collection ( $\text{Mo-K}_\alpha$

radiation source,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) from the Centre de Diffractométrie (CDIFX), Université de Rennes 1, France. Data were collected at 293 K. The structures were solved with a direct method by using the SIR-97 programs and refined with a full-matrix least-squares method on  $F^2$  by using the SHELXL-97 program.<sup>[29]</sup> The crystallographic data are summarized in Table 2. One 2-thenoyltrifluoroacetate is disordered over two conformations with a site population ratio of 0.427:0.573. Only the highest site population ratio is represented in Figure 1.

Table 2. Crystallographic data for  $[\text{Yb}(\text{tta})_3(\text{L})]\cdot\text{C}_6\text{H}_{14}$  (**Yb**).

	$[\text{Yb}(\text{tta})_3(\text{L})]\cdot\text{C}_6\text{H}_{14}$
Formula	$\text{C}_{58}\text{H}_{52}\text{YbF}_9\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_9$
$M / \text{g mol}^{-1}$	1533.6
Crystal system	triclinic
Space group	$P\bar{1}$ (No. 2)
Cell parameters	$a = 15.5855(7) \text{ \AA}$ $b = 15.8386(6) \text{ \AA}$ $c = 16.9904(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 99.120(2)^\circ$ $\beta = 110.358(2)^\circ$ $\gamma = 116.784(2)^\circ$
Volume / $\text{\AA}^3$	3251.7(2)
Cell formula units	2
$T / \text{K}$	293(2)
Diffraction reflection	$4.88 \leq 2\theta \leq 55.08$
$\rho_{\text{calcd.}} / \text{g cm}^{-3}$	1.566
$\mu / \text{mm}^{-1}$	1.804
Number of reflections	26155
Independent reflections	14915
$F_o^2 > 2\sigma(F_o)^2$	10915
Number of variables	831
$R_{\text{int}}, R_1, wR_2$	0.0282, 0.0487, 0.1201

CCDC-982097 (**Yb**) contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

**Supporting Information** (see footnote on the first page of this article): Crystal packing of **Yb**, experimental details for angular-dependent magnetization measurements and theoretical details (Table S1).

## Acknowledgments

This work was supported by the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Rennes Métropole, Université de Rennes 1, Région Bretagne, the Fonds Européen de Développement Economique et Régional (FEDER) and the Agence Nationale de la Recherche (No. ANR-13-BS07-0022-01). B. L. G. thanks the French GENCI-CINES center for high-performance computing resources (grant number 2012-80649).

[1] J. C. G. Bünzli, C. Pigué, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1897.

[2] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694.

[3] a) J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078; b) J. J. Baldovi, S. Cardona-Serra, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Arino, A. Palii, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12565.

[4] a) M. A. Aldamen, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, C. Marti-Gastaldo, A. Gaita-Arino, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8874; b) M. A. Aldamen, S. Cardona-Serra, J. M. Clemente-

Juan, E. Coronado, A. Gaita-Arino, C. Marti-Gastaldo, F. Luis, O. Montero, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3467.

- [5] a) P. E. Car, M. Perfetti, M. Mannini, A. Favre, A. Caneschi, R. Sessoli, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3751; b) G. Cucinotta, M. Perfetti, J. Luzon, M. Etienne, P. E. Car, A. Caneschi, G. Calvez, K. Bernot, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1606; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1638; c) M.-E. Boulon, G. Cucinotta, J. Luzon, C. Degl'Innocenti, M. Perfetti, K. Bernot, G. Calvez, A. Caneschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 350; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 368.
- [6] a) S.-D. Jiang, B.-W. Wang, G. Su, Z.-M. Wang, S. Gao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7448; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7610; b) R. A. Layfield, J. J. W. McDouall, S. A. Sulway, F. Tuna, D. Collison, R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4442; c) S.-D. Jiang, S.-S. Liu, L.-N. Zhou, B.-W. Wang, Z.-M. Wang, S. Gao, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3079; d) S.-D. Jiang, B.-W. Wang, H.-L. Sun, Z.-M. Wang, S. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4730; e) M. Jeletic, P.-H. Lin, J. J. Le Roy, I. Korobkov, S. I. Gorelsky, M. Murugesu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19286.
- [7] a) Y. Wang, X. L. Li, T. W. Wang, Y. Song, X. Z. You, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 969; b) D.-P. Li, T.-W. Wang, C.-H. Li, D.-S. Liu, Y.-Z. Li, X.-Z. You, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2929; c) L. Norel, K. Bernot, M. Feng, T. Roisnel, A. Caneschi, R. Sessoli, S. Rigaut, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3948.
- [8] L. Ungur, W. Van den Heuvel, L. F. Chibotaru, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1224.
- [9] M.-E. Boulon, G. Cucinotta, S.-S. Liu, S.-D. Jiang, L. Ungur, L. F. Chibotaru, S. Gao, R. Sessoli, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13726.
- [10] a) W. D. Horrocks Jr., J. P. Bolender, W. D. Smith, R. M. Supkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5972; b) A. De Bettencourt-Dias, *Dalton Trans.* **2007**, 2229; c) J. Kido, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2357; d) A. Lempicki, H. Samelson, *Phys. Lett.* **1963**, *4*, 133; e) C. W. Tang, S. A. Vanslyka, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 2902; f) J. H. Burroughes, D. S. C. Bradley, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539; g) T. J. Wenzel, in: *Lanthanide Shift Reagents in Stereochemical Analysis* (Ed.: T. C. Morrill), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany, **1986**, p. 151–173 (chapter 5); h) I. A. Hemmila, *Application of Fluorescence in Immunoassays*, Wiley, New York, **1991**; i) S. Faulkner, J. L. Matthews, *Fluorescent Complexes for Biomedical Applications*, in: *Comprehensive Coordination Chemistry* (Ed.: M. D. Ward), Elsevier, Oxford, UK, 2nd ed., **2004**, vol. 9, p. 913; j) J.-C. G. Bünzli, C. Pigué, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048; k) A. D'Aléo, A. Bourdolle, S. Bulstein, T. Fauquier, A. Grichine, A. Duperray, P. L. Baldeck, C. Andraud, S. Brasselet, O. Maury, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6622; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6726; l) A. Bourdolle, M. Allali, A. D'Aléo, P. L. Baldeck, K. Kamada, J. A. G. Williams, H. Le Bozec, C. Andraud, O. Maury, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 3361.
- [11] a) J. Long, R. Vallat, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, F. A. A. Paz, Y. Guari, J. Larionova, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9974; b) K. Yamashita, R. Miyazaki, Y. Kataoka, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiwara, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1987; c) K. Ehama, Y. Ohmichi, S. Sakamoto, T. Fujinami, N. Matsumoto, N. Mochida, T. Ishida, Y. Sunatsuki, M. Tsuchimoto, N. Re, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12828.
- [12] a) F. Pointillart, B. Le Guennic, S. Golhen, O. Cador, O. Maury, L. Ouahab, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 615; b) F. Pointillart, B. Le Guennic, T. Cauchy, S. Golhen, O. Cador, O. Maury, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5978.
- [13] a) S. Faulkner, B. P. Burton-Pye, T. Khan, L. R. Martin, S. D. Wray, P. J. Skabara, *Chem. Commun.* **2002**, 1668; b) S. J. A. Pope, B. P. Burton-Pye, R. Berridge, T. Khan, P. Skabara, S. Faulkner, *Dalton Trans.* **2006**, 2907; c) F. Pointillart, T. Cauchy, O. Maury, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11926; d) F. Pointillart, A. Bourdolle, T. Cauchy, O. Maury, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 978; e) A. D'Aléo, F. Pointillart, L.

- Ouahab, C. Andraud, O. Maury, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1604; f) F. Pointillart, B. Le Guennic, S. Golhen, O. Cador, O. Maury, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1610.
- [14] a) F. Pointillart, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10397; b) F. Pointillart, S. Klementieva, V. Kuropatov, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, V. Cherkasov, L. Ouahab, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 714; c) F. Pointillart, B. Le Guennic, T. Cauchy, S. Golhen, O. Cador, O. Maury, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5978; d) F. Gao, L. Cui, W. Liu, L. Hu, Y.-W. Zhong, Y.-Z. Li, J.-L. Zuo, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11164.
- [15] a) F. Pointillart, O. Maury, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7421; b) F. Pointillart, B. Le Guennic, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11632.
- [16] a) H. Tanaka, H. Kobayashi, A. Kobayashi, P. Cassoux, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1685; b) S. Uji, H. Shinagawa, T. Terashima, C. Terakura, T. Yakabe, Y. Terai, M. Tokumoto, A. Kobayashi, H. Tanaka, H. Kobayashi, *Nature* **2001**, *410*, 908; c) A. Kobayashi, E. Fujiwara, H. Kobayashi, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5243; d) T. Enoki, A. Miyasaki, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5449; e) E. Coronado, P. Day, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5419; f) L. Ouahab, T. Enoki, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 933; g) H. Fujiwara, K. Wada, T. Hiraoka, T. Hayashi, T. Sugimoto, H. Nakazumi, K. Yokogawa, M. Teramura, S. Yasuzuka, K. Murata, T. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14166; h) R. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 515; i) D. Lorcy, N. Bellec, M. Fourmigué, N. Avarvari, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1398, and references cited therein; j) F. Pointillart, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1949 and references cited therein.
- [17] G. Cosquer, F. Pointillart, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7895.
- [18] T. T. da Cunha, J. Jung, M.-E. Boulon, G. Campo, F. Pointillart, C. L. M. Pereira, B. Le Guennic, O. Cador, K. Bernot, F. Pineider, S. Golhen, L. Ouahab, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16332.
- [19] G. Cosquer, F. Pointillart, J. Jung, B. Le Guennic, S. Golhen, O. Cador, Y. Guyot, A. Brenier, O. Maury, L. Ouahab, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 69.
- [20] a) L. Ungur, S. K. Langley, T. N. Hooper, B. Moubarak, E. K. Brechin, K. S. Murray, L. F. Chibotaru, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18554; b) J. J. Le Roy, M. Jeletic, S. I. Gorelsky, I. Korobkov, L. Ungur, L. F. Chibotaru, M. Murugesu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3502; c) J. Ruiz, A. J. Mota, A. Rodriguez-Dieguez, S. Titos, J. M. Herrera, E. Ruiz, E. Cremades, J.-P. Costes, E. Colacio, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7916; d) F. Habib, J. Long, P.-H. Lin, I. Korobkov, L. Ungur, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, M. Murugesu, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2158; e) G. Novitchi, G. Pilet, L. Ungur, V. V. Moshchalkov, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, D. Luneau, A. K. Powell, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1169; f) S.-Y. Lin, W. Wernsdorfer, L. Ungur, A. K. Powell, Y.-N. Guo, J. Tang, L. Zhao, L. F. Chibotaru, H.-J. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12767; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12939; g) E. Bartolomé, J. Bartolomé, S. Melnic, D. Prodius, S. Shova, A. Arauzo, J. Luzon, F. Luis, C. Turta, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10153.
- [21] J.-L. Liu, K. Yuan, J.-D. Leng, L. Ungur, W. Wernsdorfer, F.-S. Guo, L. F. Chibotaru, M.-L. Tong, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8538.
- [22] A. I. Vooshin, N. M. Shavaleev, V. P. Kazakov, *J. Lumin.* **2000**, *91*, 49.
- [23] F. Aquilante, L. De Vico, N. Ferré, G. Ghigo, P. A. Malmqvist, P. Neogady, T. B. Pedersen, M. Pitonak, M. Reiher, B. O. Roos, L. Serrano-Andres, M. Urban, V. Veryazov, R. Lindh, *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 224.
- [24] B. O. Roos, P. R. Taylor, P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* **1980**, *48*, 157.
- [25] a) P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *155*, 189; b) P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, B. Schimmelpfennig, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 230.
- [26] L. F. Chibotaru, L. Ungur, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 064112.
- [27] a) K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218; b) J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, L. Serrano-Andres, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 299.
- [28] B. O. Roos, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, V. Veryazov, P.-O. Widmark, A. C. Borin, *J. Chem. Phys. A* **2008**, *112*, 11431.
- [29] *SHELX97 - Programs for Crystal Structure Analysis* (release 97-2): G. M. Sheldrick, Institute for Inorganic Chemistry, University of Göttingen, Germany, **1998**. *SIR97*: A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115.

Received: January 29, 2014  
Published Online: March 21, 2014





Cite this: *Chem. Commun.*, 2014, 50, 13346

Received 2nd July 2014,  
Accepted 10th September 2014

DOI: 10.1039/c4cc05062b

www.rsc.org/chemcomm

## Experimental and theoretical evidence that electrostatics governs easy-axis orientation in Dy<sup>III</sup>-based molecular chains†

Julie Jung,<sup>a</sup> François Le Natur,<sup>b</sup> Olivier Cador,<sup>a</sup> Fabrice Pointillart,<sup>a</sup> Guillaume Calvez,<sup>b</sup> Carole Daiguebonne,<sup>b</sup> Olivier Guillou,<sup>b</sup> Thierry Guizouarn,<sup>a</sup> Boris Le Guennic<sup>\*a</sup> and Kevin Bernot<sup>\*b</sup>

**Magnetic slow relaxation is observed in a Dy<sup>III</sup>-based molecular chain and the magnetic easy-axis is determined via single-crystal magnetometry. *Ab initio* calculations confirm its orientation and highlight that the latter is governed neither by coordination polyhedron symmetry nor by the chain direction but rather by the single-ion electrostatic environment, a feature that is confirmed by a similar theoretical analysis on other Dy<sup>III</sup> chains.**

The design of materials that can retain magnetic information is an important issue for the scientific community.<sup>1</sup> Among all magnetic materials, one-dimensional (1-D) molecular chains form a peculiar class of compounds, not only because of their structural elegance and rareness, but also because they can be used as textbook examples to validate theories or concepts. For example, non-compensation of the magnetic moment in 1-D magnetic edifices alimented the whole theory of magnetic exchange interactions<sup>2</sup> and combination of 4f ions with radical ligands permitted several achievements such as the verification of Villain's conjecture<sup>3</sup> or the presence of Glauber's dynamics in molecular chains.<sup>4</sup> Such magnetic materials can be seen as an assembly of magnetic sub-units that interact more or less strongly.<sup>5</sup> The challenge is then to untangle their contribution to the global behaviour of the compound, as weak interactions between the building blocks can affect the magnetic relaxation.<sup>6</sup> Single-crystal rotating magnetometry has experimentally provided figures to sustain these assumptions and confrontation with *ab initio* calculations has been found to be particularly fruitful allowing rationalization of the observed behaviours.<sup>6a,7</sup>

In ethylene glycol (EG), the reaction of Dy-based precursors (either [Dy<sub>6</sub>O(OH)<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>].2NO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O or DyCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O)<sup>8</sup> with benzoic acid (PhCOOH) gives rise to {Dy(PhCOO)<sub>3</sub>(EG)}<sub>n</sub>, a molecular chain made of octacoordinated Dy<sup>III</sup> ions (Fig. 1).

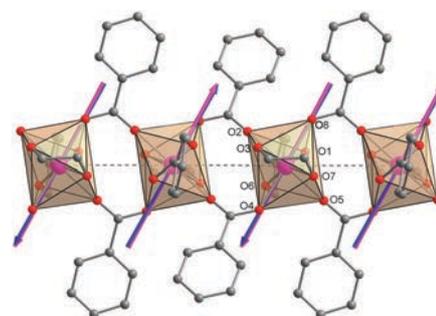


Fig. 1 Representation of {Dy(PhCOO)<sub>3</sub>(EG)}<sub>n</sub> with experimental (pink) and calculated (blue) easy magnetization axes.

This compound crystallizes in the  $P\bar{1}$  triclinic space group (No. 2) (Table S1, ESI†) with only one crystallographically independent Dy<sup>III</sup> that is coordinated by two oxygen atoms from an EG molecule and six oxygen atoms from five PhCOO<sup>-</sup> anions. The Dy–O<sub>(PhCOO)</sub> and the Dy–O<sub>(EG)</sub> bond lengths are in the range 2.24(4)–2.47(7) Å and 2.44(8)–2.45(9) Å, respectively (Table S2, ESI†). Four PhCOO<sup>-</sup> ligands behave as mono-dentate  $\mu$ - $\eta_1\eta_1$  bridging ligands and one as a bi-dentate capping ligand. It induces a large deformation of the coordination polyhedron (Table S3, ESI†). Inversion centres located between two consecutive Dy atoms create a chain of formula {Dy(PhCOO)<sub>3</sub>(EG)}<sub>n</sub> (Fig. 1 and Fig. S1, ESI†). The Dy–Dy direction is almost along the *a* axis with homogeneous Dy–Dy distances within the chain (4.83(1) Å and 4.86(2) Å). Chains are isolated from each other and the shortest interchain Dy–Dy distance is 10.09 Å.

Static and dynamic magnetic properties were measured on a polycrystalline sample of {Dy(PhCOO)<sub>3</sub>(EG)}<sub>n</sub> as a pellet (Fig. S2, ESI†). The  $\chi_M T$  room temperature value is 14.12 emu K mol<sup>-1</sup>, in agreement with the expected 14.17 emu K mol<sup>-1</sup> for an isolated Dy<sup>III</sup> ion ( $g_J = 4/3; J = 15/2$ ). As the temperature is lowered the  $\chi_M T$  value decreases to reach 9.82 emu K mol<sup>-1</sup> at 2 K (Fig. S3, ESI†). This is a consequence of the depopulation of the  $M_J$  sublevels of the  $J = 15/2$  manifold.

From the dynamic point of view, {Dy(PhCOO)<sub>3</sub>(EG)}<sub>n</sub> depicts frequency dependence of the out-of-phase susceptibility ( $\chi_M''$ ) above 1500 Hz in zero-field and below if an external dc field

<sup>a</sup> Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS-Université de Rennes 1, 263 Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex, France

<sup>b</sup> INSA, ISCR, UMR 6226, Université Européenne de Bretagne, 35708 Rennes, France. E-mail: kevin.bernot@insa-rennes.fr

† Electronic supplementary information (ESI) available: Additional crystallographic, magnetic and computational data. CCDC 1004691. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c4cc05062b

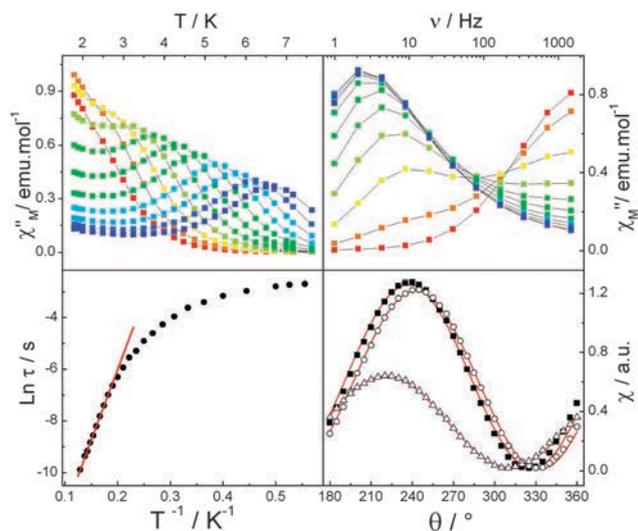


Fig. 2 Temperature dependence of  $\chi_M''$  with frequency ranging from 1 (red) to 1500 Hz (blue) measured with a 1600 Oe dc field (Left top). The Arrhenius plot with best fit (left bottom). Field dependence of  $\chi_M''$  with field ranging from 0 (red) to 2000 Oe (blue) (top right). Single-crystal angular dependence of  $\chi_M$  along XY (squares), YZ (circles) and XZ directions (triangles) (bottom right).

$H_{dc} = 1600$  Oe is applied (Fig. 2; Fig. S4–S5, ESI†). Above 5 K, thermally activated magnetic relaxation according to an Arrhenius law ( $\tau = \tau_0 \exp(\Delta/kT)$ , where  $\tau_0$  is the characteristic relaxation time and  $\Delta$  is the activation energy for spin reversal) is observed (Fig. 2, Table S4, ESI†) with  $\tau_0 = 4.4(\pm 0.5) \times 10^{-8}$  s and  $\Delta = 38(\pm 2)$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\sim 54$  K). The distribution of the relaxation time is quite small as evidenced from normalized Cole–Cole<sup>9</sup> plots (Fig. S6, ESI†) where  $\alpha$  is found to be between 0.19 and 0.13 in the 3.5–7 K temperature range (Table S5, ESI†). Almost all the samples are able to relax slowly as low  $\chi_s/\chi_T$  values are observed (around 0.2). At low temperature, quantum tunnelling mechanisms overcome the phonon contribution and at 2 K the activation energy is zero and  $\tau = 0.067$  s (2.36 Hz).

Orientation of the magnetic easy-axis of such compounds has been shown to be affected by subtle changes in the coordination sphere of lanthanide ions<sup>6b,10</sup> but the effect of close neighbours of lanthanides in pure 4f systems is not fully understood.<sup>11</sup> In fact, although the library of 0-D Dy-based SMMs is quite extended nowadays,<sup>12</sup> their corresponding 1-D molecular architectures are less common. Then, theoretical approaches, that are very efficient on mononuclear lanthanide-based compounds, are less straightforward for polynuclear entities<sup>6a,13</sup> and even less for infinite structures.<sup>6b,14</sup> Lastly and surprisingly, confrontation and validation of these theoretical findings by single-crystal measurements are still scarce.<sup>6a,12a</sup>

$\{\text{Dy}(\text{PhCOO})_3(\text{EG})\}_n$  is an example of 1-D arrangement of mononuclear single molecule magnets (SMMs) that permits the investigation of the influence of neighbours on the magnetic anisotropy. It crystallizes in the  $P\bar{1}$  space group, and consequently allows investigation by single-crystal rotating magnetometry (Fig. 2). Fitting these data leads to an Ising-type magnetic anisotropy ( $\chi_{zz} \gg \chi_{xx}, \chi_{yy}$ ) with  $g_{xx} = 1.32$ ,  $g_{yy} = 2.18$  and  $g_{zz} = 17.63$  in the effective spin 1/2 approximation as already observed on similar Dy<sup>III</sup>-based compounds.<sup>6b</sup> These values do not exactly fit with a

pure Ising system ( $g_{xx} = g_{yy} = 0$  and  $g_{zz} = 20$ ) because of the angular resolution of the technique, which does not permit the measurement of very small  $g$  values, and also because of the antiferromagnetic inter-site interactions which operate at 2 K and significantly decrease the effective magnetic moment. The orientation of the axis does not coincide with the pseudo- $C_2$  axis of the coordination polyhedron of the Dy<sup>III</sup> ion that is also the chain direction (Fig. 1). The Ising axis lies at  $62.3^\circ$  of the Dy–Dy direction.<sup>15</sup> Given this value the dipolar interaction  $J_{dd}$  between magnetic moments in a chain can then be calculated<sup>11</sup> at  $-0.535$   $\text{cm}^{-1}$  in the Ising limit and the effective spin 1/2 approximation.

For a deeper analysis of the influence of neighbours on the magnetic anisotropy of  $\{\text{Dy}(\text{PhCOO})_3(\text{EG})\}_n$ , *ab initio* wavefunction-based calculations were performed on two different fragments of the chain (see ESI†). The first fragment (model A) consisted of one Dy<sup>III</sup> ion together with its EG and PhCOO<sup>−</sup> bidentate ligands and 4 bridging PhCOO<sup>−</sup> ligands. At this level, the influence of the neighbouring Dy<sup>III</sup> ions is thus neglected. In the second fragment (model B), to properly account for the dipolar coupling evidenced experimentally, the neighbouring Dy<sup>III</sup> ions are considered explicitly. However, due to the lack of symmetry in the system and due to computational limitations, it is not possible to treat them as open-shell units. The latter are thus replaced by point charges. To avoid meaningless charges in the system, the surrounding ligands of the neighbouring Dy<sup>III</sup> ions are also accounted for by means of point charges that are extracted from a single point calculation on the ground state of model A, and converged for model B by a single iteration. For both models, the energy barrier, *i.e.* the energy difference between the ground and first excited states is basically similar (Table S6, ESI†), lying around 100  $\text{cm}^{-1}$  ( $\pm 20$   $\text{cm}^{-1}$ ) while the overall splitting is around 450  $\text{cm}^{-1}$ . The slight differences in the energy spectrum of the ground multiplet for both models do not lead to any significant changes in the magnetic susceptibility (Fig. S3, ESI†) since both curves are superimposed and do not reproduce the experimental magnetic susceptibility at low temperature. This difference can be corrected by taking into account Dy–Dy interactions in the calculations. The dipolar interaction  $J_{dd}$  determined from single crystal magnetometry is introduced with an excellent agreement between simulated and experimental  $\chi_M T$  vs.  $T$  curves (Fig. S3, ESI†). Magnetic exchange ( $J_{ex}$ ) then seems to be negligible in a  $J = J_{ex} + J_{dd}$  scheme and this is in agreement with the  $\mu-\eta_1\eta_1$  bridging mode of the carboxylate ligands that is not supposed to transmit sizeable superexchange interaction. Similarly, no fundamental differences are observed in the anisotropy tensors. For both models, the  $g_z$  value is close to 20 while  $g_x$  and  $g_y$  are close to zero (Table S6, ESI†). The ground state is composed of approx. 98% of the  $|\pm 15/2\rangle$  eigenstates. Finally, for both models the computed easy-axis lies less than  $10^\circ$  from the experimental one and coincides with the most “charged” direction of the coordination polyhedron, *i.e.* almost perpendicular to the plane defined by Dy<sup>III</sup> and the oxygen atoms of EG ( $87.8^\circ$ ).

Since both models perform similarly, model A was used to investigate the orientation of the easy-axis in other Dy<sup>III</sup>-based chains of mononuclear SMMs. The selected chains, *i.e.*  $\{\text{Dy}(4\text{-methyl-3-nitrobenzoate})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})\}_n$  (**DyNitro**),<sup>16</sup>

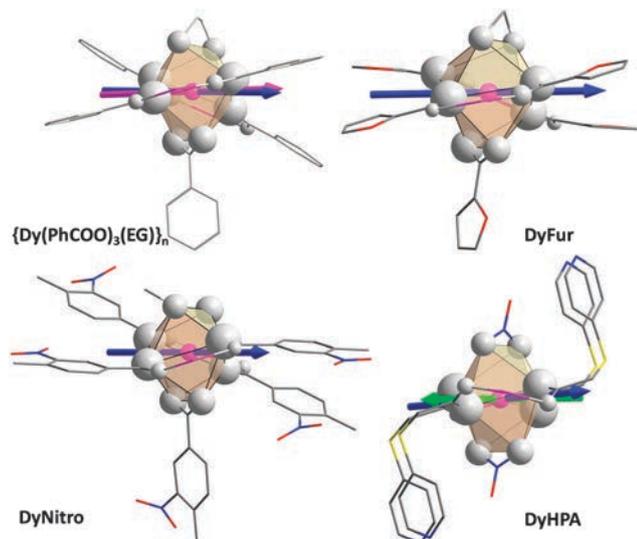


Fig. 3 Representation along the chain direction of calculated ground state anisotropy axes for  $\{\text{Dy}(\text{PhCOO})_3(\text{EG})\}_n$ , DyFur, DyNitro and DyHPA in blue (for DyHPA first excited state anisotropy axis in green). Fragments are depicted with the electrostatic potential created by oxygen atoms on the  $\text{Dy}^{\text{III}}$  centre as scaled grey balls (values in  $\text{ESI}^\dagger$ ).

$\{\{\text{Dy}(\text{HPA})_2(\text{NO}_3)_2\}[\text{NO}_3]_n\}$  (**DyHPA**)<sup>17</sup> and  $\{\text{Dy}(\text{2-fur})_3(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\}_n$  (**DyFur**)<sup>6b</sup> contain  $\text{Dy}^{\text{III}}$  ions in an  $\text{O}_8$  environment, but with various symmetries of the coordination polyhedron (see the  $\text{ESI}^\dagger$  for the description of the chains). Results obtained for **DyNitro** and **DyFur** are very similar to those obtained for  $\{\text{Dy}(\text{PhCOO})_3(\text{EG})\}_n$ , i.e. the energy barrier is around  $170\text{ cm}^{-1}$  and  $g_z$  is close to 20, while  $g_x$  and  $g_y$  are close to zero (Table S7,  $\text{ESI}^\dagger$ ), indicating that the ground state of these systems is highly axially anisotropic and mainly composed of the  $|\pm 15/2\rangle$  eigenstates. In these two systems the easy-axis is more or less perpendicular to the chain and lies in the mean plane defined by the 4 oxygen atoms of the bridging ligands (Fig. 3). For **DyHPA** the first excited state is very close in energy to the ground state ( $\sim 10\text{ cm}^{-1}$ ) and has a magnetic anisotropy tensor very similar to that of the ground state with  $g_x$ ,  $g_y$  and  $g_z$  around 0.1, 3.6 and 15.6 respectively. This suggests that even at low temperature the first excited state is populated and contributes to the magnetic properties of the system. Thus, rather than an Ising-type magnetic anisotropy, we may expect **DyHPA** to have a magnetic easy-plane. The latter corresponds to the mean plane defined by the  $g_z$  directions of both the ground and first excited states which are  $90^\circ$  from each other (Fig. 3), i.e. defined by the 4 oxygen atoms from the bridging ligands. In the end, whatever the system, the direction of the magnetic easy-axis (or the easy-plane in the case of **DyHPA**) does not follow the direction predicted by coordination polyhedron site symmetry considerations but always lies in the plane where the electrostatic potentials of the first neighbouring oxygen atoms on the  $\text{Dy}^{\text{III}}$  centre are the strongest (Table S8,  $\text{ESI}^\dagger$ ).<sup>18</sup> This corresponds to the mean plane defined by the four oxygen atoms of the bridging ligands (“ $\text{O}_{\text{bridging}}$ ” in Table S8,  $\text{ESI}^\dagger$ ; Fig. 3). For a given Dy–O distance, spatial distribution of the charges is as important as their values and can create (for  $\{\text{Dy}(\text{PhCOO})_3(\text{EG})\}_n$ , **DyFur** or **DyNitro**) or annihilate (for **DyHPA**) Ising anisotropy.

In this study, single-crystal rotating magnetometry was performed directly on a molecular chain, without going through monomeric analogies.<sup>19</sup> This permitted us to assess the robustness of the *ab initio* methodology and to extrapolate our theoretical treatment to various  $\text{Dy}^{\text{III}}$ -based chains. We thus provide experimental and theoretical evidence that magnetic properties of mononuclear SMMs even if organized in chains, are not governed by the overall chain structure but rather by electrostatic potentials. Optimization of the magnetic relaxation in such chains would thus require the arrangement of all the magnetic axes not only to be collinear but also along the chain direction. From the molecular point of view, and given the oblate nature of the  $\text{Dy}^{\text{III}}$  ion, this requires a confinement of ligand's electronic density along the chain direction.

We thank J. Luzon for helpful advices. F. L. N. acknowledges “Région Bretagne” for a PhD grant. B. L. G. thanks the French GENCI/CINES centre for high-performance computing resources (Grant x2014080649) and ANR (No. ANR-13-BS07-0022-01).

## Notes and references

- 1 N. Jones, *Nature*, 2011, **472**, 22.
- 2 (a) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, Weinheim, 1993; (b) M. Verdaguer and J.-P. Launay, *Electrons in Molecules; From Basic Principles to Molecular Electronics*, Oxford University Press, 2013.
- 3 F. Cinti, A. Rettori, M. G. Pini, M. Mariani, E. Micotti, A. Lascialfari, N. Papinutto, A. Amato, A. Caneschi, D. Gatteschi and M. Affronte, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2010, **322**, 1259.
- 4 (a) R. J. Glauber, *J. Math. Phys.*, 1963, **4**, 294; (b) K. Bernot, L. Bogani, A. Caneschi, D. Gatteschi and R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 7947.
- 5 (a) H. Miyasaka and M. Yamashita, *Dalton Trans.*, 2007, 399; (b) L. Lecren, W. Wernsdorfer, Y. G. Li, A. Vindigni, H. Miyasaka and R. Clerac, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 5045; (c) P. Zhang, Y. N. Guo and J. K. Tang, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 1728.
- 6 (a) J. Luzon and R. Sessoli, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 13556; (b) E. Bartolome, J. Bartolome, S. Melnic, D. Prodius, S. Shova, A. Arauzo, J. Luzon, F. Luis and C. Turta, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 10153.
- 7 G. Cosquer, F. Pointillart, J. Jung, B. Le Guennic, S. Golhen, O. Cador, Y. Guyot, A. Brenier, O. Maury and L. Ouahab, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 69.
- 8 F. Le Natur, G. Calvez, C. Daiguebonne, O. Guillou, K. Bernot, J. Ledoux, L. Le Pollès and C. Roiland, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 6720.
- 9 K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 341.
- 10 M. E. Boulon, G. Cucinotta, J. Luzon, C. Degl'Innocenti, M. Perfetti, K. Bernot, G. Calvez, A. Caneschi and R. Sessoli, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 350.
- 11 X. Yi, K. Bernot, O. Cador, J. Luzon, G. Calvez, C. Daiguebonne and O. Guillou, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 6728.
- 12 (a) D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny and R. A. Layfield, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 5110; (b) P. Zhang, L. Zhang, C. Wang, S. Xue, S.-Y. Lin and J. Tang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 4484.
- 13 (a) R. J. Blagg, L. Ungur, F. Tuna, J. Speak, P. Comar, D. Collison, W. Wernsdorfer, E. J. L. McInnes, L. F. Chibotaru and R. E. P. Winpenny, *Nat. Chem.*, 2013, **5**, 673; (b) F. Habib and M. Murugesu, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 3278.
- 14 G. Novitchi, G. Pilet, L. Ungur, V. V. Moshchalkov, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, D. Luneau and A. K. Powell, *Chem. Sci.*, 2012, **3**, 1169.
- 15 Two close angles exist ( $61.9$  and  $62.7^\circ$ ); only the average is given.
- 16 J. M. Tian, B. Li, X. Y. Zhang, X. L. Li, X. L. Li and J. P. Zhang, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 8504.
- 17 Y. Wang, X.-L. Li, T.-W. Wang, Y. Song and X.-Z. You, *Inorg. Chem.*, 2009, **49**, 969.
- 18 (a) N. F. Chilton, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny and A. Soncini, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 2551; (b) N. F. Chilton, S. K. Langley, B. Moubaraki, A. Soncini, S. R. Batten and K. S. Murray, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 1719.
- 19 K. Bernot, J. Luzon, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, L. Bogani, A. Vindigni, A. Rettori and M. G. Pini, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, **79**, 134419.



# Luminescence and Single-Molecule Magnet Behavior in Lanthanide Complexes Involving a Tetrathiafulvalene-Fused Dipyrrophenazine Ligand

Fabrice Pointillart,<sup>\*,†</sup> Julie Jung,<sup>†</sup> Romain Berraud-Pache,<sup>†</sup> Boris Le Guennic,<sup>\*,†</sup> Vincent Dorcet,<sup>†</sup> Stéphane Golhen,<sup>†</sup> Olivier Cador,<sup>†</sup> Olivier Maury,<sup>§</sup> Yannick Guyot,<sup>||</sup> Silvio Decurtins,<sup>‡</sup> Shi-Xia Liu,<sup>\*,‡</sup> and Lahcène Ouahab<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Institut des Sciences Chimiques de Rennes UMR 6226 CNRS-Université de Rennes 1, 35042 Rennes Cedex, France

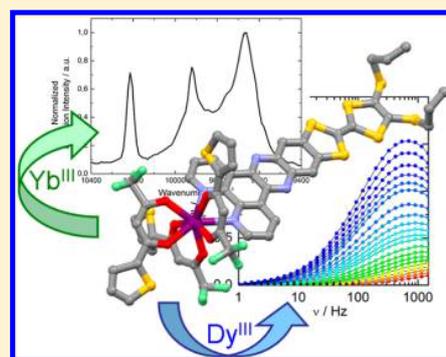
<sup>‡</sup>Departement für Chemie und Biochemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern, Switzerland

<sup>§</sup>Laboratoire de Chimie, l'ENS-LYON-UMR 5182, 46 Allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07, France

<sup>||</sup>Institut Lumière Matière, UMR 5306 CNRS-Université de Lyon 1, 10 rue Ada Byron, 69622 Villeurbanne Cedex, France

## Supporting Information

**ABSTRACT:** The reaction between the TTF-fused dipyrro[3,2-*a*:2',3'-*c*]-phenazine (dppz) ligand (L) and 1 equiv of Ln(hfac)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (hfac<sup>-</sup> = 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonate) or 1 equiv of Ln(tta)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (tta<sup>-</sup> = 2-thenoyltrifluoroacetate) (Ln<sup>III</sup> = Dy<sup>III</sup> or Yb<sup>III</sup>) metallic precursors leads to four mononuclear complexes of formula [Ln(hfac)<sub>3</sub>(L)]·C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (Ln<sup>III</sup> = Dy<sup>III</sup> (1), Yb<sup>III</sup> (2)) and [Ln(tta)<sub>3</sub>(L)]·C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (Ln<sup>III</sup> = Dy<sup>III</sup> (3), Yb<sup>III</sup> (4)), respectively. Their X-ray structures reveal that the Ln<sup>III</sup> ion is coordinated to the bischelating nitrogenated coordination site and adopts a D<sub>4d</sub> coordination environment. The dynamic magnetic measurements show a slow relaxation of the Dy<sup>III</sup> magnetization for 1 and 3 with parameters highlighting a slower relaxation for 3 than for 1 ( $\tau_0 = 4.14(\pm 1.36) \times 10^{-6}$  and  $1.32(\pm 0.07) \times 10^{-6}$  s with  $\Delta = 39(\pm 3)$  and  $63.7(\pm 0.7)$  K). This behavior as well as the orientation of the associated magnetic anisotropy axes have been rationalized on the basis of both crystal field splitting parameters and ab initio SA-CASSCF/RASSI-SO calculations. Irradiation of the lowest-energy HOMO → LUMO ILCT absorption band induces a <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> Yb-centered emission for 2 and 4. For these Yb<sup>III</sup> compounds, Stevens operators method has been used to fit the thermal variation of the magnetic susceptibilities, and the resulting M<sub>J</sub> splittings have been correlated with the emission lines.



## INTRODUCTION

In the molecular magnetism field of research, lanthanide ions take a preponderant place due to their intrinsic magnetic and luminescence properties. Indeed, such elements are well-known candidates to elaborate single-molecule magnets (SMM) because of their strong single-ion anisotropy and large magnetic moment.<sup>1</sup> SMM behavior can be observed in single lanthanide complexes using a plethora of organic ligands such as the 1,4,7,10-tetraazacyclododecane-*N,N',N'',N'''*-tetraacetic acid,<sup>2</sup> organometallic sandwich ligand,<sup>3</sup> or phthalocyaninate.<sup>4</sup> In all these systems, coordinated ligands drive obtaining the desired axial magnetic anisotropy (Ising anisotropy) thanks to an adequate charge distribution around the lanthanide center.<sup>5</sup>

In addition, lanthanide ions are widely studied for their specific luminescence properties with emission line-like spectra ranging from visible to near-infrared (NIR) and luminescence lifetimes from microseconds to milliseconds.<sup>6</sup> These emission properties are exploited usually for applications in bioimaging,<sup>7</sup> optical telecommunication devices,<sup>8</sup> or material science (e.g., OLED).<sup>9</sup> In the context of molecular magnetism, the

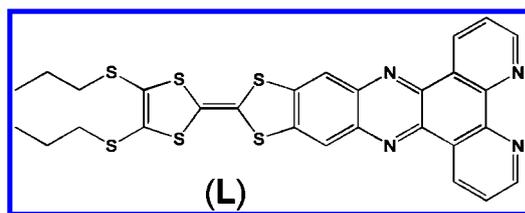
luminescence of lanthanide is correlated directly to the magnetic properties since it can be described as a picture of the energy splitting of the ground-state multiplet under crystal field interaction, which is also responsible for the magnetic properties. In this particular case, the organic ligand which permits stabilizing the Ising anisotropy is also used as an organic chromophore to sensitize the lanthanide luminescence.<sup>2b,c,10</sup>

The main part of our research is focused on the tetrathiafulvalene (TTF)/lanthanide couple. Even if TTF has been implied mainly in molecular conductors<sup>11</sup> due its redox activity, it is also a remarkable (i) organic chromophore to efficiently sensitize visible and NIR luminescence of lanthanides<sup>12</sup> and (ii) structural agent to build redox-active SMM.<sup>13</sup> Herein, we focus on the specific TTF-fused dipyrro[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine (dppz) ligand (L) which has been synthesized previously by some of us (Scheme 1).<sup>14</sup>

Received: February 23, 2015

Published: May 12, 2015

Scheme 1. Chemical Structure of L



This electron donor–acceptor (D–A) ligand displays (i) promising electronic interactions such as a strong intramolecular ligand charge transfer (ILCT) band in the visible spectral region, (ii) redox activity, and (iii) a dipyriddy moiety suitable for coordination of metal precursors<sup>15</sup> for obtaining SMM behavior. It is also useful for sensitization of the lanthanide luminescence by the antenna effect.<sup>9,14e,15</sup>

Herein, we present the coordination reactions of the Ln( $\beta$ -diketonate)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (Ln<sup>III</sup> = Dy<sup>III</sup> and Yb<sup>III</sup>,  $\beta$ -diketonate = 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonate (hfac<sup>−</sup>) and 2-thenoyltrifluoroacetate (tta<sup>−</sup>)) with the ligand (L) and the X-ray structures of [Ln(hfac)<sub>3</sub>(L)]·C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> and [Ln(tta)<sub>3</sub>(L)]·C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>. In addition, static and dynamic magnetic properties are experimentally and theoretically (using both Stevens operators technique and ab initio SA-CASSCF/RASSI-SO calculations) investigated. The photophysical properties have been determined and rationalized by time-dependent density functional theory (TD-DFT). Finally, for the Yb<sup>III</sup> derivatives, the correlation between magnetic and luminescence properties is discussed.

## EXPERIMENTAL SECTION

**Synthesis, General Procedures, and Materials.** The precursors Ln(hfac)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (Ln<sup>III</sup> = Dy and Yb; hfac<sup>−</sup> = 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonate anion), Ln(tta)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (Ln<sup>III</sup> = Dy and Yb; tta<sup>−</sup> = 2-thenoyltrifluoroacetate anion) and the ligand L were synthesized following previously reported methods.<sup>14,16</sup> All other reagents were commercially available and used without further purification.

**Synthesis of Complexes 1–4.** [Ln(hfac)<sub>3</sub>(L)]·C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (Ln = Dy<sup>III</sup> (1) and Ln = Yb<sup>III</sup> (2)). A 0.02 mmol amount of Ln(hfac)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O was dissolved in 5 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and then added to a solution of 5 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> containing 12.1 mg of L (0.02 mmol). After 15 min of stirring, 10 mL of *n*-hexane was added at room temperature. Slow evaporation of the mixture gives dark blue single crystals which are suitable for X-ray studies. Yield: 23 (77%) and 25 mg (83%), respectively, for compounds 1 and 2. Anal. Calcd for C<sub>49</sub>H<sub>39</sub>DyF<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>6</sub>: C, 39.82; H, 2.64; N, 3.79. Found: C, 39.15; H, 2.46; N, 3.81. Anal. Calcd for C<sub>49</sub>H<sub>39</sub>YbF<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>6</sub>: C, 39.54; H, 2.62; N, 3.77. Found: C, 39.29; H, 2.54; N, 3.79.

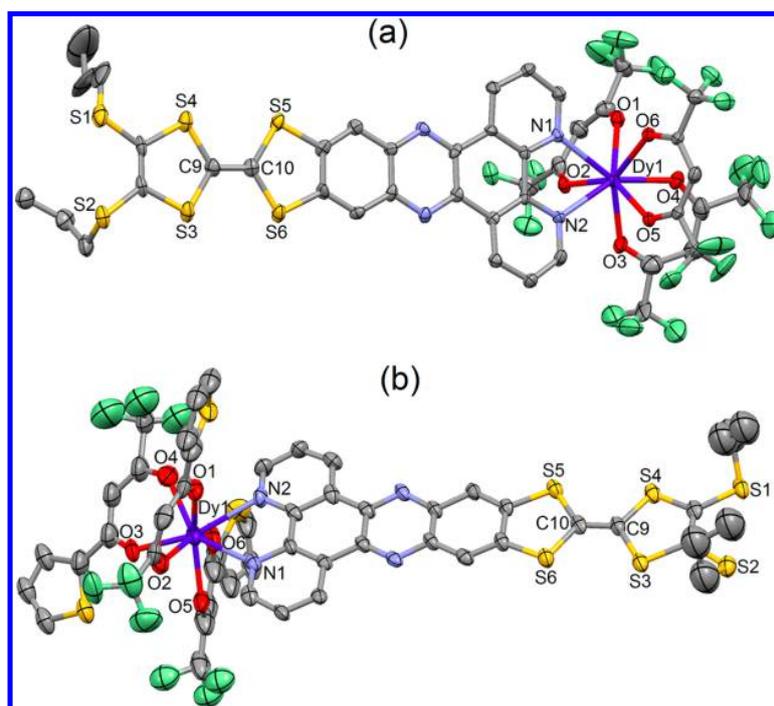
[Ln(tta)<sub>3</sub>(L)]·C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (Ln = Dy<sup>III</sup> (3) and Ln = Yb<sup>III</sup> (4)). A 0.02 mmol amount of Ln(tta)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O was dissolved in 5 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and then added to a solution of 5 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> containing 12.1 mg of L (0.02 mmol). After 15 min of stirring, 10 mL of *n*-hexane was added at room temperature. Slow evaporation of the mixture gives dark blue single crystals which are suitable for X-ray studies. Yield: 26 (84%) and 27 mg (87%), respectively, for compounds 1 and 2. Anal. Calcd for C<sub>58</sub>H<sub>48</sub>DyF<sub>9</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>9</sub>: C, 45.82; H, 3.16; N, 3.69. Found: C, 45.59; H, 3.04; N, 3.77. Anal. Calcd for C<sub>58</sub>H<sub>48</sub>YbF<sub>9</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>9</sub>: C, 45.51; H, 3.14; N, 3.66. Found: C, 45.25; H, 3.06; N, 3.71.

**Crystallography.** Single crystals of 1–4 were mounted on a APEXII Bruker-AXS diffractometer for data collection (Mo K $\alpha$  radiation source,  $\lambda$  = 0.71073 Å). The structures were solved by direct methods using the SIR-97 program and refined with a full matrix least-squares method on *F*<sup>2</sup> using the SHELXL-97 program<sup>17</sup> for 1 and 2, while only a cell determination was performed for 3 and 4. Crystallographic data are summarized in Table 1. Complete crystal structure results as a CIF file including bond lengths, angles, and atomic coordinates are deposited as Supporting Information.

**Physical Measurements.** Elemental analyses of the compounds were performed at the Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest, Rennes. Absorption spectra were recorded on a Varian Cary 5000 UV-visible-NIR spectrometer equipped with an integration sphere. The luminescence spectra were measured using a Horiba-Jobin Yvon Fluorolog-3 spectrofluorimeter, equipped with a three-slit double-grating excitation and emission monochromator with dispersions of 2.1 nm/mm (1200 grooves/mm). The steady-state luminescence was excited by unpolarized light from a 450 W xenon CW lamp and detected at an angle of 90° for diluted solution measurements or at 22.5° for solid-state measurement (front face detection) by a red-sensitive Hamamatsu R928 photomultiplier tube. Spectra were reference corrected for both the excitation source light

Table 1. X-ray Crystallographic Data for 1–4

	[Dy(hfac) <sub>3</sub> (L)]·C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (1)	[Yb(hfac) <sub>3</sub> (L)]·C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (2)	[Dy(tta) <sub>3</sub> (L)]·C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (3)	[Yb(tta) <sub>3</sub> (L)]·C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (4)
formula	C <sub>49</sub> H <sub>39</sub> DyF <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>6</sub>	C <sub>49</sub> H <sub>39</sub> YbF <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>6</sub>	C <sub>58</sub> H <sub>48</sub> DyF <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>9</sub>	C <sub>58</sub> H <sub>48</sub> YbF <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>9</sub>
M (g mol <sup>−1</sup> )	1476.7	1487.2	1519.0	1529.5
cyst syst	monoclinic	monoclinic	orthorhombic	orthorhombic
space group	C2/c (No.15)		<i>Pbna</i> (No. 60)	
cell params	<i>a</i> = 22.0242(19) Å <i>b</i> = 32.6538(32) Å <i>c</i> = 21.5688(21) Å $\beta$ = 128.9194(28)°	<i>a</i> = 21.8981(164) Å <i>b</i> = 32.7491(223) Å <i>c</i> = 21.4049(160) Å $\beta$ = 128.4327(160)°	<i>a</i> = 19.4111(11) Å <i>b</i> = 20.99910(11) Å <i>c</i> = 34.2648(16) Å	<i>a</i> = 19.3855(323) Å <i>b</i> = 20.9534(304) Å <i>c</i> = 34.1989(567) Å
volume (Å <sup>3</sup> )	12 068.6(30)	12 024.5(246)	13 961.5(13)	13 891.3(624)
Z	8	8	8	8
T (K)	150 (2)	150 (2)	150(2)	150(2)
2 $\theta$ range (deg)	6.04 ≤ 2 $\theta$ ≤ 54.96		2.38 ≤ 2 $\theta$ ≤ 54.92	
$\rho_{\text{calcd}}$ (g·cm <sup>−3</sup> )	1.625		1.445	
$\mu$ (mm <sup>−1</sup> )	1.550		1.411	
no. of reflns	52 781		66 074	
no. of independent reflns	13 794		158 97	
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1820		0.0620	
<i>F</i> <sub>o</sub> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sub>o</sub> ) <sup>2</sup>	5296		6497	
no. of variables	727		648	
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0776, 0.1416		0.0962, 0.2606	



**Figure 1.** ORTEP view of the mononuclear complexes  $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{L})]\cdot\text{C}_6\text{H}_{14}$  (**1**) (a) and  $[\text{Dy}(\text{tta})_3(\text{L})]\cdot\text{C}_6\text{H}_{14}$  (**3**) (b). Thermal ellipsoids are drawn at 30% probability. Hydrogen atoms and *n*-hexane molecules are omitted for clarity.

intensity variation (lamp and grating) and the emission spectral response (detector and grating). Near-infrared spectra were recorded at an angle of  $45^\circ$  using a liquid-nitrogen-cooled, solid indium/gallium/arsenic detector (850–1600 nm). The luminescence decay of ytterbium complexes was determined using a homemade set up. The excitation of the  $\text{Yb}^{\text{III}}$  luminescence decays was performed with an optical parametric oscillator from EKSPILA NT342, pumped with a pulsed frequency tripled YAG:Nd laser. The pulse duration was 6 ns at 10 Hz repetition rate. The detection was performed by a R1767 Hamamatsu photomultiplier through a Jobin–Yvon monochromator equipped with a  $1\ \mu\text{m}$  blazed grating. The signal was visualized and averaged with a Lecroy digital oscilloscope LT342. The dc magnetic susceptibility measurements were performed on solid polycrystalline sample with a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer between 2 and 300 K in an applied magnetic field of 0.2 T for temperatures of 2–20 K and 1 T for temperatures of 20–300 K. These measurements were all corrected for the diamagnetic contribution as calculated with Pascal's constants.

**Computational Details.** DFT geometry optimizations and TD-DFT excitation energy calculations of the ligand **L** and the  $\text{Y}^{\text{III}}$  derivatives of **2** and **4** were carried out with the Gaussian 09 (revision A.02) package<sup>18</sup> employing the PBE0 hybrid functional.<sup>19</sup> The “Stuttgart/Dresden” basis sets and effective core potentials were used to describe the yttrium atom,<sup>20</sup> whereas all other atoms were described with the SVP basis sets.<sup>21</sup> The first 50 mono-electronic excitations were calculated. In all steps, a modeling of bulk solvent effects (solvent = dichloromethane) was included through the polarizable continuum model (PCM)<sup>22</sup> using a linear-response nonequilibrium approach for the TD-DFT step.<sup>23</sup> Molecular orbitals were sketched using the Gabedit graphical interface.<sup>24</sup>

Wave function-based calculations were carried out first on the  $\text{Dy}^{\text{III}}$ -based complexes **1** and **3** extracted from X-ray crystal structures by using the SA-CASSCF/RASSI-SO approach, as implemented in the MOLCAS quantum chemistry package (version 8.0).<sup>25</sup> Moreover, in the case of **1**, the TTF ligand was simplified (with no further geometry optimization) as either a dipyrrodo[3,2-*a*':2',3'-*c*]phenazine (**1dppz**), a dipyrrodo[3,2-*f*:2',3'-*h*]quinoxaline (**1dpq**), or a 1,10-phenanthroline (**1phen**) ligand (Figure S7, Supporting Information) to analyze the

role of the  $\pi$  system on the energy splitting of the ground multiplet and thus on the magnetic properties of the complexes. In this approach, the relativistic effects are treated in two steps on the basis of the Douglas–Kroll Hamiltonian. First, the scalar terms were included in the basis-set generation and used to determine the spin-free wave functions and energies in the complete active space self-consistent field (CASSCF) method.<sup>26</sup> Next, spin–orbit coupling was added within the restricted-active-space-state-interaction (RASSI-SO) method, which uses the spin-free wave functions as basis states.<sup>27</sup> The resulting wave functions and energies are used to compute the magnetic properties and *g* tensors of the lowest states from the energy spectrum by using the pseudospin  $S = 1/2$  formalism in the SINGLE-ANISO routine.<sup>28</sup> Cholesky decomposition of the bielectronic integrals was employed to save disk space and speed-up the calculations.<sup>29</sup> The active space of the self-consistent field (CASSCF) method consisted of the nine 4f electrons of the  $\text{Dy}^{\text{III}}$  ion spanning the seven 4f orbitals, i.e., CAS(9,7)SCF. State-averaged CASSCF calculations were performed for all of the sextets (21 roots), all of the quadruplets (224 roots), and 300 out of the 490 doublets (due to software limitations) of the  $\text{Dy}^{\text{III}}$  ion. Twenty-one sextets, 128 quadruplets, and 107 doublets were mixed through spin–orbit coupling in RASSI-SO. All atoms were described by ANO-RCC basis sets.<sup>30</sup> The following contractions were used: [8s7p4d3f2g1h] for Dy; [4s3p2d] for the O and N directly coordinated to Dy; [4s3p] for the S atoms, [3s2p] for the C, N, and F atoms, and [2s] for the H atoms of the hfac/tta and **L** ligands. A similar procedure was then applied to the  $\text{Yb}^{\text{III}}$  complexes **2** and **4**. The active space consisted of 13 4f electrons in seven 4f orbitals, i.e., CAS(13,7)SCF. State-averaged CASSCF calculations were performed for the seven doublets of the  $\text{Yb}^{\text{III}}$  ion, all of which were included in the RASSI-SO calculation. The effects of dynamical correlation were treated by means of a CASPT2 treatment on top of the spin-free wave functions. Similar basis set contractions were used except for Yb, which was described at the [8s7p4d3f2g] level.

## RESULTS AND DISCUSSION

**Crystal Structures.**  $[\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{L})]\cdot\text{C}_6\text{H}_{14}$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}^{\text{III}}$  (**1**) and  $\text{Ln} = \text{Yb}^{\text{III}}$  (**2**)). Compounds **1** and **2** are isostructural. The full

data collection and structure refinement have been performed for **1**, whereby for **2** only the cell parameters have been determined to confirm its isomorphism (Table 1). Consequently, the structural description is given for **1**.

Compound **1** crystallizes in the  $C2/c$  (No. 15) monoclinic space group (Table 1). The asymmetric unit is composed of one  $Dy(hfac)_3$  moiety, one **L** ligand, and one *n*-hexane interstitial solvent molecule (Figure 1a).

The  $Dy^{III}$  ion is surrounded by six oxygen atoms that belong to three  $hfac^-$  ligands and two nitrogen atoms from the bis-chelating **L** ligand. As it is usually observed, the average Dy–O distance is shorter (2.331(7) Å) than the average Dy–N distance (2.518(7) Å) (Table 2) due to the oxophilic character

**Table 2.** Selected Bond Lengths (Angstroms) for Compounds **1** and **3**

	<b>1</b>	<b>3</b>
Dy1–O1	2.336(7)	2.348(6)
Dy1–O2	2.357(6)	2.317(7)
Dy1–O3	2.341(7)	2.346(5)
Dy1–O4	2.296(7)	2.336(8)
Dy1–O5	2.322(7)	2.297(6)
Dy1–O6	2.332(6)	2.314(7)
Dy1–N1	2.539(7)	2.562(7)
Dy1–N2	2.497(7)	2.579(7)

of the lanthanide ion. The arrangement of the ligands leads to a distorted square antiprism ( $D_{4d}$  symmetry) coordination polyhedron around the  $Dy^{III}$  ion. This distortion is visualized by continuous shape measures performed with SHAPE 2.1 (Table 3).<sup>31</sup> The length of the central C=C bond of the TTF core is equal to 1.354(12) Å, which attests to the neutral form of **L**.

**Table 3.** SHAPE Analysis of the Coordination Polyhedron around the Lanthanide Ions in Complexes **1** and **3**

	CShM <sub>SAPR-8</sub> (square antiprism) $D_{4d}$	CShM <sub>BTPR-8</sub> (biaugmented trigonal prism) $C_{2v}$	CShM <sub>TDD-8</sub> (triangular dodecahedron) $D_{2d}$
<b>1</b>	0.724	1.607	2.040
<b>3</b>	0.507	2.271	2.420

The crystal packing reveals the formation of “head-to-tail” dimers of **L** (donor–acceptor-type dimers) (Figure 2a) due to the close packing of the whole  $\pi$  system of the ligands. Two dimers interact through  $\pi$ – $\pi$  interactions of the dipyrrophenazine acceptor moieties leading to the formation of pseudo zigzag chains (Figure 2b). No intermolecular S...S contacts are observed, and the shortest intermolecular Dy...Dy distance is equal to 9.813 Å.

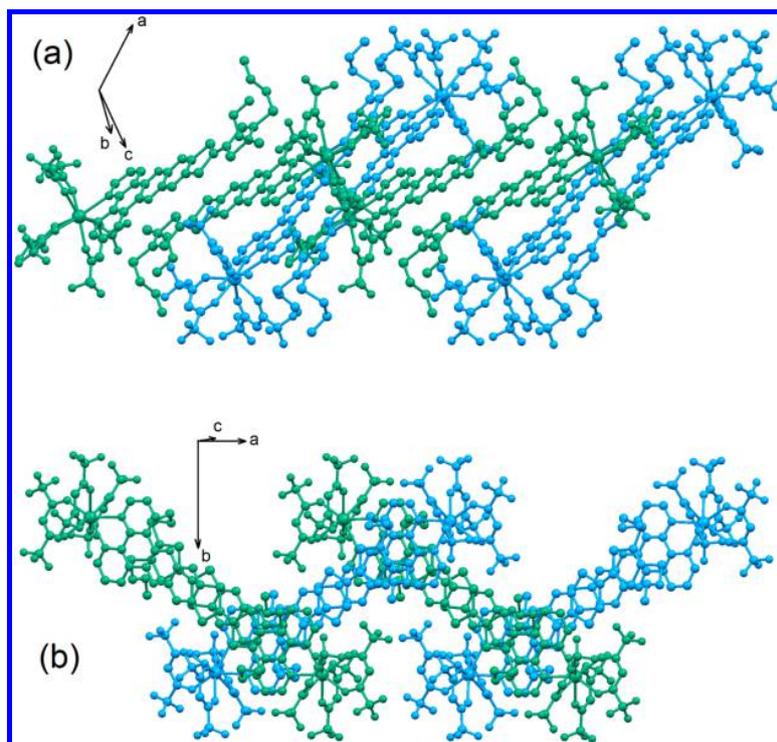
$[Ln(tta)_3(L)] \cdot C_6H_{14}$  ( $Ln = Dy^{III}$  (**3**) and  $Ln = Yb^{III}$  (**4**)). The substitution of the  $hfac^-$  ancillary anions by  $tta^-$  ones leads to similar mononuclear complexes, whereby both compounds **3** and **4** are isostructural. Full data collection and refinement of the structure have been performed only for **3**, while only the cell parameters have been determined in the case of **4** to confirm its isomorphism (Table 1). Consequently, the structural description is given for **3**. It crystallizes in the  $Pbna$  (No. 60) orthorhombic space group (Table 1). The asymmetric unit is composed of one  $Dy(tta)_3$  moiety, one **L** ligand, and one *n*-hexane molecule of crystallization (Figure 1b). The  $Dy^{III}$  ion is surrounded by six oxygen atoms (average distance equal to

2.326(7) Å) that belong to three  $hfac^-$  ligands and two nitrogen atoms (average distance equal to 2.571(7) Å) from the bis-chelating **L** ligand. The Dy–N distances in **1** are slightly shorter than in **3** due to the stronger electron-withdrawing effect of  $hfac^-$  compared to  $tta^-$ . SHAPE analysis highlights for **3** a less distorted square antiprism as the coordination polyhedron of  $Dy^{III}$ , compared to **1**. The central C=C bond of the TTF core is equal to 1.325(10) Å, which attests to the neutral form of **L**. As for **1**, the crystal packing reveals the formation of dimers and zigzag chains (Figure S1, Supporting Information) with no short intermolecular S...S contacts; the shortest intermolecular Dy...Dy distance is significantly longer (11.371 Å) compared to **1**.

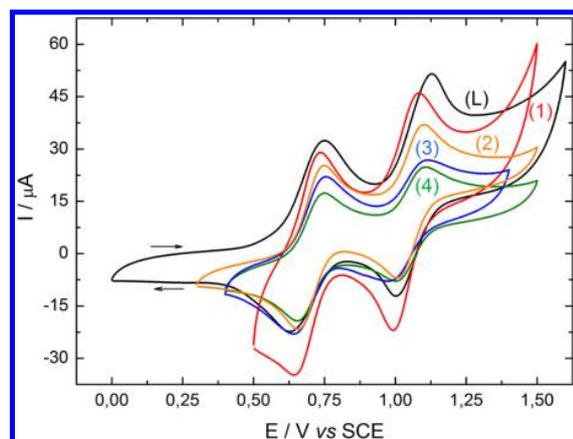
**Electrochemical Properties.** The redox properties of **L** and the related complexes **1**–**4** are investigated by cyclic voltammetry (Figures 3 and S2, Supporting Information), and the values of the oxidation potentials are listed in Table 4.

The cyclic voltammogram of **L** shows two one-electron oxidations at 0.69 and 1.06 V corresponding to the formation of a radical cation and a dication TTF moiety, respectively (Figure 3). Previous work on the free ligand demonstrated the reversibility of the first oxidation wave but not for the second one, highlighting the instability of the dication.<sup>14</sup> The measured oxidation potentials are higher (from +0.1 to +0.2 V) than those found for the functionalized TTF donor<sup>32</sup> due to the strong electron-withdrawing effect of the dipyrrophenazine acceptor. Upon coordination of the lanthanide ions, surprisingly, the electron-attracting  $Ln(hfac)_3$  and  $Ln(tta)_3$  fragments have no significant effect on the oxidation potentials (Table 4). In addition, **L** also revealed a reversible one-electron reduction process which was attributed to the formation of the phenazine radical anion.<sup>14</sup> In the actual lanthanide complexes this reduction wave is only fairly observed around a potential of –1.23 V (vs SCE) (Figure S2, Supporting Information). This value may correspond to the one for the free ligand (–1.17 V vs Ag/AgCl). The reversibility of the first oxidation potential is conserved, and the electrochemical properties demonstrate the redox activity of **L** in the complexes.

**Magnetic Properties. Static Measurements.** The thermal variations of the  $\chi_M T$  products for **1**–**4** are given in Figure 4. All  $\chi_M T$  products show a monotonic decrease in the 300–2 K temperature range taking values of 14.12 and 11.08  $cm^3 K mol^{-1}$  for complex **1**, 2.41 and 1.06  $cm^3 K mol^{-1}$  for complex **2**, 13.92 and 11.67  $cm^3 K mol^{-1}$  for complex **3**, and 2.37 and 1.09  $cm^3 K mol^{-1}$  for complex **4** at room and low temperatures, respectively. The experimental room-temperature values of  $\chi_M T$  are in agreement with the theoretical values of 14.17 and 2.57  $cm^3 K mol^{-1}$  expected for magnetically isolated  $Dy^{III}$  and  $Yb^{III}$  ions.<sup>33</sup> The first magnetization curves measured at 2 K show classical behavior in the field range 0–5 T for magnetically isolated lanthanides such as those involved in complexes **1**–**4** (Figure S3, Supporting Information). The magnetic properties of compounds **2** and **4** were analyzed in the framework of the Stevens operators technique, whereas those of compounds **1** and **3** were discussed based on the results of ab initio calculations (see next section). In the equivalent operators model the crystal field splitting is described by polynomials of the total angular momentum ( $J^2$ ,  $J_z$ ,  $J_+$ , and  $J_-$ )



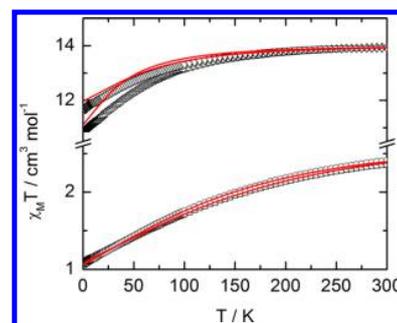
**Figure 2.** Crystal packing of **1** highlighting the formation of dimers of **L** (a) and a pseudo zigzag chain through the packing of the highlighted dimers (b).



**Figure 3.** Cyclic voltammetry of ligand **L** and compounds **1–4** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at a scan rate of  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  with  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]\text{PF}_6$  as supporting electrolyte (0.1 M). Potentials were measured vs a saturated calomel electrode (SCE), glassy carbon working electrode, and Pt wire counter electrode.

**Table 4.** Oxidation Potentials (V vs SCE,  $\text{nBu}_4\text{NPF}_6$ , 0.1 M in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) of the Ligand **L** and Complexes **1–4**

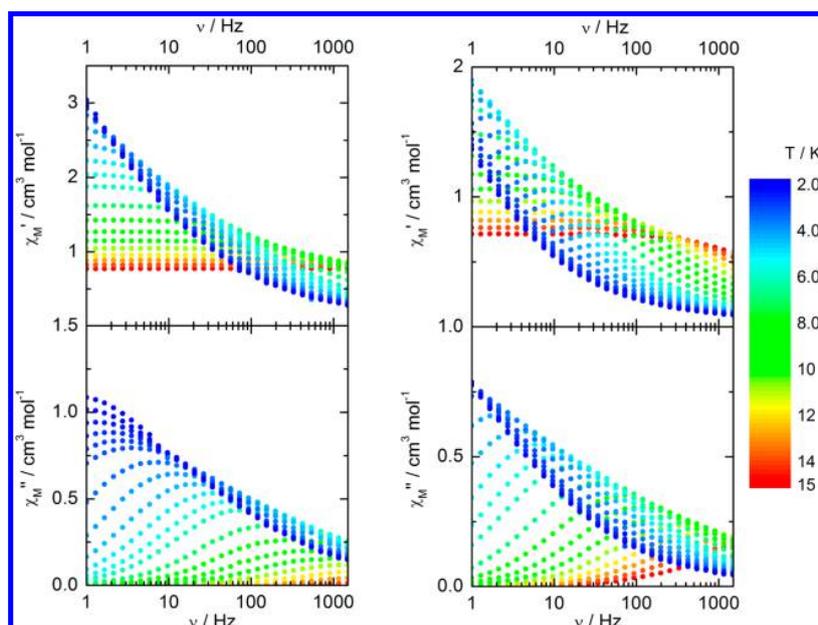
	$E_{1/2}^1$	$E_{1/2}^2$
<b>L</b>	0.69	1.06
<b>1</b>	0.69	1.04
<b>2</b>	0.70	1.05
<b>3</b>	0.70	1.05
<b>4</b>	0.70	1.05



**Figure 4.** Thermal variation of  $\chi_M T$  for **1** (up triangles), **2** (circles), **3** (down triangles), and **4** (squares). Red lines correspond to the best-fitted curves with Stevens operators technique for **2** and **4** and to the curves simulated from ab initio calculations for **1** and **3**.

$$\begin{aligned} \hat{H} = & B_2^0 \hat{\mathbf{O}}_2^0 + B_2^2 \hat{\mathbf{O}}_2^2 \\ & + B_4^0 \hat{\mathbf{O}}_4^0 + B_4^2 \hat{\mathbf{O}}_4^2 + B_4^4 \hat{\mathbf{O}}_4^4 \\ & + B_6^0 \hat{\mathbf{O}}_6^0 + B_6^2 \hat{\mathbf{O}}_6^2 + B_6^4 \hat{\mathbf{O}}_6^4 + B_6^6 \hat{\mathbf{O}}_6^6 \end{aligned}$$

where the  $\hat{\mathbf{O}}_k^q$ 's are the operators equivalents and the  $B_k^q$ 's are connected to the crystal field parameters.<sup>34</sup> The perturbation due to the application of an external magnetic field can easily be estimated, and the magnetization can be calculated. In a  $D_{4h}$  environment, only the  $B_k^q$ 's are nonzero.<sup>35</sup> In this frame, the best fits are obtained with  $B_2^0 = 1.1906(5) \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_4^0 = 0.405(6) \text{ cm}^{-1}$ , and  $B_6^0 = 1.03(5) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  for compound **2** and  $B_2^0 = 1.190(4) \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_4^0 = 0.474(7) \text{ cm}^{-1}$ , and  $B_6^0 = 1.04(4) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  for compound **4**, all in good agreement with experiments (Figure 4). In such a high symmetry,  $M_J$  remains a good

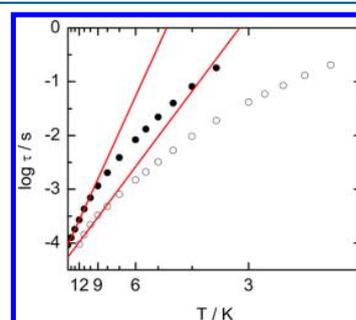


**Figure 5.** Frequency dependences of the in-phase and out-of-phase components of the ac susceptibility measured in the 2–15 K temperature range for **1** (left) and **3** (right) at 1 kOe external dc field.

quantum number and the ground states correspond for both compounds to the  $M_J = \pm 5/2$  component of the ground-state multiplet. The calculated  $M$  vs  $H$  curves at 2 K reproduce almost perfectly the experiments (Figure S3, Supporting Information), which certifies that the ground states are properly described. The total splitting of the multiplet ground-state  ${}^2F_{7/2}$  is calculated at an energy equal to 515 and 681  $\text{cm}^{-1}$  for **2** and **4**, respectively. The first excited state ( $M_J = \pm 3/2$ ) is localized at 247 (for **2**) and 271  $\text{cm}^{-1}$  (for **4**) above the ground state. The second ( $M_J = \pm 1/2$ ) and third excited states ( $M_J = \pm 7/2$ ) are, respectively, localized at 513 and 515  $\text{cm}^{-1}$  (for **2**) and 584 and 681  $\text{cm}^{-1}$  (for **4**).

**Dynamic Measurements.** No out-of-phase signals ( $\chi_M''$ ) of the ac susceptibility are detected in zero field for **2** and **4**. On the contrary, **1** and **3** display clear thermally activated frequency-dependent out-of-phase signals (Figure S5, Supporting Information). At low temperature a fast thermally-independent process maintains the maximum of  $\chi_M''$  outside the window of accessible frequencies for **1** and just at the limit for **3**. The relaxation times of such thermally-independent processes can be estimated to be  $5 \times 10^{-5}$  s for **1** and  $2.6 \times 10^{-4}$  s for **3** from a fitting procedure with an extended Debye model (see Supporting Information). Nevertheless, it is clear that on cooling the maximum of the  $\chi_M''$  vs  $\nu$  curves emerges at higher temperatures in **3** than in **1**. This is probably due to the fact that the energy barrier for **3** is higher. This behavior has already been observed in similar systems with identical  $\text{N}_2\text{O}_6$  coordination polyhedra when the ancillary ligand  $\text{hfac}^-$  is substituted by  $\text{tta}^-$ .<sup>13e,36</sup> The application of an external dc field dramatically shifts the maxima of  $\chi_M''$  to low frequencies (Figures 5, S6, and S7, Supporting Information). In both compounds, **1** and **3**, the optimum field, i.e., the field for which the maximum of the  $\chi_M''$  vs  $\nu$  curves is at the lowest frequency, is estimated to be 1 kOe. Under these conditions the temperature variations of the relaxation times for **1** and **3** can be extracted from the ac susceptibility frequency scans treated with the extended Debye model (Tables S1 and S2, Supporting

Information). The relaxation of the magnetic moment is slower for **3** than for **1**, independent of the temperature. In the high-temperature range, the temperature dependences of the relaxation time (Figure 6) can be reproduced with an Arrhenius law ( $\tau = \tau_0 \exp(\Delta/T)$ ):  $\tau_0 = 4.14(\pm 1.36) \times 10^{-6}$  and  $1.32(\pm 0.07) \times 10^{-6}$  s with  $\Delta = 39(\pm 3)$  and  $63.7(\pm 0.7)$  K for **1** and **3**, respectively.



**Figure 6.** Temperature dependences of the relaxation times ( $\tau$ ) at 1 kOe for **1** (empty circles) and **3** (full circles) with the best fitted curves with an Arrhenius law (red lines).

**Ab Initio Calculations.** SA-CASSCF/RASSI-SO calculations were performed first on **1** and **3** to rationalize the observed magnetic properties (see Computational Details). First, the effect of the  $\pi$  system of the TTF ligand on the energy splitting of the ground-state multiplet  ${}^6H_{15/2}$  and on the  $g$  tensor of the  $M_J$  ground state was investigated for **1** considering three models, namely, **1ddpz**, **1dpq**, and **1phen** (Figure S8, Supporting Information), all obtained by simplification of the TTF ligand without subsequent geometry optimization. Energy spectra and  $g$  tensors for the eight Kramer's doublets of the ground  ${}^6H_{15/2}$  multiplet of the  $\text{Dy}^{\text{III}}$  ion are given in Figure S8 and Table S3, Supporting Information. As one may expect, the modulation of the electronic effect of the ligand due to increased  $\pi$  conjugation has no significant influence on the

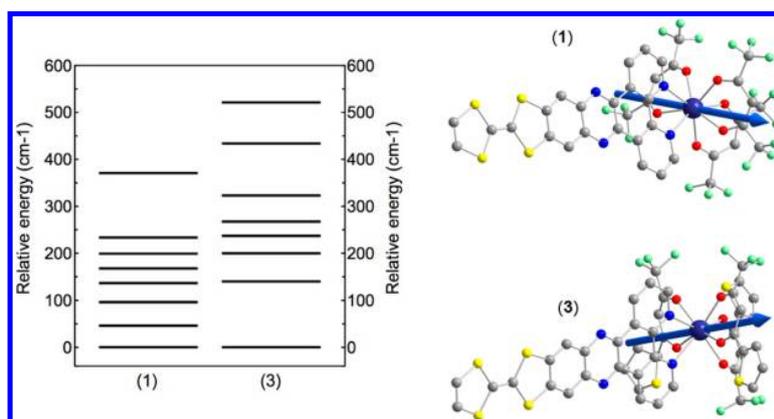


Figure 7. Energy splitting of the  ${}^6\text{H}_{15/2}$  multiplet (left) and anisotropy axis (right) for **1** and **3**.

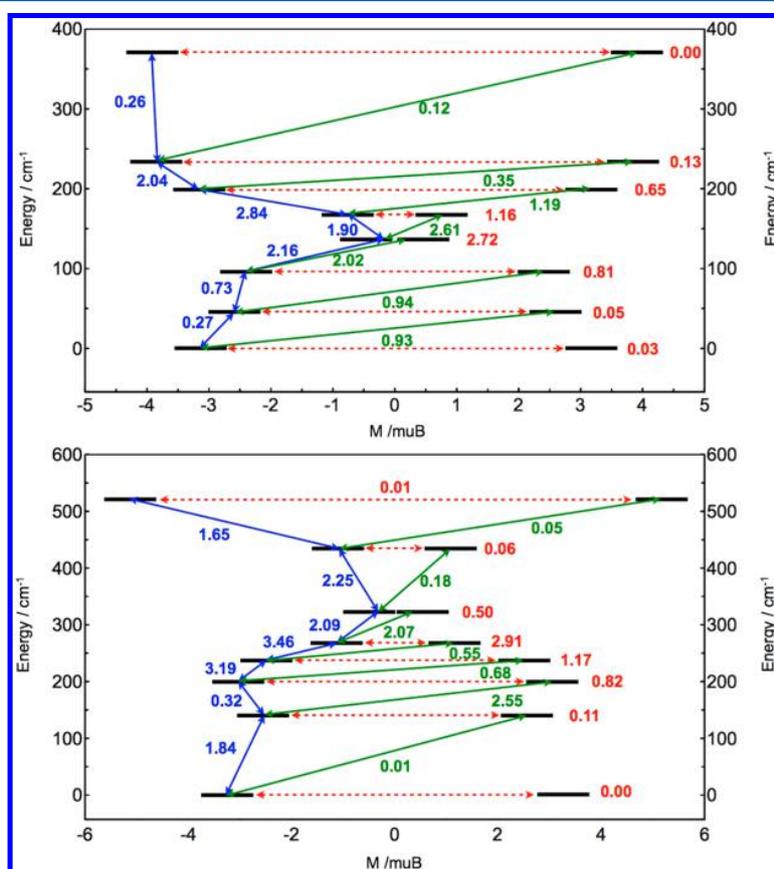


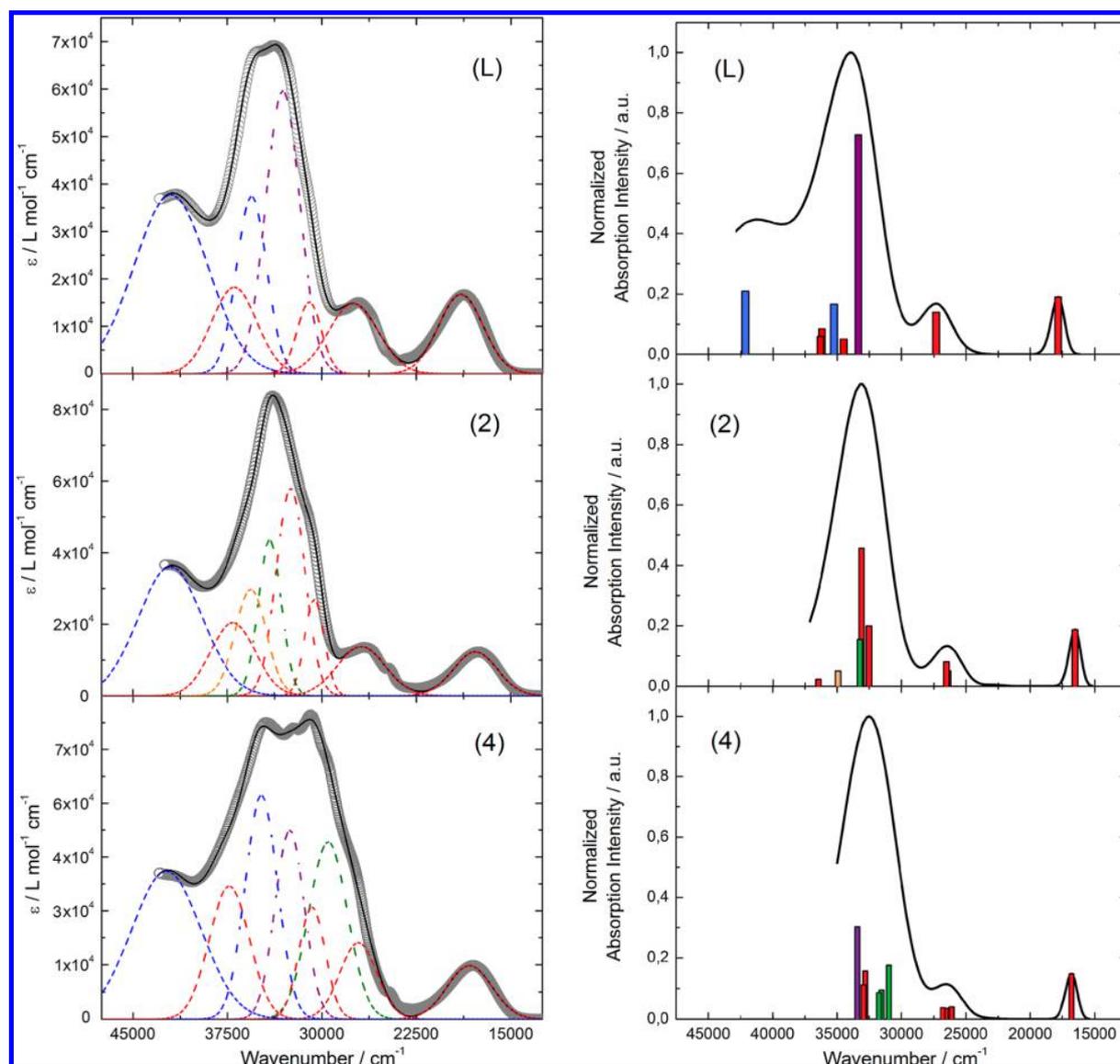
Figure 8. Computed magnetization blocking barriers in complexes **1** (top) and **3** (bottom). Numbers provided on each arrow are the mean absolute values for the corresponding matrix elements of the magnetic transition dipole moment.

energy spectra and  $g$  tensor. The energy splitting of the  ${}^6\text{H}_{15/2}$  multiplet is almost identical for the four models, leading to a similar thermal dependence of the  $\chi_M T$  products. The orientation of the easy magnetization axis is also not affected. These results are in potential contradiction with recently published experimental results<sup>37</sup> that proposed that electronic reorganizations related to the extension of the  $\pi$  system are responsible for increasing the anisotropy barrier for similar  $\text{Dy}^{\text{III}}$  complexes as those studied here. However, the experimental barrier should evidently not be only considered as the only energy difference between the ground and the first excited

states since various mechanisms are potentially involved. Subsequent studies are in progress to confirm this statement.

Let us now concentrate on the comparison between **1** and **3**. Both  $\chi_M T$  vs  $T$  and  $M$  vs  $H$  curves are fairly well reproduced for **3** (Figures 4 and S3, Supporting Information). The agreement is not as good for **1**, probably due to a slight underestimation of the gap between the ground and the first excited states (Figure 7). It is clear however that this gap is smaller in **1** than in **3**.

Moreover, calculations confirm the axial character of the magnetic anisotropy tensor of the ground Kramer's doublet with large  $g_z$  values of 18.89 for **1** and 19.58 for **3** and small  $g_x$

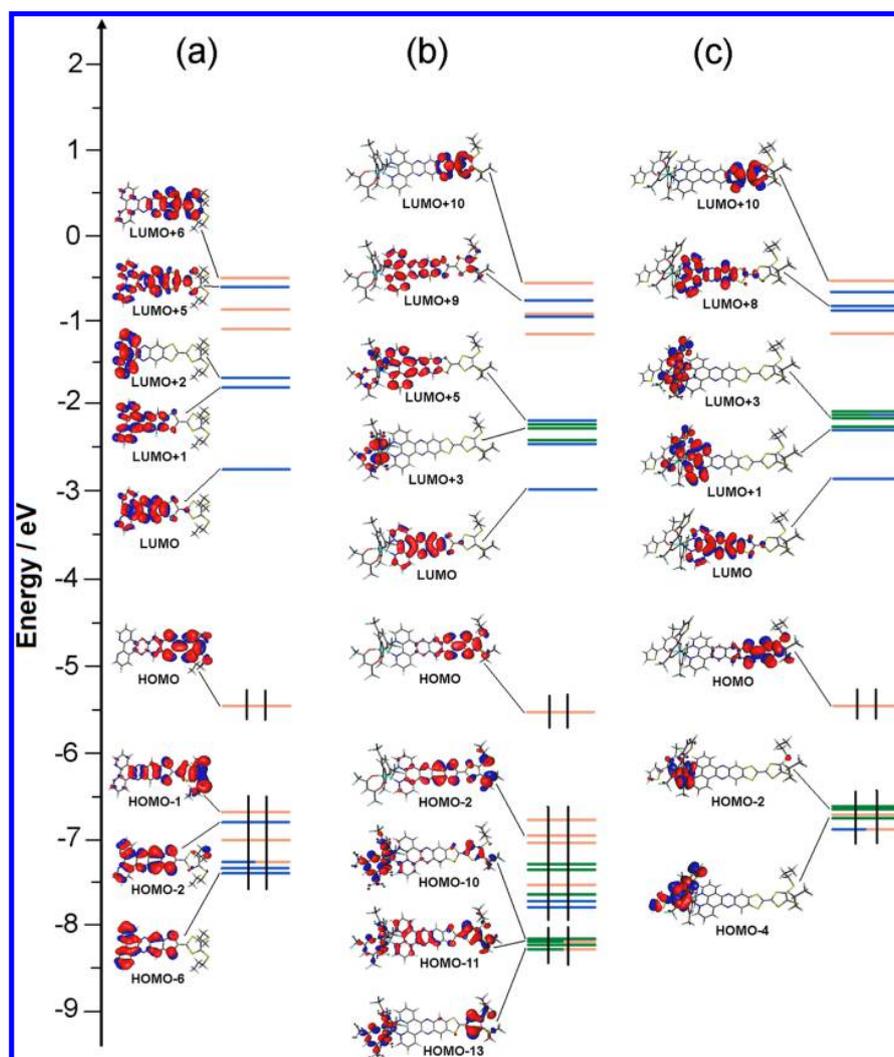


**Figure 9.** (Left) Experimental UV-vis absorption spectra in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution of **L**, **2**, and **4** ( $C = 4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) (open gray circles). Respective Gaussian decompositions (dashed lines) and best fit (full black line) ( $R^2 = 0.9987$  for **L**,  $R^2 = 0.9989$  for **2**, and  $R^2 = 0.9985$  for **4**). (Right) Theoretical absorption spectra of **L** and the  $\text{Yb}^{\text{III}}$  analogue of **2** and **4** (black line). Sticks represent the main contributions of the absorption spectra.

and  $g_y$  values. As commonly found when comparing complexes bearing either  $\text{tta}^-$  or  $\text{hfac}^-$  ligands,<sup>13e</sup> it clearly appears that the  $g_z$  value for **3** is closer to the expected  $g_z = 20$  for a pure  $M_J = \pm 15/2$  ground state than for **1**. Magnetic relaxation pathways can be interpreted on the basis of magnetic transition moments (Figure 8). Whereas for **3** magnetic relaxation may involve the first excited state, a more direct relaxation pathway is expected for **1**. All results confirm, at least qualitatively, the trend observed in the dynamic magnetic properties of the compounds, i.e., the relaxation of the magnetic moment is 2.5 times slower for **3** than for **1**. Changing  $\text{hfac}^-$  by  $\text{tta}^-$  anions implies (i) a more regular  $D_{4d}$  symmetry of the  $\text{Dy}^{\text{III}}$  surrounding and (ii) an electronic redistribution of the charge on the first neighboring atoms. The calculated ground-state easy axis (Figure 7) is oriented perpendicular to the plane formed by the TTF-based ligand, as expected for an oblate ion. The negative charges on the oxygen atoms are substantially

higher than on the nitrogen ones, inducing the electrostatic anisotropy that governs the orientation of the ground-state magnetic easy axis.

A similar ab initio protocol was also applied to both  $\text{Yb}^{\text{III}}$  compounds **2** and **4**. However, as usual for  $\text{Yb}^{\text{III}}$  complexes,<sup>38</sup> dynamical correlation effects had to be taken into account by means of CASPT2 calculations (see Computational Details). As seen in Figure S4, Supporting Information, good agreement is obtained only for **2** at low temperature, whereas this is far from the case for **4**. This difficulty in reproducing the experimental magnetic data of  $\text{Yb}^{\text{III}}$  complexes using CASPT2 calculations is already known, as reflected by the limited number of works devoted to ab initio simulations of the magnetic properties of  $\text{Yb}^{\text{III}}$  complexes,<sup>2c,38,39</sup> compared to the numerous examples already existing for  $\text{Dy}^{\text{III}}$  complexes. An explanation can be found in the difficulties to properly describe the more complex electronic structure of  $\text{Yb}^{\text{III}}$  complexes with respect to  $\text{Dy}^{\text{III}}$  due



**Figure 10.** MO diagram of **L** (a) and the  $\text{Y}^{\text{III}}$  analogue of **2** (b) and **4** (c). Energy levels of the centered TTF donor, dipyrrophenazine acceptor, and hfac/ta<sup>-</sup> anions are shown in orange, blue, and green, respectively.

to (nonexhaustively) (i) the number of 4f electrons, (ii) the importance of dynamical correlation, and (iii) the propensity of having  $\text{Yb}^{\text{III}}/\text{Yb}^{\text{II}}$  mixing in the ground-state wave function.

**Photophysical Properties. Absorption Properties.** The UV–vis absorption properties of **L**, **2**, and **4** have been studied in a  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution (Figure 9). Rationalization based on TD-DFT calculations was performed on the  $\text{Y}^{\text{III}}$  analogues following a computational strategy already used successfully on other TTF-based systems.<sup>40</sup> The molecular orbital diagram and UV–vis absorption spectra were calculated for **L** and the  $\text{Y}^{\text{III}}$  analogue of **2** and **4** (Figures 9 and 10, Table 6).

The experimental absorption spectrum of **L** was decomposed into seven bands. The calculated UV–vis absorption spectrum for **L** was already studied,<sup>14</sup> but calculations were repeated in the present work in order to perfectly compare them with the respective coordination complexes. The calculated spectrum reproduces well the experimental curve (Figure 9). The three lowest energy bands were attributed to TTF to dipyrrophenazine charge transfers (ILCT) (red Gaussian decompositions) (Figure 9, Table 6). The calculated values of the absorption maxima are very close to the experimental ones (Table 6). The ILCTs are identified as  $\pi-\pi^*$  HOMO  $\rightarrow$  LUMO (17 844

$\text{cm}^{-1}$ ), HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO (27 338  $\text{cm}^{-1}$ ), and HOMO  $\rightarrow$  LUMO+5/+6 (34 504  $\text{cm}^{-1}$ ) (Figure 10). The intense absorption band experimentally centered at 33 100  $\text{cm}^{-1}$  (purple decomposition) was calculated at 33 361  $\text{cm}^{-1}$  and attributed to intraligand (IL) transitions (Table 6) with intra-acceptor (IA), intradonor (ID) and ILCT contributions. Finally, at the highest energy, the absorption bands were mainly attributed to IA transitions (blue decompositions).

The absorption spectra of **2** and **4** have been decomposed into eight bands (Figure 9 and Table 6). They show a new intense absorption band centered at 34 100 and 29 500  $\text{cm}^{-1}$  that corresponds to  $\pi-\pi^*$  intra-hfac<sup>-</sup> and  $\pi-\pi^*$  intra-tta<sup>-</sup> excitations (green decompositions) for **2** and **4**, respectively.<sup>14</sup> As expected, the complexation induces a red shift of the lowest-energy ILCT transition due to the Lewis acid behavior of the  $\text{Ln}(\beta\text{-diketonate})_3$  moieties enforcing the electron-withdrawing character of the dipyrrophenazine fragments.<sup>41</sup> Thus, the lowest energy absorption bands are red shifted by 1200 (for **2**) and 700  $\text{cm}^{-1}$  (for **4**) in the coordination complexes compared to those in **L**. This trend is confirmed by TD-DFT calculations where energy stabilizations of 1300 and 1000  $\text{cm}^{-1}$  for **2** and **4**, respectively, are found (Table 6). It is worth noticing that all

Table 6. TD-DFT Excitation Energies and Main Compositions of the Low-Lying Electronic Transitions for L (a) and the Y<sup>III</sup> Analogue of 2 (b) and 4 (c)<sup>a</sup>

<i>E</i> exp (cm <sup>-1</sup> )	<i>E</i> theo (cm <sup>-1</sup> )	osc.	type	assignment	transition
a					
19 000	17 844	0.42	ILCT	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi_{\text{dppz}}^*$	H → L (99%)
27 500	27 338	0.31	ILCT	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi_{\text{dppz}}^*$	H-1 → L (80%)
31 000	34 504	0.11	ILCT	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi_{\text{dppz}}^*$	H → L+5/+6 (56/33%)
33 100	33 361	1.61	IL	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi_{\text{TTF}}^*$	H → L+6 (27%)
				$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi_{\text{dppz}}^*$	H → L+5 (31%)
				$\pi_{\text{dppz}} \rightarrow \pi_{\text{dppz}}^*$	H-2 → L+1 (30%)
35 600	35 252	0.37	IA	$\pi_{\text{dppz}} \rightarrow \pi_{\text{dppz}}^*$	H-2 → L+1 (29)
36 900	36 195	0.19	ILCT	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi_{\text{dppz}}^*$	H-1 → L+1/+2 (45/50%)
	36 315	0.13			
42 000	42 128	0.46	IA	$\pi_{\text{dppz}} \rightarrow \pi_{\text{dppz}}^*$	H-6 → L+2 (68%)
b					
17 800	16 525	0.45	ILCT	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi_{\text{dppz}}^*$	H → L (99%)
26 900	26 394	0.12	ILCT	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi_{\text{dppz}}^*$	H-1/-2 → L (40/41%)
	26 510	0.19			H-1/-2 → L (52/32%)
30 600	32 533	0.48	ILCT	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi_{\text{dppz}}^*$	H → L+7 (75%)
32 500	33 126	1.10	ID	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi_{\text{TTF}}^*$	H → L+10 (19%)
			ILCT	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi_{\text{dppz}}^*$	H → L+7/+9 (9/18%)
					H-6 → L (9%)
					H-2 → L+5 (13%)
34 100	33 242	0.37	lhfac	$\pi_{\text{hfac}} \rightarrow \pi_{\text{hfac}}^*$	H-7/-9/-10 → L+3 (8/9/16%)
35 600	34 943	0.12	ID	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi_{\text{TTF}}^*$	H-1 → L+6 (14%)
					H → L+10 (30%)
37 100	36 468	0.06	ILCT	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi_{\text{dppz}}^*$	H-2/-3 → L+5 (15/31%)
42 000			IA	$\pi_{\text{dppz}} \rightarrow \pi_{\text{dppz}}^*$	
c					
18 300	16 796	0.46	ILCT	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi_{\text{dppz}}^*$	H → L (99%)
27 100	26 096	0.13	ILCT	$\pi_{\text{tta}} \rightarrow \pi_{\text{dppz}}^*$	H-1/-2 → L (53/38%)
	26 543	0.11		$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi_{\text{dppz}}^*$	H-3/-5 → L (54/34%)
	26 802	0.12			H-3/-5 → L (55/34%)
29 500	30 986	0.55	Itta	$\pi_{\text{tta}} \rightarrow \pi_{\text{tta}}^*$	H-4 → L+2 (67%)
	31 562	0.30			H-2 → L+3 (31%)
	31 745	0.27			H-1 → L+3/+4/+5 (16/13/25%)
30 800	32 804	0.49	ILCT	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi_{\text{dppz}}^*$	H-5 → L+1 (18%)
	32 939	0.35			H-4 → L+1 (26%)
					H-1 → L+8 (32%)
32 600	33 443	0.95	IL	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi_{\text{dppz}}^*$	H-1 → L+8 (29%)
				$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi_{\text{TTF}}^*$	H-1 → L+10 (30%)
34 800			IA	$\pi_{\text{dppz}} \rightarrow \pi_{\text{dppz}}^*$	
37 400			ILCT	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi_{\text{dppz}}^*$	
42 300			IA	$\pi_{\text{dppz}} \rightarrow \pi_{\text{dppz}}^*$	

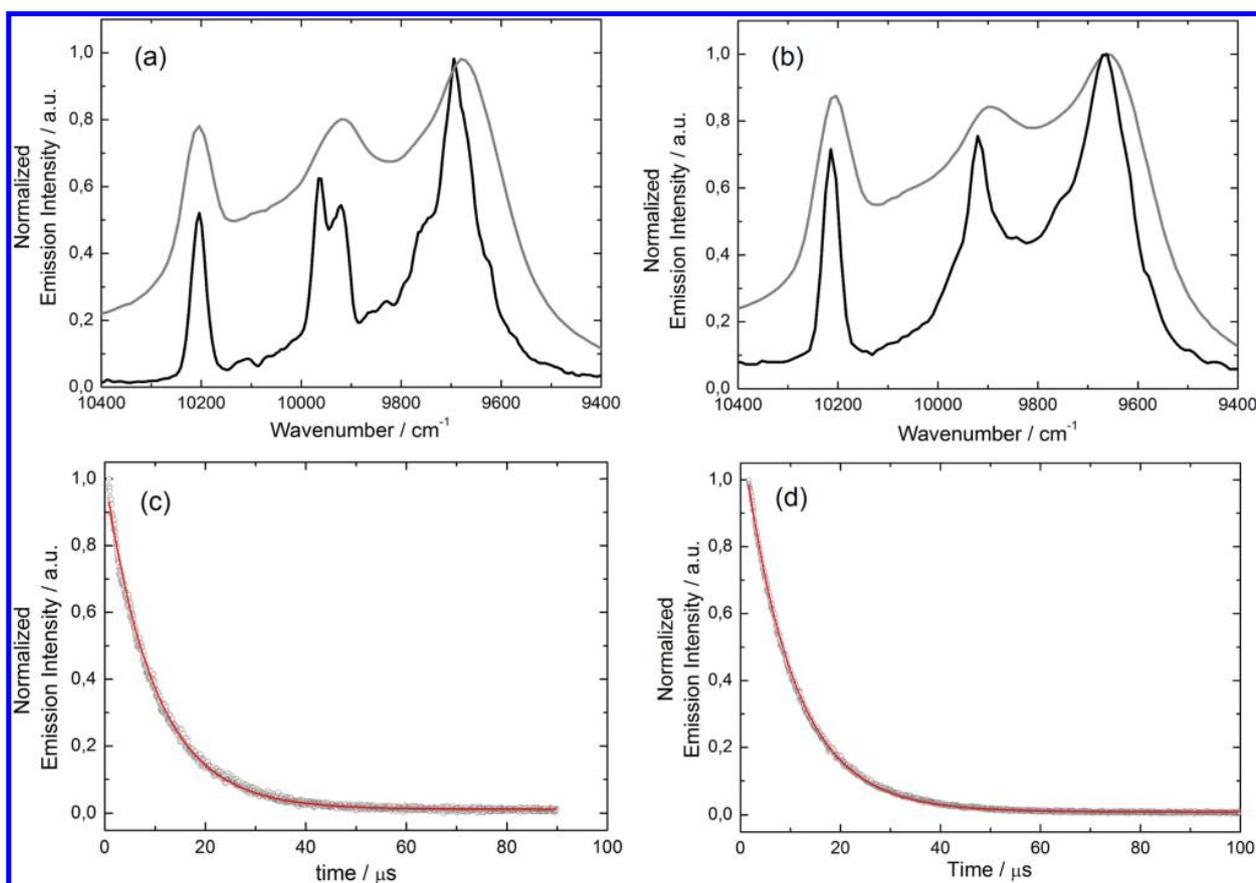
<sup>a</sup>In addition, the charge transfer and the pure intramolecular transitions are reported. ID, IA, and H and L represent the intramolecular TTF (donor) or dipyrrophenazine (acceptor) and the HOMO and LUMO, respectively. ILCT stands for intraligand charge transfer.

the ILCT excitations are red shifted after complexation of the metal-containing fragment and the electron-attracting character of the Ln(hfac)<sub>3</sub> precursor is stronger than for Ln(tta)<sub>3</sub>. This last effect enhances the CT character of the absorption band and leads to a change of the nature of the most intense excitation (centered at 32 500 cm<sup>-1</sup>) in **2** from IL to ILCT.

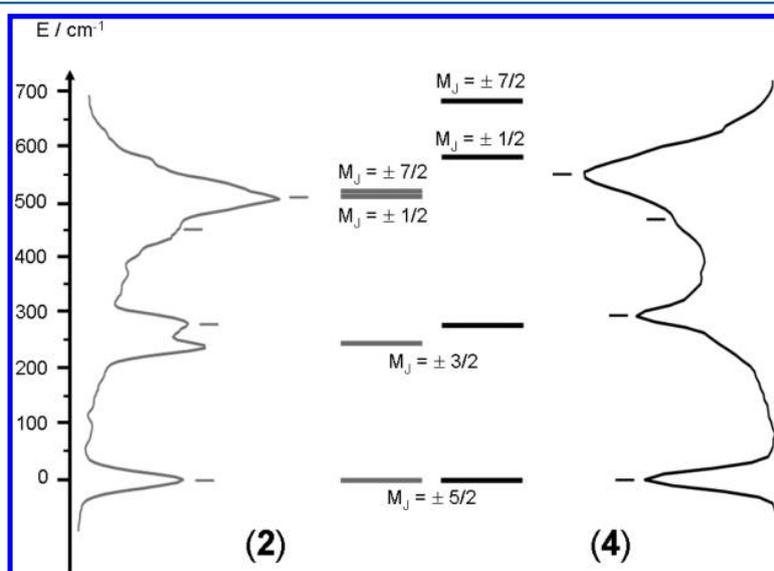
**Emission Properties.** First, it is useful to remind that the free ligand L exhibits a weak fluorescence centered at 12 200 cm<sup>-1</sup> under irradiation at 18 500 cm<sup>-1</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution. The fluorescence lifetime was determined to be equal to 0.4 ns with a quantum yield of 1%.<sup>14</sup>

Emission properties of **2** (Figure 11a) and **4** (Figure 11b) were measured in the solid state at room temperature and 77 K. The values for **4** are given in brackets. Upon irradiation at 18 200 cm<sup>-1</sup> [16 670 cm<sup>-1</sup>] in the lowest-energy absorption

band, which was attributed to the HOMO → LUMO ILCT transition, an emission centered at 10 200 cm<sup>-1</sup> is detected that corresponds to the <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> transition. No significant residual ligand-centered emission is observed, indicating an efficient sensitization process. In solution, the same signal is observed, proof of the stability of the complexes in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, but bleached extremely rapidly under resonant irradiation. The solid-state luminescence spectra at low temperature are better resolved (Figure 11). At 77 K, the signal of **2** [**4**] allowed identifying several transitions at energies of 10 204, 9960, 9920, 9750, 9695, and 9630 cm<sup>-1</sup> [10 214, 9920, 9745, 9660, and 9580 cm<sup>-1</sup>]. The number of transition is higher than **4**, the expected number following the degeneracy of the <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> ground state (Kramer's doublets), and additional transition may originate from vibronic or excited *M<sub>J</sub>* states contributions.



**Figure 11.** (a) Luminescence spectra of **2** in the NIR range for  $\lambda_{\text{ex}} = 18\,200\text{ cm}^{-1}$  at room temperature (gray line) and 77 K (black line) in the solid state. (b) Luminescence spectra of **4** in the NIR range for  $\lambda_{\text{ex}} = 16\,670\text{ cm}^{-1}$  at room temperature (gray line) and 77 K (black line) in the solid state. (c) Decay kinetic of  ${}^2\text{F}_{5/2}$  recorded at  $10\,200\text{ cm}^{-1}$  in degassed  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at room temperature under  $18\,200\text{ cm}^{-1}$  excitation for **2** (c) and **4** (d). Red lines represent monoexponential fits.



**Figure 12.** Solid-state 77 K emission spectra are represented with an appropriate shift of the energy scale. Diagram of energy levels for compounds **2** (full gray sticks) and **4** (full black sticks) calculated with the parameters given in the main text from the magnetic measurements. Labels correspond to the  $M_J$  values.

The total splitting is determined to be equal to  $574\text{ cm}^{-1}$  [634  $\text{cm}^{-1}$ ]. The values of this splitting are 455 and 372  $\text{cm}^{-1}$ ,

respectively, for an  $\text{Yb}^{\text{III}}$  ion in distorted and regular  ${}^3\text{D}_3$  symmetry, while a splitting value of 528  $\text{cm}^{-1}$  is found for a

Yb<sup>III</sup> complex in low symmetry.<sup>42</sup> The value of 509 cm<sup>-1</sup> seems to correspond to low symmetry that is in agreement with the presence of two nitrogen and six oxygen atoms in the first coordination sphere of Yb<sup>III</sup>. SHAPE analysis gives the closest ideal symmetry without taking into account the nature of the coordinated atoms. Consequently, for the emission properties, a lower symmetry has to be taken into consideration, which results in a high-energy splitting and the clear appearance of more than four emission lines. At 77 K in frozen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution, the luminescence decay corresponds to a single-exponential function of the time. The <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> state lifetime is measured equal to 9.9 and 9.45 μs for complexes **2** (Figure 11c) and **4** (Figure 11d), respectively. The emission spectrum at 77 K can be directly compared with the diagram obtained from magnetic measurements (Figure 12).<sup>13h</sup>

In the Russell–Saunders coupling scheme the emission spectrum is a picture of the ground-state multiplet splitting. The high-energy emission corresponds to transition to the ground state. The low-energy emission corresponds to a transition to the highest excited state of the <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> multiplet. The calculated first excited level ( $M_J = \pm 3/2$ ) (247 cm<sup>-1</sup>) and [271 cm<sup>-1</sup>] fits well the second emission line (+284 cm<sup>-1</sup>) and [294 cm<sup>-1</sup>]. The two highest-energy levels (513 and 515 cm<sup>-1</sup>) [584 and 681 cm<sup>-1</sup>] are higher in energy compared to the third (+454 cm<sup>-1</sup>) [469 cm<sup>-1</sup>] ( $M_J = \pm 1/2$ ) and fourth (+509 cm<sup>-1</sup>) [554 cm<sup>-1</sup>] ( $M_J = \pm 7/2$ ) emission lines. The most probable origin of this disagreement is due to the fact that the thermal population at room temperature of such high-energy  $M_J$  state is very low and therefore might not be localized precisely by thermal variation of the magnetic susceptibility.

## CONCLUSIONS

Four mononuclear coordination complexes of formula [Ln(hfac)<sub>3</sub>(L)]·C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (Ln = Dy<sup>III</sup> (**1**) and Yb<sup>III</sup> (**2**)) and [Ln(tta)<sub>3</sub>(L)]·C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (Ln = Dy<sup>III</sup> (**3**) and Yb<sup>III</sup> (**4**)) have been synthesized. Their crystalline structures reveal that the lanthanide ions are coordinated to the bis-chelating nitrogenated dipyrrophenazine acceptor and the symmetry of their coordination polyhedra can be described as a distorted square antiprism.

The UV–vis absorption properties of **L** have been determined in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution and rationalized by TD-DFT calculations. All of the lowest-energy absorption bands have been attributed to ILCT bands, while the higher energy bands have been, respectively, attributed to ID and IA transitions.

Upon irradiation of the HOMO → LUMO-type intraligand charge transfer the <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> ytterbium-centered luminescence was sensitized through an efficient antenna effect of the organic chromophore **L**.

For **1** and **3**, the thermal dependence of the magnetic susceptibilities has been reproduced and/or fitted using both Stevens operators and ab initio methods in order to extract quantitative values of the crystal field splitting. Interestingly, single-molecule magnet behavior is observed for the dysprosium derivatives with better dynamic characteristics for **3** than for **1**. On the basis of the results of ab initio calculations, this observation has been attributed to the increase of symmetry and electronic charge redistribution of **3** compared to **1**, while the size of the π system of the nitrogenated ligand has no significant effect on the magnetic properties. A parallel between the energy splitting value determined from the luminescence and magnetic properties has been realized.

In future work, the presence of the redox-active TTF core opens the way to modification of the luminescence and magnetic properties of our systems after oxidation of the TTF-based ligand.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

Crystallographic information in CIF format, crystal packing, cyclic voltammetry, first magnetization, additional details about dynamic magnetic properties, and additional ab initio calculation results. The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00441.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Authors

\*E-mail: fabrice.pointillart@univ-rennes1.fr.

\*E-mail: boris.leguennic@univ-rennes1.fr.

\*E-mail: shi-xia.liu@dcb.unibe.ch.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the CNRS, Rennes Métropole, Université de Rennes 1, Région Bretagne, FEDER, and Agence Nationale de la Recherche (No. ANR-13-BS07-0022-01) and the Swiss National Science Foundation (No. 200021-147143). B.L.G. thanks the French GENCI-CINES center for high-performance computing resources (project x2015080649).

## REFERENCES

- (a) Bünzli, J. C. G.; Piguet, C. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1897–1928.
- (b) Sessoli, R.; Powell, A. K. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2328–2341.
- (c) Luzon, J.; Sessoli, R. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13556–13567.
- (d) Tang, T.; Hewitt, L.; Madhu, N. T.; Chastanet, G.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Benelli, C.; Sessoli, R.; Powell, A. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1729–1733.
- (2) (a) Car, P. E.; Perfetti, M.; Mannini, M.; Favre, A.; Caneschi, A.; Sessoli, R. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3751–3753. (b) Cucinotta, G.; Perfetti, M.; Luzon, J.; Etienne, M.; Car, P. E.; Caneschi, A.; Calvez, G.; Bernot, K.; Sessoli, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 1606–1610.
- (c) Boulon, M.-E.; Cucinotta, G.; Luzon, J.; Degl'Innocenti, C.; Perfetti, M.; Bernot, K.; Calvez, G.; Caneschi, A.; Sessoli, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 350–354.
- (3) (a) Jiang, S.-D.; Wang, B.-W.; Su, G.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 7448–7451. (b) Layfield, R. A.; McDouall, J. J. W.; Sulway, S. A.; Tuna, F.; Collison, D.; Winpenny, R. E. P. *Chem.—Eur. J.* **2010**, *16*, 4442–4446. (c) Jiang, S.-D.; Liu, S.-S.; Zhou, L.-N.; Wang, B.-W.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3079–3087. (d) Jiang, S.-D.; Wang, B.-W.; Sun, H.-L.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4730–4733. (e) Jeletic, M.; Lin, P.-H.; Le Roy, J. J.; Korobkov, I.; Gorelsky, S. I.; Murugesu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19286–19289. (f) Ungur, L.; Le Roy, J. J.; Korobkov, I.; Murugesu, M.; Chibotaru, L. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 4413–4417. (g) Meihaus, K. R.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17952–17957. (h) Le Roy, J. J.; Korobkov, I.; Murugesu, M. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1602–1604.
- (4) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694–8695.
- (5) (a) Rinehart, J. D.; Long, J. R. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078–2085. (b) Baldovi, J. J.; Cardona-Serra, S.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Gaita-Arino, A.; Pali, A. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12565–12574. (c) Aravena, D.; Ruiz, E. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13770–13778. (d) Chilton, N. F.; Collison, D.; McInnes, E. J. L.; Winpenny, R. E. P.; Soncini, A. *Nat. Commun.* **2013**, *5*, 673–678.

- (6) (a) Bünzli, J.-C. G. *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 53–61. (b) Eliseeva, S. V.; Bünzli, J.-C. G. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 189–227. (c) Eliseeva, S. V.; Bünzli, J.-C. G. In *Lanthanide spectroscopy, Materials, and Bio-applications*; Hänninen, P., Härmä, H., Eds.; Springer Series on Fluorescence; Springer Verlag: Berlin, 2010; Vol. 7, Chapter 1. (d) In *Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials*; De Bettencourt-Diaz, A., Eds.; Wiley: New York, 2014.
- (7) (a) Faulkner, S.; Pope, S. J. A.; Burton-Pye, B. P. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2005**, *40*, 1–31. (b) Gunnlaugsson, T.; Stomeo, F. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1999–2009. (c) Montgomery, C. P.; Murray, B. S.; New, E. J.; Pal, R.; Parker, D. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 925–937. (d) Moore, E. G.; Samuel, A. P. S.; Raymond, K. N. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 542–552. (e) D'Aléo, A.; Bourdolle, A.; Bulstein, S.; Fauquier, T.; Grichine, A.; Duperray, A.; Baldeck, P. L.; Andraud, C.; Brasselet, S.; Maury, O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6622–6625.
- (8) (a) Polman, A.; van Veggel, F. C. J. M. *J. Opt. Soc. Am. B* **2004**, *21*, 871–892. (b) Banerjee, S.; Huebner, L.; Romanelli, M. D.; Kumar, G. A.; Riman, R. E.; Emge, T. J.; Brennan, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15900–15906. (c) Riman, R. E.; Kumar, G. A.; Banerjee, S.; Brennan, J. G. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89*, 1809–1815. (d) Kumar, G. A.; Riman, R. E.; Diaz Torres, L. A.; Banerjee, S.; Romanelli, M. D.; Emge, T. J.; Brennan, J. G. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2937–2946. (e) Banerjee, S.; Kumar, G. A.; Riman, R. E.; Emge, T. J.; Brennan, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5926–5931. (f) Romanelli, M.; Kumar, G. A.; Emge, T. J.; Riman, R. E.; Brennan, J. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6049–6051. (g) Song, L.; Liu, X.; Zhen, Z.; Chen, C.; Zhang, D. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4586–4590.
- (9) (a) Bünzli, J.-C. G.; Eliseeva, S. V. *J. Rare Earths* **2010**, *28*, 824–842. (b) Kido, J.; Okamoto, Y. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2347–2356. (c) McGehee, M. D.; Bergstedt, T.; Zhang, C.; Saab, A. P.; O'Regan, M. B.; Bazan, G. C.; Srdanov, V. I.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1349–1354. (d) de Bettencourt-Dias, A. *Dalton Trans.* **2007**, 2229–2241.
- (10) (a) Long, J.; Vallat, R.; Ferreira, R. A. S.; Carlos, L. D.; Paz, F. A. A.; Guari, Y.; Larionova, J. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9974–9976. (b) Yamashita, K.; Miyazaki, R.; Kataoka, Y.; Nakanishi, T.; Hasegawa, Y.; Nakano, M.; Yamamura, T.; Kajiwara, T. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1987–1990. (c) Ehama, K.; Ohmichi, Y.; Sakamoto, S.; Fujinami, T.; Matsumoto, N.; Mochida, N.; Ishida, T.; Sunatsuki, Y.; Tsuchimoto, M.; Re, N. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12828–12841. (d) Pointillart, F.; Le Guennic, B.; Golhen, S.; Cador, O.; Maury, O.; Ouahab, L. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 615–617. (e) Pointillart, F.; Le Guennic, B.; Cauchy, T.; Golhen, S.; Cador, O.; Maury, O.; Ouahab, L. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5978–5990. (f) Cosquer, G.; Pointillart, F.; Jung, J.; Le Guennic, B.; Golhen, S.; Cador, O.; Guyot, Y.; Brenier, A.; Maury, O.; Ouahab, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 69–82.
- (11) (a) Tanaka, H.; Kobayashi, H.; Kobayashi, A.; Cassoux, P. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1685–1689. (b) Uji, S.; Shinagawa, H.; Terashima, T.; Terakura, C.; Yakabe, T.; Terai, Y.; Tokumoto, M.; Kobayashi, A.; Tanaka, H.; Kobayashi, H. *Nature* **2001**, *410*, 908–910. (c) Kobayashi, A.; Fujiwara, E.; Kobayashi, H. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5243–5264. (d) Enoki, T.; Miyasaki, A. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5449–5478. (e) Coronado, E.; Day, P. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5419–5448. (f) Ouahab, L.; Enoki, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 933–941. (g) Fujiwara, H.; Wada, K.; Hiraoka, T.; Hayashi, T.; Sugimoto, T.; Nakazumi, H.; Yokogawa, K.; Teramura, M.; Yasuzuka, S.; Murata, K.; Mori, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14166–14167. (h) Kato, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 515–534. (i) Lorcy, D.; Bellec, N.; Fourmigué, M.; Avarvari, N. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1398–1438. and references therein. (j) Pointillart, F.; Golhen, S.; Cador, O.; Ouahab, L. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1949–1960 and references therein.
- (12) (a) Faulkner, S.; Burton-Pye, B. P.; Khan, T.; Martin, L. R.; Wray, S. D.; Skabara, P. J. *Chem. Commun.* **2002**, *16*, 1668–1669. (b) Pope, S. J. A.; Burton-Pye, B. P.; Berridge, R.; Khan, T.; Skabara, P.; Faulkner, S. *Dalton Trans.* **2006**, 2907–2912. (c) Pointillart, F.; Cauchy, T.; Maury, O.; Le Gal, Y.; Golhen, S.; Cador, O.; Ouahab, L. *Chem.—Eur. J.* **2010**, *16*, 11926–11941. (d) Pointillart, F.; Bourdolle, A.; Cauchy, T.; Maury, O.; Le Gal, Y.; Golhen, S.; Cador, O.; Ouahab, L. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 978–984. (e) D'Aléo, A.; Pointillart, F.; Ouahab, L.; Andraud, C.; Maury, O. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1604–1620. (f) Pointillart, F.; Le Guennic, B.; Golhen, S.; Cador, O.; Maury, O.; Ouahab, L. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1610–1620. (g) Feng, M.; Pointillart, F.; Le Guennic, B.; Lefevre, B.; Golhen, S.; Cador, O.; Maury, O.; Ouahab, L. *Chem. Asian. J.* **2014**, *9*, 2814–2825.
- (13) (a) Pointillart, F.; Le Gal, Y.; Golhen, S.; Cador, O.; Ouahab, L. *Chem.—Eur. J.* **2011**, *17*, 10397–10404. (b) Pointillart, F.; Klementieva, S.; Kuropatov, V.; Le Gal, Y.; Golhen, S.; Cador, O.; Cherkasov, V.; Ouahab, L. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 714–716. (c) Pointillart, F.; Le Guennic, B.; Cauchy, T.; Golhen, S.; Cador, O.; Maury, O.; Ouahab, L. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5978–5990. (d) Gao, F.; Cui, L.; Liu, W.; Hu, L.; Zhong, Y.-W.; Li, Y.-Z.; Zuo, J.-L. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11164–11172. (e) da Cunha, T. T.; Jung, J.; Boulon, M.-E.; Campo, G.; Pointillart, F.; Pereira, C. L. M.; Le Guennic, B.; Cador, O.; Bernot, K.; Pineider, F.; Golhen, S.; Ouahab, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16332–16335. (f) Pointillart, F.; Golhen, S.; Cador, O.; Ouahab, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4558–4563. (g) Jung, J.; Cador, O.; Bernot, K.; Pointillart, F.; Luzon, J.; Le Guennic, B. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, *5*, 2267–2274. (h) Pointillart, F.; Bernot, K.; Le Guennic, B.; Golhen, S.; Cador, O.; Ouahab, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 1504–1507.
- (14) (a) Jia, C.; Liu, S.-X.; Tanner, C.; Leiggenger, C.; Neels, A.; Sanguinet, L.; Levillain, E.; Leutwyler, S.; Hauser, A.; Decurtins, S. *Chem.—Eur. J.* **2007**, *13*, 3804–3812. (b) Goze, C.; Leiggenger, C.; Liu, S.-X.; Sanguinet, L.; Levillain, E.; Hauser, A.; Decurtins, S. *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1504–1512. (c) Ran, Y.-F.; Steinmann, M.; Sigrist, M.; Liu, S.-X.; Hauser, J.; Decurtins, S. *C. R. Chimie* **2012**, *15*, 838–844. (d) Dupont, N.; Ran, Y.-F.; Liu, S.-X.; Grilj, J.; Vauthey, E.; Decurtins, S.; Hauser, A. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 306–312. (e) Lapadula, G.; Trummer, D.; Conley, M. P.; Steinmann, M.; Ran, Y.-F.; Brasselet, S.; Guyot, Y.; Maury, O.; Decurtins, S.; Liu, S.-X.; Copéret, C. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 2033–2037.
- (15) (a) Wang, Y.; Li, X. L.; Wang, T. W.; Song, Y.; You, X. Z. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 969–976. (b) Li, D.-P.; Wang, T.-W.; Li, C.-H.; Liu, D.-S.; Li, Y.-Z.; You, X.-Z. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2929–2931. (c) Norel, L.; Bernot, K.; Feng, M.; Roisnel, T.; Caneschi, A.; Sessoli, R.; Rigaut, S. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3948–3950.
- (16) (a) Richardson, M. F.; Wagner, W. F.; Sands, D. E. J. *Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *30*, 1275–1289. (b) Vooshin, A. I.; Shavaleev, N. M.; Kazakov, V. P. *J. Lumin.* **2000**, *91*, 49–58.
- (17) (a) Sheldrick, G. M. *SHELXL97, Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2)*; Institut für Anorganische Chemie der Universität: Göttingen, Germany, 1998. (b) SIR97: Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- (18) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr. J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voith, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision A.02*; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- (19) (a) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868. (b) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- (20) Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1993**, *85*, 441–450.

- (21) Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- (22) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3093.
- (23) (a) Cossi, M.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4708–4717. (b) Improta, R.; Barone, V.; Scalmani, G.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 054103–054109.
- (24) Allouche, A.-R. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 174–182.
- (25) Aquilante, F.; De Vico, L.; Ferré, N.; Ghigo, G.; Malmqvist, P.-A.; Neogady, P.; Bondo Pedersen, T.; Pitonak, M.; Reiher, M.; Roos, B. O.; Serrano-Andrés, L.; Urban, M.; Veryazov, V.; Lindh, R. *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 224–247.
- (26) Roos, B. O.; Taylor, P. R.; Siegbahn, P. E. M. *Chem. Phys.* **1980**, *48*, 157–288.
- (27) (a) Malmqvist, P. A.; Roos, B. O.; Schimmelpfennig, B. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 230–240. (b) Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *155*, 189–194.
- (28) (a) Chibotaru, L. F.; Ungur, L. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 064112–064122. (b) Chibotaru, L.; Ungur, L.; Soncini, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4126–4129.
- (29) Aquilante, F.; Malmqvist, P.-Å.; Pedersen, T. B.; Ghosh, A.; Roos, B. O. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 694–702.
- (30) (a) Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2851–2858. (b) Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6576–6586. (c) Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O.; Borin, A. C. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 11431–11435.
- (31) Llunell, M.; Casanova, D.; Cirera, J.; Bofill, J. M.; Alemany, P.; Alvarez, S. *SHAPE* (version 2.1); Barcelona, 2013.
- (32) (a) Lorcy, D.; Bellec, N.; Fourmigué, M.; Avarvari, N. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1398–1438 and references therein. (b) Pointillart, F.; Golhen, S.; Cador, O.; Ouahab, L. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1949–1960.
- (33) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH: Weinheim, 1993.
- (34) (a) Orbach, R. *Proc. Phys. Soc. A* **1961**, *264*, 458–484. (b) Rudowicz, C. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1985**, *18*, 1415–1430.
- (35) Görlder-Walrand, C.; Binnemans, K. *Handb. Phys. Chem. Rare Earths* **1996**, *23*, 121.
- (36) Cosquer, G.; Pointillart, F.; Golhen, S.; Cador, O.; Ouahab, L. *Chem.—Eur. J.* **2013**, *19*, 7895–7903.
- (37) Chen, G.-J.; Guo, Y.-N.; Tian, J.-L.; Tang, J.; Gu, W.; Liu, X.; Yan, S.-P.; Cheng, P.; Liao, D.-Z. *Chem.—Eur. J.* **2012**, *18*, 2484–2487.
- (38) (a) Cosquer, G.; Pointillart, F.; Jung, J.; Le Guennic, B.; Golhen, S.; Cador, O.; Guyot, Y.; Brenier, A.; Maury, O.; Ouahab, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 69–82. (b) Jung, J.; T. da Cunha, T.; Le Guennic, B.; Pointillart, F.; L. M. Pereira, C.; Luzon, J.; Golhen, S.; Cador, O.; Maury, O.; Ouahab, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3888–3894.
- (39) (a) Liu, J.-L.; Yuan, K.; Leng, J.-D.; Ungur, L.; Wernsdorfer, W.; Guo, F.-S.; Chibotaru, L. F.; Tong, M.-L. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8538–8544. (b) Lin, P.-H.; Sun, W.-S.; Tian, Y.-M.; Yan, P.-F.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Murugesu, M. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12349–12352. (c) Bandeira, N. A. G.; Daniel, C.; Trifonov, A.; Calhorda, M. J. *Organometallics* **2012**, *31*, 4693–4700.
- (40) Cosquer, G.; Pointillart, F.; Le Guennic, B.; Le Gal, Y.; Golhen, S.; Cador, O.; Ouahab, L. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8488–8501.
- (41) Bourdolle, Allali, M.; D'Aléo, A.; Baldeck, P. L.; Kamada, K.; Williams, J. A. G.; Le Bozec, H.; Andraud, C.; Maury, O. *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 3361–3367.
- (42) Gonçalves Silva, F. R.; Malta, O. L.; Reinhard, C.; Güdel, H. U.; Piguet, C.; Moser, J.; Bünzli, J.-C. G. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1670–1677.



# Mechanism of Magnetostructural Transitions in Copper-Nitroxide-Based Switchable Molecular Magnets: Insights from *ab Initio* Quantum Chemistry Calculations

Julie Jung,<sup>†,‡</sup> Boris Le Guennic,<sup>‡</sup> Matvey V. Fedin,<sup>§</sup> Victor I. Ovcharenko,<sup>§</sup> and Carmen J. Calzado<sup>\*,†</sup>

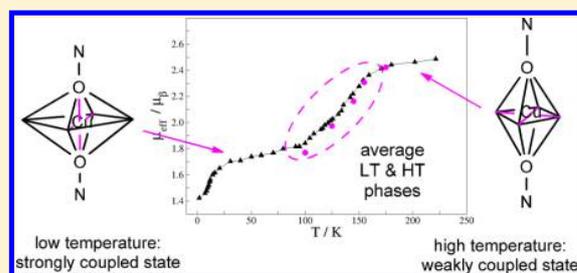
<sup>†</sup>Departamento de Química Física, Universidad de Sevilla, Sevilla, Spain

<sup>‡</sup>Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS, Université de Rennes 1, 263 Avenue du Général Leclerc, 35042 Cedex Rennes, France

<sup>§</sup>International Tomography Center, Siberian Branch of Russian Academy of Science and Novosibirsk State University, 630090 Novosibirsk, Russia

## Supporting Information

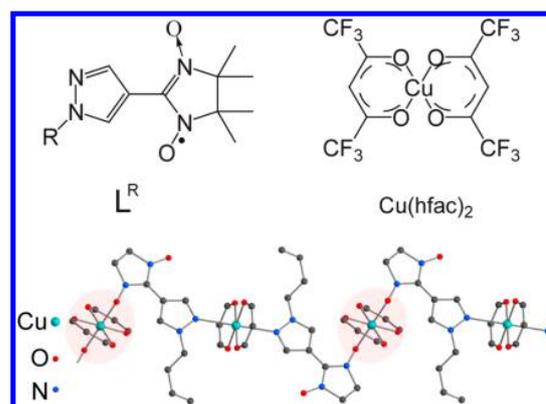
**ABSTRACT:** The gradual magnetostructural transition in breathing crystals based on copper(II) and pyrazolyl-substituted nitronyl nitroxides has been analyzed by means of DDCI quantum chemistry calculations. The magnetic coupling constants ( $J$ ) within the spin triads of  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}}\cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$  have been evaluated for the X-ray structures reported at different temperatures. The coupling is strongly antiferromagnetic at low temperature and becomes ferromagnetic when the temperature increases. The intercluster magnetic coupling ( $J'$ ) is antiferromagnetic and shows a marked dependence on temperature. The magnetostructural transition can be reproduced using the calculated  $J$  values for each structure in the simulation of the magnetic susceptibility. However, the  $\mu(T)$  curve can be improved nicely by considering the coexistence of two phases in the transition region, whose ratio varies with temperature corresponding to both the weakly and strongly coupled spin states. These results complement a recent VT-FTIR study on the parent  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$  compound with a gradual magnetostructural transition.



## 1. INTRODUCTION

Research on molecular magnetism continues drawing significant attention in materials science with single-molecule magnets and switchable magnetoactive compounds being most intensively investigated.<sup>1–7</sup> Spin crossover (SCO) and related phenomena were the topics of many studies aimed at the development of magnetic switches for potential applications in spintronics.<sup>6,7</sup> In addition to classical SCO compounds, a large family of heterospin polymer-chain complexes of Cu(II) hexafluoroacetylacetonate ( $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ ) with pyrazolyl-substituted nitronyl nitroxides  $\text{L}^{\text{R}}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}$ ) has been synthesized and characterized (Figure 1).<sup>8–22</sup>

These  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$  systems exhibit SCO-like magnetic anomalies that can be thermally and optically induced, in many aspects similar to classical spin crossover, but different in nature. The crystal undergoes reversible structural rearrangements, accompanied by changes of the exchange interaction between Cu(II) and the nitroxide spins in the spin triad when the temperature changes. At high temperatures, the spins are weakly ferromagnetically coupled (weakly exchange-coupled state, WS), whereas at low temperatures, Cu(II) and nitroxide spins are coupled by a strong antiferromagnetic interaction, and the spin triad converts to the strongly coupled spin state (strongly exchange-coupled state, SS) with a total spin of  $S = 1/2$ . As a result, the effective magnetic moment  $\mu_{\text{eff}}$  decreases



**Figure 1.** Chemical structure of nitronyl nitroxide ( $\text{L}^{\text{R}}$ ) and  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  (top) and head-to-head polymer-chain structure of breathing crystals exemplified using  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}}$  (bottom); Cu centers involved in spin triads are circled.

when the temperature drops. The change in the magnetic moment  $\Delta\mu_{\text{eff}}$  can be gradual or abrupt. Because the spin transition occurs with a significant change in the unit cell

Received: April 8, 2015

Published: June 30, 2015

volume, these systems have been called *breathing crystals*. Similar magnetic anomalies have also been reported for other compounds containing copper/nitroxide heterospins that are magnetically coupled.<sup>23–33</sup>

$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$  breathing crystals have been experimentally investigated by means of many techniques, including SQUID magnetometry, X-ray diffraction (XRD), electron paramagnetic resonance (EPR), and optical techniques.<sup>8,9,21,22</sup> The magnetic anomalies have been attributed to a significant change of the magnetic (exchange) interactions ( $J$ ) within the spin triads with temperature.<sup>11</sup> However, each of the experimental techniques has limitations for studying magnetostructural transitions in breathing crystals. For instance, SQUID magnetometry reports bulk magnetic properties of the sample, and if different kinds of paramagnetic centers are present, the analysis is not immediately straightforward. XRD allows one to monitor structural changes and make only order-of-magnitude estimates of exchange interactions; optical spectroscopies likewise provide only indirect information on exchange interactions. In this sense, EPR is a more suitable technique for studying magnetic anomalies in breathing crystals, and it was indeed intensively used for characterization of exchange interactions in spin triads and their thermally/photoinduced changes.<sup>9</sup> However, in a number of situations, its sensitivity is still limited, in particular when appreciable intermolecular (intercluster) exchange couplings are present.

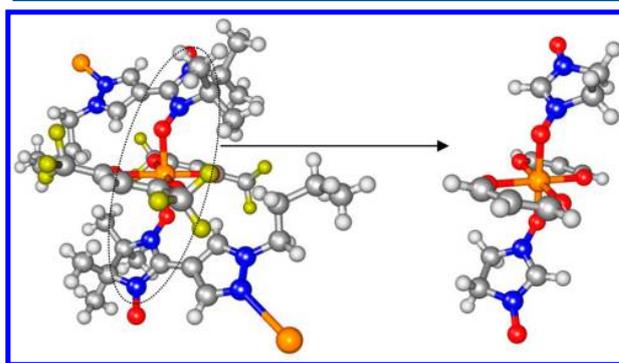
In this context, the development and application of advanced theoretical approaches for evaluation of exchange interactions based on XRD structure is very topical, and new insights based on precisely calculated  $J$  values relative to temperature/structure would be of great aid. At present, theoretical studies of breathing crystals are relatively scarce, and most of them are preliminary. Some of these studies employ elastic-type theories and are not focused on precise calculation of exchange interactions based on the crystal structures.<sup>34–36</sup> In some others, the exchange coupling within the spin triad has been calculated by means of broken-symmetry DFT calculations<sup>10</sup> for solvates of  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}}$  and for isolated groups of nitronyl nitroxide to estimate the interchain couplings.<sup>14</sup> The resulting  $J$  values do not reproduce the experimental data well.<sup>10</sup> Also, a theoretical study based on CASPT2 calculations has been reported where the magnetic coupling constants and  $g$  factors within the spin triad in  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$  have been evaluated at low and high temperatures.<sup>37</sup> The results are strongly dependent on the zeroth-order Hamiltonian chosen in the perturbative approach, and thus, they only provide a qualitative description of the thermal dependence of the magnetic moment. Regarding the periodic treatment, it is worth mentioning a recent study by Streltsov et al.<sup>38</sup> where the band structure of a related head-to-tail  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$  polymer chain has been analyzed.

Therefore, the aim of this work is to apply state-of-the-art quantum chemistry approaches for the evaluation of exchange interactions in breathing crystals. Below, we use wave function methods, mainly the difference dedicated configuration interaction (DDCI) approach,<sup>39</sup> for representative compound  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}}\cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$ , whose magnetic and structural properties are known from the literature,<sup>10,11</sup> to evaluate intra- and intercluster exchange interaction constants and their evolution with temperature. The results allow for interpretation of the molecular mechanism and magnetostructural correlations governing the gradual transition in  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}}\cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$ .

## 2. EXPERIMENTAL SECTION

The  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}}\cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$  complex consists of polymeric chains with a head-to-head motif, leading to the formation of three-spin nitroxide-copper(II)-nitroxide clusters alternated with one-spin magnetically isolated copper(II) units along the chain (Figure 1). The chains are magnetically connected through the interaction provided by the terminal nitroxide groups of the three-spin clusters of two neighboring chains. This intercluster interaction gives 1D exchange channels that do not coincide with the polymeric chains but rather spread across them.<sup>14</sup>

The calculations provide estimates of the magnetic coupling constants within the three-spin cluster (intracluster exchanges) and between the clusters (intercluster exchange). The triads contain three magnetic centers with  $S = 1/2$ : two nitronyl nitroxide groups and one Cu(II) ion between them (Figure 2). All of the calculations have been



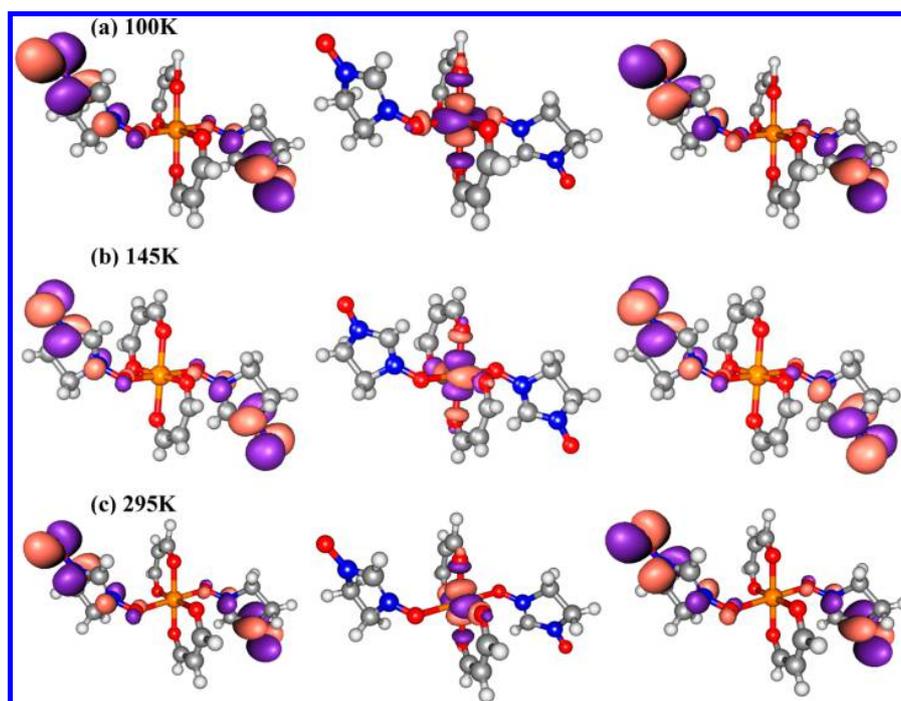
**Figure 2.** Real (left) and model (right) spin triad in the 100 K structure. Cu, O, N, C, F, and H are represented by orange, red, blue, dark gray, yellow, and light gray, respectively.

performed on the basis of the X-ray data provided for  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}}$  with octane as the solvent.<sup>10</sup> To reduce the computational cost, we replaced the external ligands of the spin triad, including the pyrazolyl rings,  $\text{CH}_3$  groups in nitronyl nitroxide ligand, and  $\text{CF}_3$  groups of hfac, by H atoms (Figure 2). A fixed C–H distance of 0.88 Å is employed for the H replacing the  $\text{CF}_3$  groups and 0.93 Å for the H replacing the pyrazolyl and  $\text{CH}_3$  groups. Despite the simplifications, the resulting model preserves the geometrical features of the three active centers in such a way that the effect of the modeling on the amplitude of the  $J$  values is expected to be small if any. ANO-RCC-type basis functions<sup>40</sup> have been employed for all of the atoms with contractions [6s5p3d2f] for Cu, [4s3p2d] for N and O in nitronyl nitroxide groups and for C atoms bridging two NO groups,<sup>41</sup> [4s3p] for the rest of C and O, and [2s] for all hydrogen atoms. The Cholesky decomposition implemented in the Molcas 7.8 code<sup>42</sup> was used to generate the list of the two electron integrals in all of the calculations. The same code was used to obtain the CASSCF MOs. DDCI calculations have been performed by means of the CASDI code<sup>43</sup> with an energy convergence threshold of  $10^{-7}$  atomic units.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

**3.1. Evaluation of the Intracluster Magnetic Coupling Constants.** The variable temperature magnetic data for the triad can be interpreted on the basis of an isotropic Heisenberg behavior with three  $S = 1/2$  centers and two types of interactions between them.  $J$  corresponds to the interaction between the NO groups and the Cu center, and  $J_{\text{NO}}$  is the coupling between the two NO groups, such that

$$\hat{H} = -2J(\hat{S}_{\text{NO}1}\hat{S}_{\text{Cu}} + \hat{S}_{\text{NO}2}\hat{S}_{\text{Cu}}) - 2J_{\text{NO}}\hat{S}_{\text{NO}1}\hat{S}_{\text{NO}2} \quad (1)$$



**Figure 3.** Active orbitals for the quartet CASSCF(3/3) wave function obtained from the structures at 100 K (top), 145 K (middle), and 295 K (bottom).

This Hamiltonian has three eigenvalues corresponding to two doublet states of symmetry  $A_g$  and  $A_w$ ,  $D_1$  and  $D_2$ , respectively, and a quartet of symmetry  $A_w$ ,  $Q_2$

$$\begin{aligned} E(D_2) &= 3J \\ E(D_1) &= J + 2J_{\text{NO}} \\ E(Q_2) &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

Then, it is possible to evaluate  $J$  and  $J_{\text{NO}}$  from the energies of the three magnetic states.

In this work, the energy of these states is determined by means of difference dedicated configuration interactions (DDCI) calculations,<sup>39</sup> considered as a reference method for the evaluation of magnetic coupling constants (for instance, see citations in ref 44). DDCI is a multiconfigurational reference approach including dynamic correlation at a variational level. In this approach, a minimal complete active space (CAS) wave function (with all possible distributions of the unpaired electrons over the magnetic orbitals) is employed as reference, and a CI matrix is built by adding all singly and doubly excited determinants involving at least one of the active orbitals. In the spin triad, the three unpaired electrons are essentially localized on three molecular orbitals, resulting from the linear combination of the  $\pi$  orbitals of the nitronyl nitroxide groups and the singly occupied Cu 3d orbital. This gives an active space with 3 electrons in 3 orbitals, CAS(3/3). In this approach, the DDCI energy and wave function of all the magnetic states are calculated with a common set of MOs. Two sets of molecular orbitals have been employed, as obtained from CASSCF(3/3) calculations on the  $D_2$  and  $Q_2$  states. The results are almost independent of the choice of the MOs. The active magnetic orbitals resulting from a CASSCF(3/3) calculation on the  $Q_2$  state are shown in Figure 3 for the 100 K (top), 145 K (middle), and 295 K (bottom) structures.

Similar shapes are found for the orbitals resulting from the  $D_2$  CASSCF(3/3) wave function. The active orbitals are very similar for both structures, the main difference is related to the magnetic orbital centered on the metal atom. The active Cu 3d orbital is placed in the equatorial plane in both structures, but because the Cu Jahn–Teller axes are distinct at 100 and 295 K, this plane is oriented differently. At low temperature, the equatorial plane contains the oxygen atoms of the bridging NO groups, whereas at high temperature, the equatorial plane contains the four oxygen atoms of the *hfac* groups and a negligible/null overlap with the nitronyl nitroxide orbitals.

The  $J$  values resulting from the energy differences obtained at CASSCF level are usually underestimated with respect to the experimental ones.<sup>44–46</sup> In fact, the dynamical electronic correlation plays a crucial role in the description of the energy separation, and this differential effect needs to be taken into account to obtain a quantitative agreement with the experimental  $J$  values.<sup>45</sup> These effects can be introduced by means of different approaches.<sup>44</sup> Here, we have chosen to use DDCI calculations, which have been proven to successfully reproduce the experimental  $J$  values in many molecular and solid state magnetic systems.<sup>46–52</sup> For the cost of the DDCI calculations to be reduced, the set of MOs has been truncated using their participation in the description of the energy differences (*difference dedicated MOs*) of the involved states as criteria.<sup>53</sup> Only the orbitals with a participation number larger than a certain threshold are retained. Different truncation thresholds have been employed to verify the impact on the  $J$  values. The results reported here have been carried out with only 50% of the MO space. No remarkable effect on  $J$  values is observed with larger MO spaces.

Table 1 lists the  $J$  and  $J_{\text{NO}}$  values calculated at CASSCF and DDCI levels for the structures reported for  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}}$ .  $0.5\text{C}_5\text{H}_{18}$  at six different temperatures. The values at CASSCF

**Table 1.** Exchange Coupling Constants  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) within Spin Triads for  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$  at CASSCF and DDCI Levels Using the Quartet CASSCF(3/3) MOs and the Doublet CASSCF(3/3) MOs

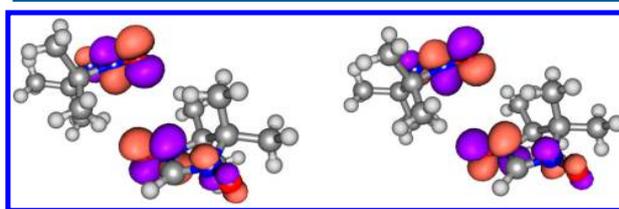
$T$ (K)	CASSCF		DDCI			
	$J$	$J_{\text{NO}}$	$Q_2$ MOs		$D_2$ MOs	
			$J$	$J_{\text{NO}}$	$J$	$J_{\text{NO}}$
100	-37.7	2.6	-145.3	0.2	-167.4	1.2
125	-5.9	0.8	-23.5	0.3	-31.4	0.4
145	2.0	0.2	5.1	-0.1	3.5	-0.1
155	3.1	0.2	9.0	-0.1	9.4	-0.4
175	2.9	0.1	8.3	0.0	9.4	-0.3
295	3.1	0.1	8.7	-0.1	8.0	0.6

levels are comparable to those reported by Vancoillie et al.<sup>37</sup> from CASSCF(11/12) calculations on the DFT-optimized structures of two models of relative compound  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pr}}$ . Also, in that case, the CASSCF  $|J|$  values were underestimated with respect to the experimental values. As mentioned above, the absolute values of the magnetic coupling constants are significantly enhanced when the electronic correlation effects are taken into account, and it is possible to consider the values obtained at the DDCI level as our best estimate of the couplings in the system. As expected, the dominant interaction is the coupling between Cu and NO groups,  $J$ , showing a gradual increase if the ferromagnetic nature as the temperature rises. In the transition region, the Cu 3d orbital is oriented in a similar way as at high temperature (Figure 3 shows the active orbitals at 145 K), and  $J$  is ferromagnetic. The coupling between the NO groups ( $J_{\text{NO}}$ ) is rather weak at all temperatures. The impact of the MO set employed in the DDCI calculations is not significant, although the antiferromagnetic character of the magnetic interaction is slightly enhanced at low temperature when the doublet state orbitals are used. However, as will be shown below, these small differences have no consequence on the simulated thermal dependence of the effective magnetic moment curve. In this context, it is worth noting that the reliability of the DDCI calculated  $J$  values has been proven to be larger for antiferromagnetic interactions than for ferromagnetic ones, where this approach usually provides underestimated values of the magnetic coupling constants compared to the experimental estimates. This can be partially ascribed to limitations inherent to the method<sup>54</sup> but also to known difficulties of the fitting procedure to provide a unique set of magnetic parameters for

compounds with ferromagnetic ground states.<sup>55,56</sup> In the case of  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$ , the intracluster interactions at high-temperature are ferromagnetic in nature, and our estimates could represent a low-limit of the real values. However, as will be shown, the  $\mu_{\text{eff}}(T)$  curve is more sensitive to the presence of non-negligible intercluster exchange couplings than to the absolute value of  $J$ .

### 3.2. Evaluation of the Intercluster Magnetic Coupling.

The presence of a non-negligible interaction between the chains has been explored by means of theoretical calculations on a fragment modeling the short contacts between two neighboring chains (Figure 4). The coordinates of all of the atoms have been extracted from the X-ray data structures at 100 and 295 K. The fragment contains two unpaired electrons distributed in two magnetic orbitals. The coupling can be evaluated from the singlet–triplet energy difference,  $2J' = E(S) - E(T)$ , using DDCI(2/2) calculations on the basis of the triplet CASSCF(2/2) molecular orbitals. The terminal NO groups are separated by a distance of 3.94 Å at 100 K and 4.09 Å at 295 K, and their relative orientation favors a direct interaction between the NO  $\pi$  orbitals, as shown in Figure 5.

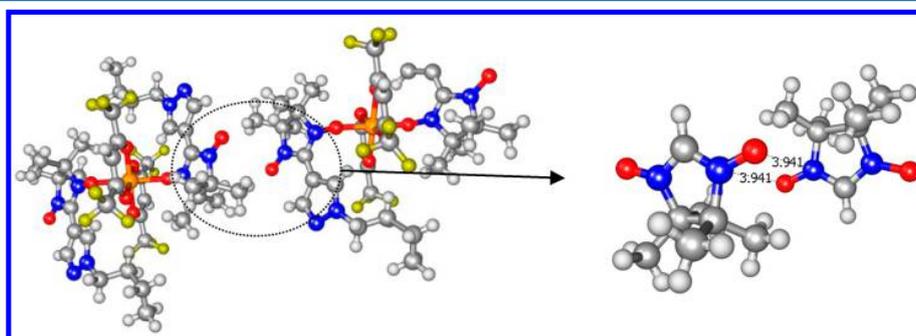


**Figure 5.** Active magnetic orbitals controlling the interchain magnetic coupling at 100 K (left) and 295 K (right).

Then, the interchain interaction is derived from the coupling through these terminal NO groups, being antiferromagnetic in nature with a  $J'$  value of  $-8.3 \text{ cm}^{-1}$  at 100 K and  $-4.4 \text{ cm}^{-1}$  at 295 K (Table 2). The drop in the coupling is consistent with

**Table 2.** Interchain Magnetic Coupling in for  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$  at 100 and 295 K Calculated at the DDCI(2/2) Level with Key Distances and Angles Also Given

$T$ (K)	$J'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	NO...NO (Å)	NO...ON (Å)	NO...NO (deg)
100	-8.3	3.94	4.01	96.1
295	-4.4	4.09	4.22	92.7



**Figure 4.** (left) Representation of the short-contact region between the chains in  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$  at 100 K and (right) fragment employed to calculate the intercluster magnetic coupling. Cu, O, N, C, F, and H are represented by orange, red, blue, dark gray, yellow, and light gray, respectively.

the increase in the separation between the NO groups. The DDCI  $J'$  value at 100 K is in agreement with previously reported calculations based on a broken-symmetry density functional approach<sup>14</sup> with  $J'$  values ranging from  $-7.57$  to  $-9.55$   $\text{cm}^{-1}$  depending on the choice of the exchange-correlation functional and atom basis functions.

Remarkably, Table 2 shows that intercluster exchange coupling constant  $J'$  noticeably (by roughly a factor of 2) changes with temperature upon transitioning from a strongly to weakly coupled spin state. At the same time, even at high temperatures, the magnitude of coupling remains relatively high ( $-4.4$   $\text{cm}^{-1}$ ). Note that this value of interchain coupling becomes comparable to the  $J$  value *within* spin triads. This means that in the weakly coupled state there is no dominating exchange coupling, and the spin level structure becomes, figuratively speaking, a “continuum” of states condensed within  $\sim 10$ – $20$   $\text{cm}^{-1}$ . Such information is vital for interpretation of spin dynamics and relaxation in photoinduced WS states at low temperatures. For instance, the unusual self-decelerating character of structural relaxation from photoinduced WS state to the ground SS state may have this “continuum of states” as a major cause, as was proposed earlier.<sup>17,19</sup> High values of  $J'$  in the WS state theoretically rationalized in this work support this explanation. In addition, intercluster exchange coupling was assumed to be a major mechanism averaging EPR signals of individual spins at high temperatures,<sup>9</sup> yet this was grounded only on the assumption that  $J'$  is approximately the same in the SS and WS states. Herein, we provide solid support that even though  $J'$  drops by a factor of  $\sim 2$  at high temperature, the absolute value still remains high enough on the EPR energy scale, and thus readily leads to the exchange narrowing observed experimentally.

**3.3. Simulation of the Thermal Dependence of the Effective Magnetic Moment.** To verify the reliability of our theoretical results, we have simulated the thermal dependence of the effective magnetic moment using the values obtained at the DDCI level. The molar magnetic susceptibility and effective magnetic moment calculated per  $\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}\}$  fragment (ignoring diamagnetic contribution) are given by

$$\chi = 0.5\chi_{\text{triad}} + 0.5\chi_{\text{mono}}$$

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{3kT\chi / (N\mu_{\text{B}}^2)} \quad (3)$$

where  $\chi_{\text{triad}}$  is the molar susceptibility of the NO-Cu-ON spin triad in the  $\text{CuO}_6$  sites, and  $\chi_{\text{mono}}$  corresponds to the molar susceptibility of the Cu ions ( $S = 1/2$ ) in the  $\text{CuO}_4\text{N}_2$  sites

$$\chi_{\text{mono}} = \frac{N\mu_{\text{B}}^2 g_{\text{Cu-mono}}^2 S(S+1) + N\alpha}{3kT}$$

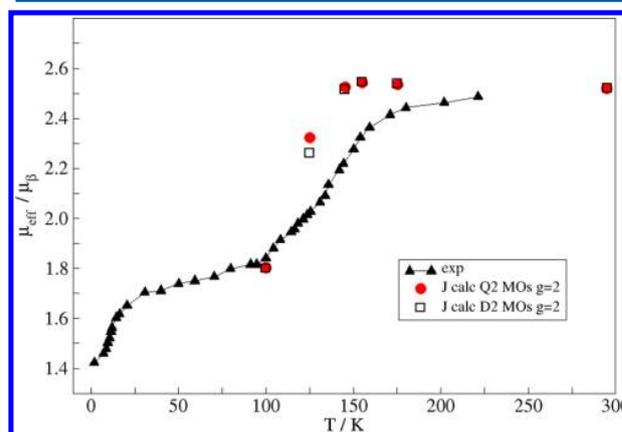
$$\chi_{\text{triad}} = \frac{N\mu_{\text{B}}^2}{3kT} \frac{1.5g_{\text{A}}^2 e^{-E(\text{D}_2)/kT} + 1.5g_{\text{B}}^2 e^{-E(\text{D}_1)/kT} + 1.5g_{\text{C}}^2 e^{-E(\text{Q}_2)/kT}}{2e^{-E(\text{D}_1)/kT} + 2e^{-E(\text{D}_2)/kT} + 4e^{-E(\text{Q}_2)/kT}} + N\alpha$$

$$g_{\text{A}} = (4g_{\text{NO}} - g_{\text{Cu}})/3, \quad g_{\text{B}} = g_{\text{Cu}}, \quad g_{\text{C}} = (2g_{\text{NO}} + g_{\text{Cu}})/3 \quad (4)$$

$g_{\text{Cu}}$  and  $g_{\text{NO}}$  refer to the  $g$  factors of copper and nitroxide within a spin triad, respectively, and  $g_{\text{Cu-mono}}$  refers to the copper in the one-spin unit.  $N\alpha$  corresponds to the temperature-independent paramagnetism (TIP). Replacing the energies of the three magnetic states by eq 2, the molar susceptibility of the triad reads as

$$\chi_{\text{triad}} = \frac{N\mu_{\text{B}}^2}{3kT} \frac{1.5g_{\text{A}}^2 e^{-3J/kT} + 1.5g_{\text{B}}^2 e^{-J-2J_{\text{NO}}/kT} + 1.5g_{\text{C}}^2}{2e^{-3J/kT} + 2e^{-J-2J_{\text{NO}}/kT} + 4} + N\alpha \quad (5)$$

Figure 6 shows the simulations of the thermal dependence of the effective magnetic moment obtained with the ab initio  $J$  and



**Figure 6.** Simulated thermal dependence of the magnetic moment with the calculated  $J$  values obtained with quartet MOs (red circles) and doublet MOs (open black squares), both with  $g_{\text{A}} = g_{\text{B}} = g_{\text{C}} = 2$  and  $g_{\text{Cu-mono}} = 2.15$ .

$J_{\text{NO}}$  values and the  $g$  factors as  $g_{\text{A}} = g_{\text{B}} = g_{\text{C}} = 2$  and  $g_{\text{Cu-mono}} = 2.15$ . The simulations reproduce the general trend of the experimental  $\mu_{\text{eff}}(T)$  curve (powder sample, data taken from ref 10) independently of the set of  $J$  values employed (values resulting from the calculations using the quartet or the doublet MOs). Hereafter, only the simulations using the  $J$  values obtained with the quartet CASSCF(3/3) MOs are discussed.

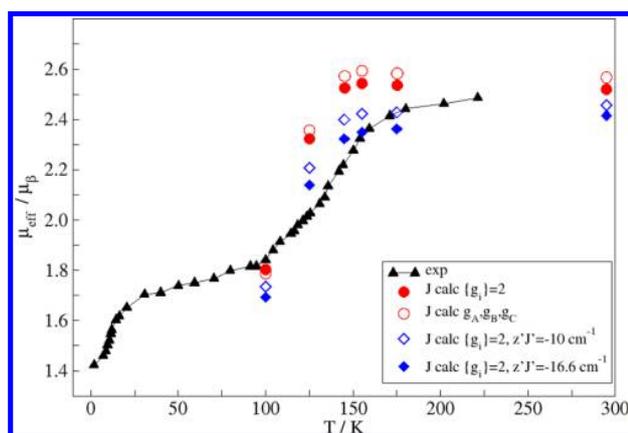
To verify the impact of the values given to the  $g$  factors, the simulation was also performed using the  $g_{\text{Cu}} = 2.15$  and  $g_{\text{NO}} = 2.007$  values suggested by Fedin et al.,<sup>57</sup> leading to  $g_{\text{A}} = 2.15$ ,  $g_{\text{B}} = 1.96$ , and  $g_{\text{C}} = 2.05$  in eq 5. As shown in Figure 7 (open red circles), the simulation does not change significantly, showing almost the same trend as with  $g = 2$ .

The intercluster exchange interaction can be also taken into account by means of the mean field approximation as follows

$$\mu^2 = \mu_{\text{eff}}^2 / \left[ 1 - \frac{2z'J'}{3kT} \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{g_{\text{eff}}'^2} \right] \quad (6)$$

where  $z'$  is the cluster lattice coordination number ( $z' = 2$ ), and  $J'$  is the value of the intercluster coupling constant. Veber et al.<sup>11</sup> have reported a satisfactory fit of the thermal dependence of  $\mu_{\text{eff}}$  at  $T < 50$  K with  $z'J' = -10$   $\text{cm}^{-1}$  and  $g_{\text{eff}}' = 1.96$ . Figure 7 shows the plot obtained when this effect is also included in the simulation of the  $\mu_{\text{eff}}(T)$  curve using the  $z'J'$  value proposed by Veber (open diamonds) and the  $z'J'$  value resulting from our ab initio calculations for the 100 K structure (filled diamonds). Both sets are comparable, showing a nice improvement in the transition region with respect to the simulations obtained without the intercluster exchange.

**3.4. Molecular-Level Interpretation of the Magnetic Data.** Although the simulation shown in Figure 7, including the effect of interchain interactions, presents reasonable agreement with the experimental curve, closer inspection indicates that even the best of the fitted curve does not correctly reproduce



**Figure 7.** Simulated thermal dependence of the magnetic moment with the calculated  $J$  values using the quartet MOs and different sets of  $g$  values:  $g_A = g_B = g_C = 2$  and  $g_{\text{Cu-mono}} = 2.15$  (filled red circles),  $g_A = 2.15$ ,  $g_B = 1.96$ , and  $g_C = 2.05$  and  $g_{\text{Cu-mono}} = 2.15$  (open red circles). The diamonds correspond to the simulation, taking into account the intercluster exchange interactions, open diamonds with  $z'J' = -10 \text{ cm}^{-1}$  and  $g'_{\text{eff}} = 1.96$  as suggested by Veber et al.<sup>11</sup> and the filled diamonds using the ab initio intercluster exchange interaction at 100 K,  $J' = -8.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $z' = 2$ , and  $g'_{\text{eff}} = 1.96$ .

the slope of the experimental  $\mu_{\text{eff}}(T)$  curve in the transition region. This could be related to missing effects in the model employed to simulate the magnetic data or could provide an alternative view of the experimentally obtained crystal structures and their interpretation.

In this sense, a distinct interpretation of gradual changes of the magnetic moment in breathing crystals compared to the one based on literal interpretation of XRD data was also proposed.<sup>10,58</sup> It was assumed that it is possible to have an average of low- (LT) and high-temperature (HT) structures in the transition region in such a way that the magnetic moment changes with temperature just because the percentage of each phase also changes. In this scenario, the X-ray structures provided for the transition temperatures are not real structures but represent an average structure resulting from this changing mixture of LT and HT structures (this agrees well with the observed broadening of the diffraction peaks in the transition region). The gradual magnetostructural transition, then, can be interpreted as the result of the gradual change of the percentage of the HT (or LT) phase instead of a gradual change of the structure. Obviously, the model of two coexisting phases in a ratio changing with temperature does not exclude additional

effects having minor impact on the transition, such as the thermal shrinking of bonds in each phase also found in nonbreathing analogues of breathing crystals.<sup>18,59</sup>

With this idea in mind, it is possible to reanalyze our results. Table 3 lists the X-ray diffraction data for the Cu–O distances of the  $\text{CuO}_6$  unit in the spin triad of  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$  at different temperatures.

If these geometric parameters do not correspond to real configurations but rather to an average of the LT and HT structures, we need to estimate the weight fractions ( $w$ ) of the LT phase at each temperature. We can consider that for each temperature  $T$  in the transition region (125–175 K), the Cu–O distances  $d_T$  just correspond to the average of the distances in the LT and HT phases. The percentage of LT phase present at each temperature is  $w$ , and  $(1 - w)$  for the HT phase such that

$$d_T = wd_{\text{LT}} + (1 - w)d_{\text{HT}} \quad (7)$$

The  $w$  values can be obtained by solving the redundant system of equations for each temperature using the least-squares method (Table 3), considering the structures at 100 and 295 K as the LT and HT phases, respectively. Using the  $w$  values obtained in this manner, it is possible to correctly reproduce the temperature dependence of the Cu–O distances in the transition region (between 100 and 295 K); the highest relative error found for the estimated Cu–O  $d_T$  distances (eq 7) is 0.9% and corresponds to Cu–O<sub>hfac2</sub> distances, as shown in Table 3 and Figure 8.

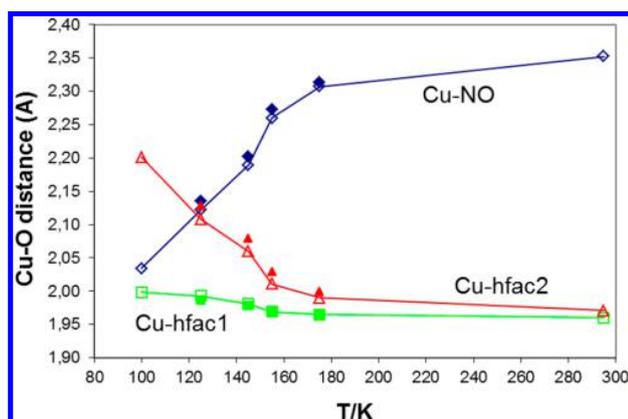
Now, the molar magnetic susceptibility of the spin triad ( $\chi_{\text{triad}}$ ) also depends on the weight fraction  $w$  and has the form<sup>58</sup>

$$\chi_{\text{triad}} = w\chi_{\text{LT}} + (1 - w)\chi_{\text{HT}} \quad (8)$$

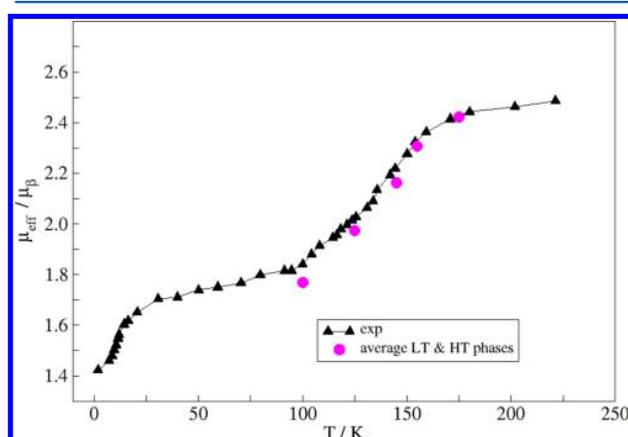
where  $\chi_{\text{LT}}$  and  $\chi_{\text{HT}}$  are the molar magnetic susceptibility of the LT and HT phases, respectively. Using the  $w$  fractions and the calculated  $J$  and  $J_{\text{NO}}$  values for the 100 and 295 K structures, a nice improvement in the simulation in the transition region is obtained, as shown in Figure 9. This suggests that during gradual transitions in breathing crystals the two phases (LT and HT) coexist, and then the X-ray structures for this region refer to the average of the LT and HT structures at different percentages depending on the temperature. At 100 K, the  $w$  value employed in the simulation is  $w = 0.85$  instead of 1. This deviation indicates that a better agreement could be possible using a lower temperature structure as LT phase in eq 7 or even using additional structural parameters, such as bond and torsion angles. However, despite its approximate nature, the weighting

**Table 3.** (top) Cu–O Distances (Å) for Each X-ray Structure of  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}} \cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$  and Weight Fractions of the Low Temperature Phase and (bottom) Cu–O Distances ( $d_T$ , Å) for Structures in the Transition Region Estimated as an Average of the Corresponding Distances in the LT and HT Structures (eq 7) with Relative Error (%) in Parentheses

	X-ray data					
	100 K = LT	125 K	145 K	155 K	175 K	295 K = HT
Cu–O <sub>NO</sub>	2.034	2.122	2.189	2.260	2.307	2.352
Cu–O <sub>hfac1</sub>	1.998	1.993	1.981	1.969	1.965	1.960
Cu–O <sub>hfac2</sub>	2.201	2.108	2.060	2.011	1.990	1.971
$w$	1	0.6812	0.4702	0.2495	0.1214	0
		average LT and HT structures				
Cu–O <sub>NO</sub>		2.135 (0.63)	2.202 (0.62)	2.273 (0.56)	2.313 (0.28)	
Cu–O <sub>hfac1</sub>		1.986 (0.36)	1.978 (0.16)	1.969 (0.02)	1.965 (0.02)	
Cu–O <sub>hfac2</sub>		2.128 (0.93)	2.079 (0.93)	2.028 (0.86)	1.999 (0.45)	



**Figure 8.** Comparison between the reported X-ray Cu–O distances (Å) in the spin triad (filled symbols) and the Cu–O distances resulting from the average of the LT and HT structures in the transition region (open symbols).



**Figure 9.** Simulated temperature dependence of the magnetic moment with weight fractions of the LT and HT phases at each temperature, including interchain interactions:  $g_A = g_B = g_C = 2$ ,  $g_{\text{Cu-mono}} = 2.15$ ,  $z'J' = -16.6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g'_{\text{eff}} = 1.96$  and  $\text{TIP} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

coefficients are useful for illustrating the presence of two coexisting phases in the system. Note that this theoretical finding is in perfect agreement with recent FTIR study of breathing crystals,<sup>22</sup> where the experimental evidence for the coexistence of LT and HT structures during gradual magnetostructural transition was provided. Note also that, in addition to new structural insights, the model of two coexisting phases allows good fitting of  $\mu_{\text{eff}}(T)$  dependence (Figure 9) as the model of effective uniform triads.<sup>11</sup>

#### 4. CONCLUSIONS

The intracluster and intercluster magnetic exchange interactions present in the complex  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}}\cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$ , and their dependence on temperature, have been analyzed by means of DDCI calculations. In the spin triads, the dominant exchange interaction between Cu center and nitroxide groups  $J$  is strongly antiferromagnetic at low temperature and becomes ferromagnetic when the temperature increases. This behavior is due to the change of the relative orientation of the active  $\pi$  nitroxide and 3d Cu orbitals promoted by the temperature-driven structural distortion of the triad Cu center. The interaction between the nitroxide  $\pi$  orbitals is negligible across

the range of temperatures. The intercluster coupling  $J'$  is antiferromagnetic in nature, which is favored by the 1D packing of the polymeric chains. This packing allows for an efficient  $\pi$  pathway between NO groups belonging to different chains.  $J'$  is also strongly affected by temperature; its value drops by a factor of 2 at high temperature. This interaction is comparable in magnitude to the  $J$  coupling within spin triads, and then no dominant exchange coupling exists at high temperature. This is of crucial importance for interpreting the spin dynamics and relaxation in photoinduced WS states at low temperature as well as the averaging of the EPR signals at high temperature.

The simulation of the  $\mu_{\text{eff}}(T)$  curve using the calculated intracluster  $J$  values for each temperature correctly reproduces the general characteristics of the gradual magnetostructural transition found in this breathing crystal, in particular when the intercluster coupling is also taken into account. The simulation can be quantitatively improved considering that the spin triads can be found in one of two geometries (LT or HT phase) characterized by different magnetic moment and that the ratio between these phases changes with temperature. The magnetostructural transition can then be interpreted as the result of the gradual change of the percentage of LT and HT phases instead of the gradual change of structure. The conclusions here, referring to  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}}\cdot 0.5\text{C}_8\text{H}_{18}$ , are expected to be transferable to the rest of the  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$  breathing crystals presenting with a gradual magnetostructural transition.

As follows from recent studies on breathing crystals exhibiting gradual magnetostructural transitions, including the present study, available experimental techniques allow only for effective values of exchange couplings to be spatial or temporal averages of coexisting phases.<sup>9</sup> Thus, experimental determination of these exchange couplings becomes impossible without the involvement of cutting-edge quantum chemistry calculations. Therefore, the development and application of new approaches for precise calculations of exchange couplings in breathing crystals  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ , in this work as well as in the future, is required for qualitative and quantitative characterization of magnetic anomalies in this type of switchable molecular magnet.

#### ■ ASSOCIATED CONTENT

##### Supporting Information

Listings of Cartesian coordinates for the models employed in the DDCI calculations of the intracluster and intercluster magnetic coupling constants. The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00794.

#### ■ AUTHOR INFORMATION

##### Corresponding Author

\*E-mail: calzado@us.es.

##### Notes

The authors declare no competing financial interest.

#### ■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the financial support of the Universidad de Sevilla (Spain). The Supercomputing Team of the Centro Informático Científico de Andalucía (CICA) is deeply acknowledged for technical support. J.J. thanks Rennes Métropole for the grant allowing her 3-month stay in Sevilla. M.V.F. thanks RFBR (14-03-00224) and the RF President's Grant (MD-276.2014.3) for financial support.

## REFERENCES

- (1) Themed issue: Molecule-based magnets. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3053–3368.
- (2) *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*; Coronado, E., Delhaès, P., Gatteschi, D., Miller, J. S., Eds.; Nato ASI Series, E: Applied Sciences; Kluwer Academic Publisher: Dordrecht, The Netherlands, Vol. 321, 1996.
- (3) Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Villain, J. *Molecular Nanomagnets*; Oxford University Press, 2006.
- (4) Dei, A.; Gatteschi, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 11852–11858.
- (5) Mannini, M.; Pineider, F.; Danieli, C.; Totti, F.; Sorace, L.; Sainctavit, Ph.; Arrio, M.-A.; Otero, E.; Joly, L.; Cezar, J. C.; Cornia, A.; Sessoli, R. *Nature* **2010**, *468*, 417–421.
- (6) *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, 1st ed.; Halcrow, M. A., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd., 2013.
- (7) *Spin Crossover in Transition Metal Compounds*, Vols. I-III; Gutlich, P., Goodwin, H. A., Eds.; Topics in Current Chemistry; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg/New York, 2004; pp 233–235.
- (8) Ovcharenko, V. I.; Bagryanskaya, E. G. In *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, 1st ed., Halcrow, M. A., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd., 2013; pp 239–280.
- (9) Fedin, M. V.; Veber, S. L.; Bagryanskaya, E. G.; Ovcharenko, V. I. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289–290*, 341–356.
- (10) Ovcharenko, V. I.; Romanenko, G. V.; Maryunina, K. Y.; Bogomyakov, A. S.; Gorelik, E. V. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9537–9552.
- (11) Veber, S. L.; Fedin, M. V.; Potapov, A. I.; Maryunina, K. Y.; Romanenko, G. V.; Sagdeev, R. Z.; Ovcharenko, V. I.; Goldfarb, D.; Bagryanskaya, E. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2444–2445.
- (12) Fedin, M.; Ovcharenko, V.; Sagdeev, R.; Reijerse, E.; Lubitz, W.; Bagryanskaya, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6897–6899.
- (13) Fedin, M. V.; Veber, S. L.; Romanenko, G. V.; Ovcharenko, V. I.; Sagdeev, R. Z.; Klihm, G.; Reijerse, E.; Lubitz, W.; Bagryanskaya, E. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 6654–6663.
- (14) Fedin, M. V.; Veber, S. L.; Maryunina, K. Y.; Romanenko, G. V.; Suturina, E. A.; Gritsan, N. P.; Sagdeev, R. Z.; Ovcharenko, V. I.; Bagryanskaya, E. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13886–13891.
- (15) Veber, S. L.; Fedin, M. V.; Maryunina, K. Y.; Potapov, A.; Goldfarb, G.; Reijerse, E. W.; Lubitz, W.; Sagdeev, R. Z.; Ovcharenko, V. I.; Bagryanskaya, E. G. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10204–10212.
- (16) Romanenko, G. V.; Maryunina, K. Y.; Bogomyakov, A. S.; Sagdeev, R. Z.; Ovcharenko, V. I. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6597–6609.
- (17) Fedin, M. V.; Maryunina, K. Y.; Sagdeev, R. Z.; Ovcharenko, V. I.; Bagryanskaya, E. G. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 709–717.
- (18) Tretyakov, E. V.; Tolstikov, S. E.; Suvorova, A. O.; Polushkin, A. V.; Romanenko, G. V.; Bogomyakov, A. S.; Veber, S. L.; Fedin, M. V.; Stass, D. V.; Reijerse, E.; Lubitz, W.; Zueva, E. M.; Ovcharenko, V. I. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9385–9394.
- (19) Fedin, M. V.; Bagryanskaya, E. G.; Matsuoka, H.; Yamauchi, S.; Veber, S. L.; Maryunina, K. Y.; Tretyakov, E. V.; Ovcharenko, V. I.; Sagdeev, R. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16319–16326.
- (20) Barskaya, I. Y.; Tretyakov, E. V.; Sagdeev, R. Z.; Ovcharenko, V. I.; Bagryanskaya, E. G.; Maryunina, K. Y.; Takui, T.; Sato, K.; Fedin, M. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10132–10138.
- (21) Kaszub, W.; Marino, A.; Lorenc, M.; Collet, E.; Bagryanskaya, E. G.; Tretyakov, E. V.; Ovcharenko, V. I.; Fedin, M. V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 10636–10640.
- (22) Veber, S. L.; Suturina, E. A.; Fedin, M. V.; Boldyrev, K. N.; Maryunina, K. Y.; Sagdeev, R. Z.; Ovcharenko, V. I.; Gritsan, N. P.; Bagryanskaya, E. G. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3446–3455.
- (23) Caneschi, A.; Chiesi, P.; David, L.; Ferraro, F.; Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1445–1453.
- (24) Lanfranc de Panthou, F.; Belorizky, E.; Calemczuk, R.; Luneau, D.; Marcenat, C.; Ressouche, E.; Turek, P.; Rey, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11247–11253.
- (25) Inoue, K.; Iwahori, F.; Iwamura, H. *Chem. Lett.* **1998**, 737–738.
- (26) Iwahori, F.; Inoue, K.; Iwamura, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1999**, *334*, 533–538.
- (27) Baskett, M.; Lahti, P. M.; Paduan-Filho, A.; Oliveira, N. F. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6725–6735.
- (28) Baskett, M.; Paduan-Filho, A.; Oliveira, N. F.; Chandrasekaran, A.; Mague, J. T.; Lahti, P. M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5060–5074.
- (29) Allão Cassaro, R. A.; Baskett, M.; Lahti, P. M. *Polyhedron* **2013**, *64*, 231–237.
- (30) Hirel, C.; Li, L.; Brough, P.; Vostrikova, K.; Pecaut, J.; Mehdaoui, B.; Bernard, M.; Turek, P.; Rey, P. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7545–7552.
- (31) Setifi, F.; Benmansour, S.; Marchivie, M.; Dupouy, G.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Salaun, J. Y.; Gomez-Garcia, C. J.; Pillet, S.; Lecomte, C.; Ruiz, E. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1269–1271.
- (32) Okazawa, A.; Hashizume, D.; Ishida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11516–11524.
- (33) Okazawa, A.; Ishida, T. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10144–10147.
- (34) Morozov, V. A. *Russ. Chem. Bull.* **2013**, *61*, 1837.
- (35) Morozov, V. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 9931–9939.
- (36) Morozov, V. A.; Lukzen, N. N.; Ovcharenko, V. I. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 1890–1893.
- (37) Vancoillie, S.; Rulisek, L.; Neese, F.; Pierloot, K. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6149–6157.
- (38) Streltsov, S. V.; Petrova, M. V.; Morozov, V. A.; Romanenko, G. V.; Anisimov, V. I.; Lukzen, N. N. *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 024425.
- (39) (a) Miralles, J.; Daudey, J.-P.; Caballol, R. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198*, 555–562. (b) Miralles, J.; Castell, O.; Caballol, R.; Malrieu, J.-P. *Chem. Phys.* **1993**, *172*, 33–43.
- (40) (a) Widmark, P.-O.; Malmqvist, P.-A.; Roos, B. O. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 291–306. (b) Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Veryazov, V.; Widmark, P. O. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2851–2857.
- (41) The calculations have been performed with the “old” ANO-RCC basis set for C atoms, which contained an error in the contraction scheme reported by the MOLCAS team during the preparation of the manuscript. Prior to submission, a new set of calculations was performed with the corrected carbon ANO-RCC basis, and any changes are observed in the calculated *J* values.
- (42) Aquilante, F.; de Vico, L.; Ferr, N.; Ghigo, G.; Malmqvist, P.-A.; Pedersen, T.; Pitonak, M.; Reiher, M.; Roos, B. O.; Serrano-Andrés, L.; Urban, M.; Veryazov, V.; Lindh, R. *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 224–247.
- (43) CASDI program: Ben Amor, N.; Maynau, D. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 211–220, package developed at the Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, Université Paul Sabatier: Toulouse (France).
- (44) Malrieu, J. P.; Caballol, R.; Calzado, C. J.; de Graaf, C.; Guichery, N. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 429–492.
- (45) (a) Calzado, C. J.; Cabrero, J.; Malrieu, J.-P.; Caballol, R. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2728–2747. (b) Calzado, C. J.; Cabrero, J.; Malrieu, J.-P.; Caballol, R. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3985–4000. (c) Calzado, C. J.; Angeli, C.; Taratiel, D.; Caballol, R.; Malrieu, J.-P. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 044327.
- (46) (a) Oms, O.; Rota, J. B.; Norel, L.; Calzado, C. J.; Rousseliere, H.; Train, C.; Robert, V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5373–5378. (b) Bandeira, N. A. G.; Maynau, D.; Robert, V.; Le Guennic, B. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7980–7986. (c) Rota, J. B.; Calzado, C. J.; Train, C.; Robert, V. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154702. (d) Vérot, M.; Rota, J. B.; Kepenekian, K.; Le Guennic, B.; Robert, V. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6657. (e) Aronica, C.; Chastanet, G.; Pilet, G.; Le Guennic, B.; Robert, V.; Wernsdorfer, W.; Luneau, D. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6108–6119. (f) Costa, J. S.; Bandeira, N. A. G.; Le Guennic, B.; Robert, V.; Gamez, P.; Chastanet, G.; Ortiz-Frade, L.; Gasque, L. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5696–5705. (g) Le Guennic, B.; Ben Amor, N.; Maynau, D.; Robert, V. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 1506–1510.
- (47) (a) Calzado, C. J.; Sanz, J. F.; Malrieu, J. P. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5158–5167. (b) Calzado, C. J.; Evangelisti, S.; Maynau, D. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7581–7588.
- (48) (a) Casanovas, J.; Illas, F. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 8257–8263. (b) Moreira, I. P. R.; Illas, F.; Calzado, C. J.; Sanz, J.; Malrieu, J. P.; Ben Amor, N.; Maynau, D. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 6593–6596. (c) de Graaf, C.; Moreira, I. P. R.; Illas, F.; Martin, R. L. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*,

3457–3464. (d) Muñoz, D.; Illas, F.; Moreira, I. P. R. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 1579–1582.

(49) (a) Cabrero, J.; de Graaf, C.; Bordas, E.; Caballol, R.; Malrieu, J. P. *Chem.—Eur. J.* **2003**, *9*, 2307–2315. (b) Queralt, N.; Taratiel, D.; de Graaf, C.; Caballol, R.; Cimiraaglia, R.; Angeli, C. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 994–1003.

(50) Suaud, N.; Gaita-Arino, A.; Clemente-Juan, J. M.; Sanchez-Marin, J.; Coronado, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15134–15140.

(51) (a) Barone, V.; Cacelli, I.; Ferretti, A.; Monti, S.; Prampolini, G. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 699–706. (b) Barone, V.; Cacelli, I.; Ferretti, A.; Monti, S.; Prampolini, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 4709–4714.

(52) (a) Neese, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10213–10222.

(b) Liakos, D. G.; Ganyushin, D.; Neese, F. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10572–10580. (c) Ganyushin, D.; Gilka, N.; Taylor, P. R.; Marian, C. M.; Neese, F. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 144111. (d) McNaughton, R. L.; Roemelt, M.; Chin, J. M.; Schrock, R. R.; Neese, F.; Hoffman, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8645–8656.

(53) (a) Calzado, C. J.; Malrieu, J.-P.; Cabrero, J.; Caballol, R. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 11636–11643. (b) Miralles, J.; Caballol, R.; Malrieu, J.-P. *Chem. Phys.* **1991**, *153*, 25–37.

(54) Calzado, C. J. Manuscript in preparation.

(55) Schwabe, L.; Haase, W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1909–1913.

(56) Calzado, C. J. *Chem.—Eur. J.* **2013**, *19*, 1254–1261.

(57) Fedin, M.; Veber, S.; Gromov, I.; Maryunina, K. Y.; Fokin, S.; Romanenko, G.; Sagdeev, R.; Ovcharenko, V.; Bagryanskaya, E. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11405–11415.

(58) Zueva, E. M.; Ryabykh, E. R.; Kuznetsov, A. M. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2009**, *58*, 1654–1662.

(59) Tretyakov, E. V.; Romanenko, G. V.; Veber, S. L.; Fedin, M. V.; Polushkin, A. V.; Tkacheva, A. O.; Ovcharenko, V. I. *Aust. J. Chem.* **2015**, *96*, 970–980.



Cite this: *Dalton Trans.*, 2015, **44**,  
18270Received 28th August 2015,  
Accepted 16th September 2015  
DOI: 10.1039/c5dt03345d

www.rsc.org/dalton

## Analysis of the electrostatics in Dy<sup>III</sup> single-molecule magnets: the case study of Dy(Murex)<sub>3</sub>†

J. Jung,<sup>a</sup> X. Yi,<sup>b</sup> G. Huang,<sup>b</sup> G. Calvez,<sup>b</sup> C. Daiguebonne,<sup>b</sup> O. Guillou,<sup>b</sup> O. Cador,<sup>b</sup>  
A. Caneschi,<sup>c</sup> T. Roisnel,<sup>a</sup> B. Le Guennic\*<sup>a</sup> and K. Bernot\*<sup>b</sup>

A Dy<sup>III</sup>-based single-molecule magnet is reported. *Ab initio* calculations highlight that molecular symmetry plays a predominant role over site symmetry in determining the shape and orientation of Dy<sup>III</sup> magnetic anisotropy. Moreover the dipolar component of the electrostatic potential created by the surrounding ligands is shown to be the driving force of its magnetic behaviour.

### Introduction

In the past decade the use of lanthanide ions in coordination chemistry<sup>1</sup> has permitted the design of a tremendous amount of compounds<sup>2</sup> with properties as diverse as luminescence,<sup>3</sup> porosity,<sup>3e,f</sup> catalytic activity,<sup>4</sup> temperature<sup>5</sup> or chemical sensors,<sup>3f</sup> some of them combined into hybrid materials.<sup>6</sup> They are also expected to show magneto-chiral dichroism, as observed on chains based on anisotropic 3d ions.<sup>7</sup> Their strong magnetic anisotropy also allowed the observation of single-molecule magnet (SMM) behaviour<sup>8</sup> even on mono-nuclear compounds.<sup>9</sup> In such molecules, lanthanide ions have been associated with a wide variety of ligands<sup>8a</sup> that produce different electrostatic environments around the magnetic centre that strongly impact their magnetic behaviour.<sup>10</sup> In a previous study we used a historic bio-inspired ligand, the murexide (ammonium salt of 2,6-dioxo-5-[(2,4,6-trioxo-5-hexahydropyrimidinylidene)amino]-3H-pyrimidin-4-olate), that has a great affinity for lanthanide ions and is widely used in complexometric studies.<sup>11</sup> We have been able to isolate the compound of the formula Yb(Murex)<sub>3</sub>·11H<sub>2</sub>O.<sup>12</sup> Its SMM behaviour was rationalized thanks to its low temperature near infra-red emission.

In the present work we study the Dy<sup>III</sup> derivative of this family of compounds, which after great synthetic efforts was obtained as single-crystals. We focus our investigation on the

influence of the (N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>) coordination environment on the lanthanide magnetic properties. From the theoretical point of view such investigations can be performed by means of *ab initio* SA-CASSCF/RASSI-SO calculations. Analysis of the resulting atomic point charge distribution around the magnetic centre permits the rationalization of the ground state magnetic anisotropy of the lanthanide ion.<sup>13</sup> However, in the present case, the peculiar geometry of the compound hampers this simple treatment. It forces us to adopt a more detailed analysis of the electrostatics potential around the Dy<sup>III</sup> ion. This approach highlights the predominant contribution of the dipolar moments held by the ligand atoms.

### Results and discussion

Reaction of Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O and murexide affords a reddish suspension from which crystals of good quality can be isolated. The resulting compound is isostructural to the already reported Yb<sup>III</sup> derivative of the formula Yb(Murex)<sub>3</sub>·11H<sub>2</sub>O.<sup>12</sup> It crystallizes in the *Pccn* space group (no. 56), with *Z* = 4 (Tables S1–S3†). The Dy<sup>III</sup> ion is nine coordinated in a (N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>) environment by three tridentate anionic murexide ligands to form a neutral Dy(Murex)<sub>3</sub>·*x*H<sub>2</sub>O complex (**1**) (Fig. 1). Each complex is well isolated with a minimum Dy–Dy distance of 9.85 Å (Fig. S1–S3†). Numerous water molecules have been found in the crystal packing, but contrary to the Yb<sup>III</sup> derivative, are too disordered to be reasonably taken into account in the refinement procedure.

Static magnetic properties (*dc*) have been investigated. At room temperature the  $\chi_{MT}$  value is 14.04 emu mol K<sup>-1</sup>, in agreement with the expected 14.17 emu mol K<sup>-1</sup> (Fig. 2). A continuous decrease of  $\chi_{MT}$  is seen as the temperature is lowered, because of the depopulation of the sublevels of the ground state manifold.<sup>8d</sup>

<sup>a</sup>UMR 6226 "Institut des Sciences Chimiques de Rennes", CNRS-Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France.  
E-mail: boris.leguennic@univ-rennes1.fr

<sup>b</sup>INSA, UMR CNRS Institut des Sciences Chimiques de Rennes, 35708 Rennes, France. E-mail: kevin.bernot@insa-rennes.fr

<sup>c</sup>La.M.M., INSTM R.U. Firenze and Department of Chemistry, University of Florence, Via della Lastruccia 3, I-50019 Sesto Fiorentino, Italy

†Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC 1409034. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c5dt03345d

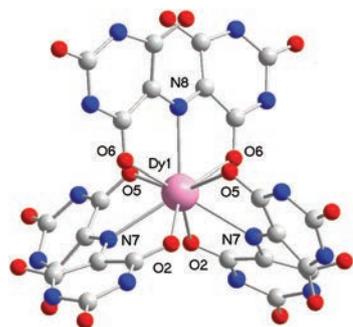


Fig. 1 Representation of Dy(Murex)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O with the labelling scheme. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

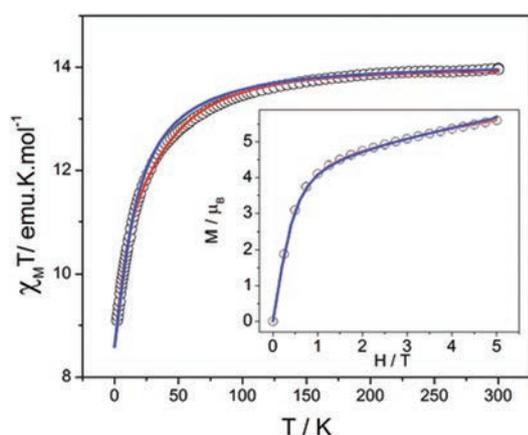


Fig. 2 Temperature dependence of  $\chi_M T$  and field dependence of the magnetization at 2 K (inset) with simulation based on *ab initio* calculations (blue line) and the Stevens procedure considering an approximated  $D_{3h}$  symmetry (red line).

Commonly  $\chi_M T$  vs.  $T$  curves are reproduced by modelling crystal-field effects with the extended Stevens operators technique.<sup>14</sup> However such a procedure implies geometric approximation of the metal centre symmetry. Indeed, on the Yb<sup>III</sup> derivative, the magnetic behaviour was nicely reproduced by considering a  $D_{3h}$  site symmetry arising from the six oxygen atoms of the first coordination sphere.<sup>12</sup> Similar approximation is legitimated on **1** by the very close Dy–O (2.344 to 2.375 Å) and Dy–N distances (2.570–2.573 Å) (Table S2†). With the Hamiltonian:  $\hat{H} = B_2^0 \hat{O}_2^0 + B_4^0 \hat{O}_4^0 + B_6^0 \hat{O}_6^0 + B_6^6 \hat{O}_6^6$  the experimental curve can be well reproduced ( $R = 0.99997$ ) with the following parameters:  $B_2^0 = 0.2215 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_4^0 = 3.039 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_6^0 = 5.76 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  and  $B_6^6 = 1.75 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 2). Field variation of the magnetization at 2 K is also well reproduced with these parameters (inset of Fig. 2). The ground state is found to be a mixture of different  $M_J$  eigenstates with the main contribution coming from the  $M_J = \pm 13/2$ . The total splitting of the  ${}^6\text{H}_{15/2}$  ground multiplet is  $220 \text{ cm}^{-1}$  with the first excited state at  $27 \text{ cm}^{-1}$  above the ground state (Table 1).

Table 1 Energy levels extracted from the Stevens procedure and *ab initio* calculations (see the ESI for detailed compositions)

	Stevens procedure		<i>Ab initio</i> calculations	
	Energy (cm <sup>-1</sup> )	Main $M_J$ states	Energy (cm <sup>-1</sup> )	Main $M_J$ states
0	0	±13/2	0	±15/2
1	26.7	±11/2	24	±5/2; ±13/2
2	62.3	±1/2	52	±11/2
3	77.95	±3/2	73	±9/2
4	114.2	±5/2	99	±11/2; ±9/2
5	117.8	±9/2	165	±7/2
6	156.1	±7/2	214	±13/2; ±5/2
7	222.65	±15/2	337	±1/2

From the *ab initio* calculations the calculated total splitting of the ground multiplet is  $337 \text{ cm}^{-1}$  with the first excited state at  $24 \text{ cm}^{-1}$  above the ground state (Tables 1 and S4, S5†), in good agreement with the Stevens technique (see the Experimental part for computational details). However, whereas the ground state is also found to be a mixture of different  $M_J$  eigenstates, the main contributions come from the  $M_J = \pm 15/2$  eigenstate. The  $\chi_M T$  vs.  $T$  curve is nevertheless properly reproduced (Fig. 2). Such a discrepancy between the two techniques is a direct consequence of considering crystallographic molecule symmetry (*ab initio*) instead of the approximated first coordination sphere symmetry (Stevens).

In order to investigate the magnetic relaxation of **1**, dynamic magnetic measurements (ac) were performed (Fig. 3). Slow relaxation was observed, provided that an external dc field is applied in order to remove the zero-field fast tunnelling (Fig. S5 and S6†).<sup>15</sup> Field scans have been performed at 2 K and the most suited dc field has been identified to be 1500 Oe. The relaxation time ( $\tau$ ) follows a thermally activated mechanism where  $\tau = \tau_0 \exp(\Delta/k_B T)$ . An energy barrier of  $\Delta = 33 \pm 2 \text{ K}$  and a characteristic relaxation time of  $\tau_0 = 5.5 \times 10^{-10} \text{ s}$  are obtained<sup>16</sup> (Fig. S7 and Table S6†). These results are in the range of what is commonly observed for similar compounds.<sup>14</sup> Relaxation time distribution is quite low as observed in Cole–Cole plots<sup>17,18</sup> ( $\alpha = 0.21$  at 1.7 K) and almost all the molecules relax according to one mechanism (Table S7†). This relaxation concerns the whole sample ( $(1 - \chi_s/\chi_T) = 0.93$  at 1.7 K). It is interesting to note that the previously reported Yb<sup>III</sup> derivative shows similar energy barrier and characteristic relaxation times under a comparable external dc field.<sup>12</sup>

The energy barrier value is supported by *ab initio* calculations, which reveal that both the ground and first excited states have quite axial magnetic anisotropies (Table S5†) but separated by an angle of  $55^\circ$ . This means, most likely, that the pathway for magnetic relaxation does not reach the states beyond the first excited state, which is 35 K above the ground state. This behaviour is also supported by the calculated transition moments between the different Kramer's doublets of the ground multiplet, which show an efficient relaxation process already through the first excited state (Fig. 4).

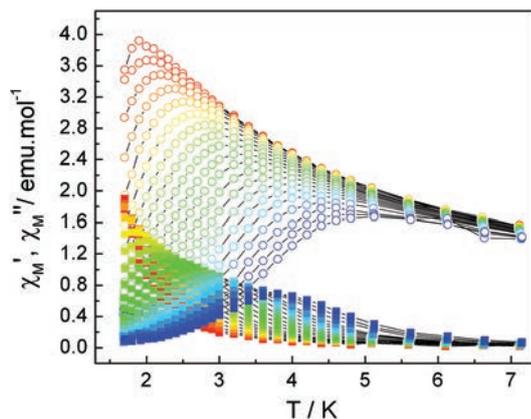


Fig. 3 Temperature dependence of  $\chi'_M$  (empty circles) and  $\chi''_M$  (full squares) measured with a 1500 Oe dc field and from 100 (red) to 70 000 Hz (blue).

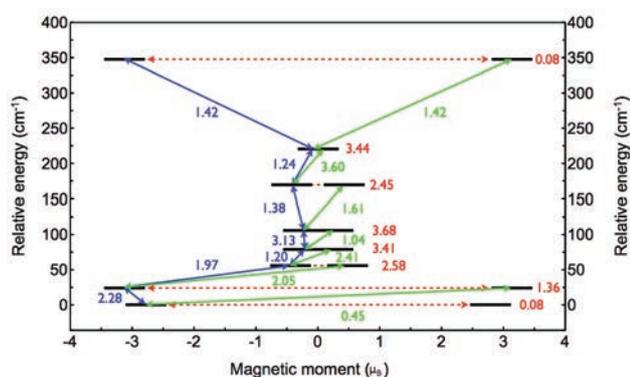


Fig. 4 *Ab initio* magnetization blocking barrier, computed by means of magnetic transition moments. The black thick lines correspond to all the spin-orbit states of **1**. The coloured arrows correspond to the different possible pathways/transitions considered in this work. The number provided at each arrow is the mean absolute value for the corresponding transition moment.

Magnetic slow relaxation on Dy<sup>III</sup>-based molecules has been observed on a wide library of compounds.<sup>8a-c,f,19</sup> In most cases SMM behaviour is observed with a “sandwich-like” symmetry of the electrostatic surrounding of the Dy<sup>III</sup> ion. Such geometry is the most favourable to stabilize the oblate electron density of the Dy<sup>III</sup> ion and creates a sizable energy barrier for magnetic moment reversal.<sup>20</sup> The *ab initio* calculations of magnetic anisotropy on **1** show that the ground state is quite axial with  $g_z = 16.6$  while  $g_x = g_y = 0.2$  (Table S5†), and the associated easy-axis is oriented in the O6–O6 direction (Fig. 1 and 5), *i.e.* perpendicular to the molecular  $C_2$  axis (Dy1–N8). This evidences that local symmetry approximation based on chemical neighbouring of the metal centre (*i.e.* the three murexide ligands) is not adapted on **1** and that only crystallographic symmetries have to be considered.

Usually the easy-magnetic axis follows the “most charged” direction of the Dy<sup>III</sup> surroundings.<sup>13a-c,21</sup> However in **1**, all

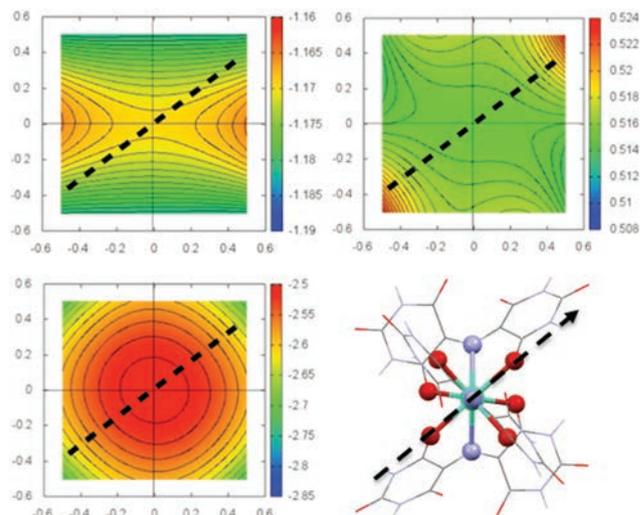


Fig. 5 Mapping of the different contributions to the electrostatic potential in the plane perpendicular to the molecular  $C_2$  axis and containing the Dy<sup>III</sup> ion. Contributions are calculated in a  $1 \text{ \AA}^3$  volume centred on the Dy<sup>III</sup> ion. The dashed black line symbolizes the orientation of the calculated ground state magnetic easy-axis. (top left) Mapping of the atomic charges, (top right) atomic dipole moments and (bottom left) atomic quadrupole moments. (bottom right) Superimposition of the easy magnetic axis on the molecule of **1**.

oxygen atoms induce the same electrostatic potential on the Dy<sup>III</sup> ion (Table S8†) and additional contributions should be considered. This unusual case is investigated using the multipolar expansion of the electrostatic potential generated by the ligands in the close environment of the Dy<sup>III</sup> ion. It is modelled using the following textbook formula:<sup>22</sup>

$$V(M) = \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{\|\vec{r}_i\|} + \frac{\vec{p}_i \cdot \vec{r}_i}{\|\vec{r}_i\|^3} + \frac{\vec{r}_i \cdot (\vec{Q}_i \times \vec{r}_i)}{\|\vec{r}_i\|^5} + O\left(\frac{1}{\|\vec{r}_i\|^9}\right)$$

This formula defines the electrostatic potential generated by a finite distribution of charges (located at point  $I$  such as  $I = 1, \dots, N$ , with  $N$ , the total number of charges) in a given point of space, here called  $M$ , located inside the latter distribution.  $\vec{r}_i$  stands for the position vector going from  $M$  to  $I$ , while  $q_i$ ,  $\vec{p}_i$  and  $\vec{Q}_i$  stand for the charge, dipole moment and quadrupole moment at point  $I$ , respectively. These multipolar moments describe the spatial distribution of the charge at point  $I$ . For each considered complex, the sum over  $I$  run over all atomic positions, except the position of the lanthanide ion, and the associated multipolar moments are extracted from a LoProp calculation performed on the ground state of the system.<sup>23</sup> This potential is calculated in a given number of  $M$  points, equally-spaced in a sampling cube ( $1 \times 1 \times 1 \text{ \AA}^3$ ) centred on the position of the lanthanide ion. A large set of 3D data is then generated and to represent it efficiently, we used 2D maps, cut into the sampling cube along a given direction.

Such an approach permits the discrimination of the effect of atomic charges, dipole moments and quadrupole moments (Fig. 5). The shape of the electrostatic potential holds a perfect

$C_2$  axis rather than any other kind of 3-fold symmetry element. This suggests that at the lanthanide position, electrostatics are related to molecular symmetry ( $C_2$ ) rather than site symmetry ( $D_{3h}$ ). Going into the details, the quadrupole contribution to the electrostatic potential is isotropic whereas the other two show preferential orientations. The only contribution that closely matches the easy-axis direction is the dipolar one. This highlights the importance of higher order terms in the modelling of the electrostatic environment.

## Conclusions

In conclusion, we have been able to synthesize the Dy<sup>III</sup> adduct of the Ln(Murex)<sub>3</sub> family. Similar to its Yb<sup>III</sup> parent<sup>12</sup> it shows a SMM behaviour. The three identical ligands generate a N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> environment around the Dy<sup>III</sup> ion that in first approximation may be considered having a 3-fold symmetry. However *ab initio* calculations highlight that whereas such an approximation provides a correct splitting of energy levels and good energy barrier for spin reversal it dramatically fails in reproducing the correct wavefunction of the ground and first excited states. A similar conclusion can be made for the calculated magnetic easy-axis orientation that is not related to the 3-fold symmetry but to the crystallographic  $C_2$  symmetry. Exploration of the various contributions to the electrostatic potential generated by the ligands around the Dy<sup>III</sup> ion shows the predominant role of the dipolar contributions. Commonly, small approximations of local symmetry around the Dy<sup>III</sup> ion permit a simple and straightforward description of its magnetic properties. However this particular compound made of three equivalent ligands and very narrow bond length distribution (lower than some hundredth of an Å) highlights that molecular symmetry plays a more crucial role than site symmetry in determining the shape and orientation of magnetic anisotropy.

## Experimental

### Materials and methods

**Synthetic procedure.** All reagents were analytical grade purchased at TCI chemicals and used as received. An aqueous solution of murexide is reacted with Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O salt. After some minutes a red-orange mud can be isolated by filtration. Successive washing with CH<sub>3</sub>CN and diethyl ether provides a microcrystalline powder (85% yield). Single crystals suitable for X-ray crystal diffraction can be isolated from the filtrate. Elemental Anal. Calcd (%) for C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>Dy<sub>1</sub>N<sub>15</sub>O<sub>18</sub>: C 29.93, H 1.25, N 21.83; found C 27.37, H 2.10, N 19.95.

**Crystal structure determination.** A single crystal was mounted on an APEXII AXS-Bruker diffractometer equipped with a CCD camera and a graphite-monochromated MoK $\alpha$  radiation source ( $\lambda = 0.71073$  Å), from the Centre de Diffraction (CDIFX), Université de Rennes 1, France. The data were collected at 150 K. The structure was solved by direct methods using the SIR-97 program<sup>24</sup> and refined with a full-matrix

least-squares method on  $F^2$  using the SHELXL-97 program<sup>25</sup> and WinGx interface.<sup>26</sup> The crystallographic data are summarized in Table S1.† CCDC 1409034 contains the supplementary crystallographic data for this paper. Fig. S8† shows the simulated X-ray powder diffraction pattern from this crystal structure and the experimental one obtained from the polycrystalline sample.

**Magnetic measurements.** Dc measurements were performed on a Quantum Design MPMS magnetometer. Ac measurements were performed with a homemade inductive probe; courtesy of M. Novak. All measurements were performed on a polycrystalline sample embedded in grease to avoid in-field orientation of the crystallites. The measurements were corrected for the diamagnetic contribution, as calculated with Pascal's constants, and for the diamagnetism of the sample holder, as independently determined.

**Computational details.** To properly account for the multi-configurational nature of the wave function of the 4f electrons of the Dy ion, the competition between the spin-orbit coupling, and the crystal-field interactions, explicitly correlated *ab initio* methods are required. Herein, the *ab initio* calculations have been carried out on the X-ray structure using MOLCAS 7.8.<sup>27</sup> In this approach the relativistic effects are treated in two steps based on the Douglas-Kroll Hamiltonian. First, the scalar terms are included in the basis set generation and are used to determine the spin-free wave functions and energies in the complete active space self-consistent field (CASSCF) method.<sup>28</sup> Next, spin-orbit coupling is added within the restricted active space state interaction (RASSI-SO) method, which uses the spin-free wave functions as basis states.<sup>29</sup> All atoms were represented by ANO-type basis sets from the ANO-RCC library. The following contractions were used: [8s7p4d3f2g1h] for the Dy ion, [4s3p2d] for the C, N and O atoms of the first and second coordination spheres, [3s2p1d] for the remaining C, N and O atoms and [2s] for the H atoms. The active space of the self-consistent field (CASSCF) method consisted of the nine 4f electrons of the central Dy ion spanning the seven 4f orbitals. For a proper description of the spin-orbit coupling on the metal site, the mixing of a large number of states is required. In the present work, state-averaged CASSCF calculations were performed for all the sextets (21 roots) of the Dy ion, all the quadruplets (224 roots) and 300 out of 490 doublets, due to hardware limitations. Since the energy spectrum of the ground multiplet (<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub>) is converged when mixing the 21 sextet roots with the 128 first quadruplet roots and the 107 first doublet roots, we make the choice not to include all possible spin-free states in the RASSI-SO calculation. The energy spectrum of the system is extracted from the RASSI-SO calculation. Using the pseudo-spin ( $\tilde{S} = 1/2$ ) approximation as implemented in the SINGLE\_ANISO module,<sup>30</sup> the magnetic anisotropy tensor of the 8 Kramer doublets of the ground multiplet (<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub>) are computed, as well as the temperature-dependent magnetic susceptibility, the molar magnetization at 2 K and the decomposition of the wave functions of the 16 lower spin-orbit states in terms of  $M_f$  eigenvectors. The atomic charges, dipolar moments and

quadrupolar moments used to determine the electrostatic potential in the system are extracted from a LoProp calculation performed on the ground state of the system.<sup>23</sup>

## Acknowledgements

We thank T Guizouarn for helping us with magnetic measurements. XY and GH acknowledge Chinese Scholarship Council. BLG and JJ thank C. Calzado (Univ. Sevilla) for computational facilities. This work was granted access to the HPC resources of Université Aix-Marseille financed by the project Equip@Meso (ANR-10-EQPX-29-01) "Investissements d'Avenir" program supervised by the ANR.

## Notes and references

- J. Ribas, *Coordination chemistry*, Wiley-Vch, Weinheim, 2008.
- S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, 2006.
- (a) L. Armelao, S. Quici, F. Barigelletti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini and E. Tondello, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 487; (b) A. D'Aleo, F. Pointillart, L. Ouahab, C. Andraud and O. Maury, *Coord. Chem. Rev.*, 2012, **256**, 1604; (c) M. D. Ward, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 1663; (d) K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 4283; (e) Y. Cui, Y. Yue, G. Qian and B. Chen, *Chem. Rev.*, 2011, **112**, 1126; (f) A. Lan, K. Li, H. Wu, D. H. Olson, T. J. Emge, W. Ki, M. Hong and J. Li, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 2334; (g) S. V. Eliseeva and J. C. G. Bunzli, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 189; (h) J.-C. G. Bunzli, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 2729; (i) J.-C. G. Bunzli and C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 1048; (j) A. de Bettencourt-Dias, *Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials*, Wiley, 2014.
- J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen and J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1450.
- Y. Cui, H. Xu, Y. Yue, Z. Guo, J. Yu, Z. Chen, J. Gao, Y. Yang, G. Qian and B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 3979.
- (a) J. Feng and H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 387; (b) A. U. Czaja, N. Trukhan and U. Muller, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1284; (c) J.-C. G. Bunzli and C. Piguet, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 1897.
- R. Sessoli, M.-E. Boulon, A. Caneschi, M. Mannini, L. Poggini, F. Wilhelm and A. Rogalev, *Nat. Phys.*, 2015, **11**, 69.
- (a) D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny and R. A. Layfield, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 5110; (b) L. Sorace, C. Benelli and D. Gatteschi, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3092; (c) R. Sessoli and A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 2328; (d) C. Benelli and D. Gatteschi, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 2369; (e) P. Zhang, L. Zhang and J. Tang, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 3923; (f) C. Benelli and D. Gatteschi, *Introduction to Molecular Magnetism: From Transition Metals to Lanthanides*, 2015.
- (a) N. Ishikawa, *Polyhedron*, 2007, **26**, 2147; (b) P. Zhang, L. Zhang, C. Wang, S. Xue, S.-Y. Lin and J. Tang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 4484–4487; (c) Y.-N. Guo, L. Ungur, G. E. Granroth, A. K. Powell, C. Wu, S. E. Nagler, J. Tang, L. F. Chibotaru and D. Cui, *Sci. Rep.*, 2014, **4**, 5471.
- A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford University Press, 1970.
- (a) H. E. Kaufman and E. C. Adams, *Lab. Invest.*, 1957, **6**, 275; (b) D. Davidson and E. Epstein, *J. Org. Chem.*, 1936, **1**, 305.
- X. Yi, K. Bernot, V. Le Corre, G. Calvez, F. Pointillart, O. Cador, B. Le Guennic, J. Jung, O. Maury, V. Placide, Y. Guyot, T. Roisnel, C. Daiguebonne and O. Guillou, *Chem. – Eur. J.*, 2014, **20**, 1569.
- (a) J. Jung, F. Le Natur, O. Cador, F. Pointillart, G. Calvez, C. Daiguebonne, O. Guillou, T. Guizouarn, B. Le Guennic and K. Bernot, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 13346; (b) J. Jung, O. Cador, K. Bernot, F. Pointillart, J. Luzon and B. Le Guennic, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2014, **5**, 2267; (c) T. T. da Cunha, J. Jung, M. E. Boulon, G. Campo, F. Pointillart, C. L. M. Pereira, B. Le Guennic, O. Cador, K. Bernot, F. Pineider, S. Golhen and L. Ouahab, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 16332; (d) N. F. Chilton, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny and A. Soncini, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 2551; (e) M. E. Boulon, G. Cucinotta, J. Luzon, C. Degl'Innocenti, M. Perfetti, K. Bernot, G. Calvez, A. Caneschi and R. Sessoli, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 350; (f) G. Cucinotta, M. Perfetti, J. Luzon, M. Etienne, P.-E. Car, A. Caneschi, G. Calvez, K. Bernot and R. Sessoli, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 1606; (g) J. J. Baldovi, J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado and A. Gaita-Arino, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 13705.
- S. T. Liddle and J. van Slageren, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 6655–6669.
- (a) G. Poneti, K. Bernot, L. Bogani, A. Caneschi, R. Sessoli, W. Wernsdorfer and D. Gatteschi, *Chem. Commun.*, 2007, 1807; (b) W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcalde, D. N. Hendrickson and G. Christou, *Nature*, 2002, **416**, 406; (c) F. Pointillart, K. Bernot, R. Sessoli and D. Gatteschi, *Chem. – Eur. J.*, 2007, **13**, 1602.
- D. Gatteschi, R. Sessoli and J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, 2006.
- H. B. G. Casimir and F. K. Du Pre, *Physica*, 1938, **5**, 507.
- K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 341.
- F. Habib and M. Murugesu, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 3278.
- J. D. Rinehart and J. R. Long, *Chem. Sci.*, 2011, **2**.
- N. F. Chilton, S. K. Langley, B. Moubaraki, A. Soncini, S. R. Batten and K. S. Murray, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 1719.
- D. Fleish, *A Student's Guide to Maxwell's Equations*, Cambridge University Press, Cambridge, 2008.
- L. Gagliardi, R. Lindh and G. Karlstrom, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 4494.
- A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori and R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, **32**, 115.

- 25 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Fundam. Crystallogr.*, 2008, **64**, 112.
- 26 L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 2012, **45**, 849.
- 27 F. Aquilante, L. De Vico, N. Ferre, G. Ghigo, P. Å. Malmqvist, P. Neogady, T. B. Pedersen, M. Pitonak, M. Reiher, B. O. Roos, L. Serrano-Andres, M. Urban, V. Veryazov and R. Lindh, *J. Comput. Chem.*, 2010, **31**, 224.
- 28 B. O. Roos, P. R. Taylor and P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.*, 1980, **48**, 157.
- 29 (a) P. Å. Malmqvist and B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **155**, 189; (b) P. Å. Malmqvist, B. O. Roos and B. Schimmelpfennig, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **357**, 230.
- 30 L. F. Chibotaru and L. Ungur, *J. Chem. Phys.*, 2012, 137.





Journal Name

ARTICLE

## Magnetic and Photo-physical Investigations in Dysprosium and Ytterbium Complexes Involving the 4,5-ethylenedioxy-4',5'-bis(2-pyridyl-N-oxidemethylthio)tetrathiafulvalene Ligand

Received 00th January 20xx,  
Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x

www.rsc.org/

K. Soussi,<sup>a</sup> J. Jung,<sup>a</sup> F. Pointillart,<sup>\*a</sup> B. Le Guennic,<sup>a</sup> B. Lefevre,<sup>a</sup> S. Golhen,<sup>a</sup> O. Cador,<sup>a</sup> Y. Guyot,<sup>b</sup> O. Maury,<sup>c</sup> and L. Ouahab<sup>a</sup>

Three lanthanide-based complexes involving a tetrathiafulvalene derivative (**L**) in which the lanthanide ion has a pseudo- $D_{4h}$  symmetry have been reported. One is a dinuclear compound of formula  $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{L})]_2$  (**1**) while the two others are isostructural and described as mononuclear complexes of formula  $[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{L})] \cdot x\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Dy}$  and  $x = 1.41$  (**2**);  $\text{Yb}$  and  $x = 2$  (**3**)). The nuclearity of the species is driven by the nature of the ancillary ligands. Magnetic properties revealed that **1** and **3** behave as Single Molecule Magnets while **2** does not. The crystal field splitting of the ground multiplet state has been theoretically determined as well as the orientation of the easy axis of the ground  $M_J$  state. The results of ab initio calculations are in agreement with the experimental determinations of the anisotropy axis. Irradiation of the lowest-energy charge transfer bands of **3** lead to an intense and resolved Yb-centred emission which can be correlated to the magnetic data. Thus **3** is described as a redox-active luminescent field-induced single-molecule magnet.

### Introduction

Single Molecule Magnets (SMMs) are fascinating objects which take a preponderant place in both chemists and physicist communities due to their potential applications in quantum computing,<sup>1</sup> high-density memory data storage devices<sup>2</sup> and spintronics.<sup>3</sup> One of the actual challenges is to combine in the same molecule the SMM property to one or more subsequent physical properties in order to obtain a multifunctional SMM, as for instance chiral SMM,<sup>4</sup> ferroelectric SMM<sup>5</sup> or luminescent SMM<sup>6</sup>.

In this way, the use of lanthanide ions seems to be very promising since they display specific and unique physical and photophysical properties. On one side, they possess strong magnetic anisotropy and high magnetic moment making them ideal candidates for SMM<sup>7</sup> and on the other side they display sharp emission lines ranging from the visible to the near infrared (NIR) region arising from f-f transitions<sup>8</sup>. In order to exploit this potential lanthanide ions must be coordinated to organic ligands acting as sensitizing antenna in a pre-organized way resulting in the induction of a crystal (ligand)-field that

monitor both magnetic and luminescence properties.

For several decades, tetrathiafulvalene (TTF)-based ligands were used for their electron donating ability and so for their electronic conductivity.<sup>9</sup> Furthermore, their ability to form S...S short contacts and  $\pi$ - $\pi$  stacking makes them attractive candidates as structural agent to organize the tridimensional arrangement in crystals and control the magnetic properties (magnetic isolation, SMM behaviour). In addition their strong electronic delocalization is responsible for their interesting optical properties and this push pull chromophore has been demonstrated to efficiently sensitize the lanthanide luminescence by antenna effect.<sup>10</sup>

Considerable efforts are devoted to better understand and ultimately predict the magnetic behaviour of lanthanide-based complexes and hence the crystal field effects. To that end systematic experimental works explore the magnetic properties of original structure with the aim of establishing efficient magneto-structural correlations.<sup>10g,11</sup>

In parallel theoretical investigations, based on electrostatic models or high level ab initio calculations, are undertaken to estimate the lanthanide crystal field and the orientation of the magnetic axis in the molecular objects.<sup>12</sup>

Recently, some of us published dinuclear complexes of lanthanide involving the 4,5-bis(2-pyridyl-N-oxidemethylthio)-4',5'-ethylenedithiotetrathiafulvalene (**L**<sup>1</sup>) or -methylidithiotetrathiafulvalene (**L**<sup>2</sup>) ligands which displayed either SMM or luminescence behaviour but not both simultaneously.<sup>10g</sup> It was demonstrated that a minor chemical change on the nature of the TTF-based ligand induced drastic magnetic modifications since  $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{L}^2)]_2$  behaves as a SMM while  $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{L}^1)]_2$  does not. In the present article, we

<sup>a</sup> Institut des Sciences Chimiques de Rennes UMR 6226 CNRS-UR1, Université de Rennes 1, 35042 Rennes Cedex, France.

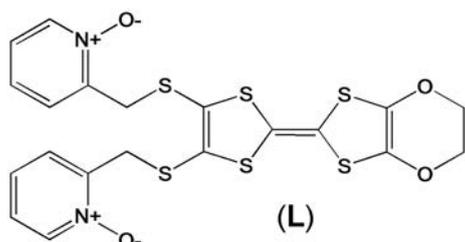
E-mail: fabrice.pointillart@univ-rennes1.fr

<sup>b</sup> Université Claude Bernard Lyon 1, Institut Lumière Matière, UMR 5306 CNRS-Université Lyon 1, 10 rue Ada Byron, 69622 Villeurbanne Cedex, France.

<sup>c</sup> Laboratoire de Chimie de l'ENS-LYON-UMR 5182, 46 Allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07.

† Footnotes relating to the title and/or authors should appear here. Electronic Supplementary Information (ESI) available: [details of any supplementary information available should be included here]. See DOI: 10.1039/x0xx00000x

continue the step-by-step study of this ligand family and report the slightly modified 4,5-ethylenedioxy-4',5'-bis(2-pyridyl-*N*-oxidemethylthio)tetrathiafulvalene (**L**) (Scheme 1) ligand featuring 4,5-ethylenedioxy moiety instead of 4,5-ethylenedithio and 4,5-dimethylthio moieties respectively for **L**<sup>1</sup> and **L**<sup>2</sup>. This minor modification allows to optimize the magnetic properties and to combine both luminescence and SMM behaviour in a single complex.



Scheme 1. Molecular structure of **L**

## Experimental section

### General Procedures and Materials.

The precursors Dy(hfac)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O<sup>13</sup> (hfac=1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonate anion), Ln(tta)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O<sup>14</sup> (Ln=DyIII and Yb<sup>III</sup>; tta=2-thenoyltrifluoroacetate anion) and 4,5-ethylenedioxy-4',5'-bis(cyanoethylthio)tetrathiafulvalene<sup>15</sup> were synthesized following previously reported methods. All other reagents were purchased from Aldrich Co., Ltd. and used without further purification.

### Synthesis of the ligand 4,5-ethylenedioxy-4',5'-bis(2-pyridyl-*N*-oxidemethylthio)tetrathiafulvalene (**L**).

In a three-necked flask under Argon atmosphere, 0.432 g (1 mmol) of 4,5-ethylenedioxy-4',5'-bis(cyanoethylthio)tetrathiafulvalene<sup>15c</sup> was dissolved in 30 mL distilled MeOH. In the dropping funnel, 0.115 g (5 mmol) of metallic sodium was added to 10 mL distilled MeOH and added drop wise to the solution of 4,5-ethylenedioxy-4',5'-bis(cyanoethylthio)tetrathiafulvalene under stirring. After the addition was over, the solution was stirred at room temperature for 4 hours. Then, in the dropping funnel, 0.419 g (3.3 mmol) of 2-(chloromethyl)pyridine-1-oxide<sup>16</sup> was dissolved in 20 mL distilled MeOH and added drop wise to the solution and left stirring overnight. Then 30 mL distilled water was added and stirred for 30 min, followed by the addition of 250 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The resulting solution was washed with saturated NaHCO<sub>3</sub> and distilled water. The organic phase was dried with MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed under vacuum. The resulting powder was purified on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> column with 99/1 ratio of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH as eluant. Yield 200 mg (37%). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 4.12 (s, 4H), 4.26 (s, 4H), 7.23 (m, 4H), 7.33 (m, 2H), 8.26 (m, 2H). Single crystals were obtained by slow diffusion of *n*-hexane in a concentrated CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution of **L**.

### Synthesis of complexes 1-3.

**[Dy(hfac)<sub>3</sub>(L)]<sub>2</sub> (1).** 30.8 mg of Dy(hfac)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.037 mmol) were dissolved in 10 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and then added to a solution of 10 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> containing 20.0 mg of **L** (0.037 mmol). After

15 minutes of stirring, 25 mL of *n*-hexane were layered at room temperature in the dark. Slow diffusion leads to red single crystals which are suitable for X-ray studies. Yield 77 mg (79 %). Anal. Calcd (%) for C<sub>70</sub>H<sub>38</sub>Dy<sub>2</sub>F<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>20</sub>S<sub>12</sub>: C 31.73, H 1.44, N 2.12; found: C 31.99, H 1.46 N, 2.11.

**[Ln(tta)<sub>3</sub>(L)]·xCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Ln<sup>III</sup> = Dy and x = 1.41 (2); Yb and x = 2 (3)).** 0.037 mmol of Ln(tta)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (32.4 mg for Dy(tta)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O and 32.8 mg for Yb(tta)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O) were dissolved in 10 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and then added to a solution of 10 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> containing 20.0 mg of **L** (0.037 mmol). After 15 minutes of stirring, 25 mL of *n*-hexane were layered at room temperature in the dark. Slow diffusion leads to red single crystals which are suitable for X-ray studies. Yield 34 mg (61 %) and 39 mg (68 %) respectively for **2** and **3**. Anal. Calcd (%) for C<sub>45.41</sub>H<sub>30.54</sub>Cl<sub>2.82</sub>DyF<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>S<sub>9</sub>: C 36.67, H 2.05, N 1.88; found: C 37.09, H 2.16 N, 1.91. Calcd (%) for C<sub>46</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>4</sub>YbF<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>S<sub>9</sub>: C 35.68, H 2.07, N 1.81; found: C 35.79, H 2.16 N, 1.94.

**Crystallography.** Single crystals of **L** and **1** were mounted on a Nonius four circle diffractometer equipped with CCD camera and a graphite monochromated MoK<sub>α</sub> radiation source (λ = 0.71073 Å, T = 293(2) K) while **2** and **3** were mounted on a APEXII Bruker-AXS diffractometer (MoK<sub>α</sub> radiation source, λ = 0.71073 Å, T = 150(2) K) for data collection, from the Centre de Diffraction (CDIFX), Université de Rennes 1, France. Structures were solved with a direct method using the SIR-97 program and refined with a full matrix least-squares method on F<sup>2</sup> using the SHELXL-97 program<sup>17</sup> for all the compounds. Crystallographic data are summarized in Table 1. Complete crystal structure results as a CIF file including bond lengths, angles, and atomic coordinates are deposited as Supporting Information.

### Physical Measurements.

The elementary analyses of the compounds were performed at the Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest, Rennes. <sup>1</sup>H NMR was recorded on a Bruker Ascend 400 spectrometer. Chemical shifts are reported in parts per million referenced to TMS for <sup>1</sup>H NMR. Cyclic voltametry was carried out in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution, containing 0.1 M N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> as supporting electrolyte. Voltamograms were recorded at 100 mV.s<sup>-1</sup> at a platinum disk electrode. The potentials were measured versus a saturated calomel electrode (SCE) (E<sub>Fc/Fc+</sub> = 0.45 V). Absorption spectra were recorded on a Varian Cary 5000 UV-Visible-NIR spectrometer equipped with an integration sphere. The luminescence spectra were measured using a Horiba-Jobin Yvon Fluorolog-3<sup>®</sup> spectrofluorimeter, equipped with a three slit double grating excitation and emission monochromator with dispersions of 2.1 nm/mm (1200 grooves/mm). The steady-state luminescence was excited by unpolarized light from a 450 W xenon CW lamp and detected at an angle of 90° for diluted solution measurements or at 22.5° for solid state measurement (front face detection) by a red-sensitive Hamamatsu R928 photomultiplier tube. Spectra were reference corrected for both the excitation source light intensity variation (lamp and grating) and the emission spectral response (detector and grating). Near infra-red spectra were recorded at an angle of 45° using a liquid nitrogen cooled, solid

indium/gallium/arsenic detector (850–1600 nm). The dc magnetic susceptibility measurements were performed on solid polycrystalline sample with a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer between 2 and 300 K in an applied magnetic field of 2 kOe in the 2–20 K temperature range and 10 kOe between 20 and 300 K for **3**. For **1** and **2**, 0.2 kOe is applied between 2 and 20 K, 2 kOe between 20 and 80 K and 10 kOe above 80 K. These measurements were all corrected for the diamagnetic contribution as calculated with Pascal's constants.

#### Computational Details.

DFT geometry optimizations and TD-DFT excitation energy calculations of the ligand **L** were carried out with the Gaussian 09 (revision A.02) package<sup>18</sup> employing the PBE0 hybrid functional<sup>19</sup>. All atoms were described with the SVP basis sets.<sup>20</sup> The first 50 mono-electronic excitations were calculated. In all steps, a modeling of bulk solvent effects (solvent = dichloromethane) was included through the Polarizable Continuum Model (PCM),<sup>21</sup> using a linear-response non-equilibrium approach for the TD-DFT step<sup>22</sup>. Molecular orbitals were sketched using the Gabedit graphical interface.<sup>23</sup> Wavefunction-based calculations were carried out on model structures of the Ln<sup>III</sup>-based complexes **1–3** (see below) by using the SA-CASSCF/RASSI-SO approach, as implemented in the MOLCAS quantum chemistry package (versions 8.0).<sup>24</sup> In this approach, the relativistic effects are treated in two steps on the basis of the Douglas–Kroll Hamiltonian. First, the scalar terms were included in the basis-set generation and were used to determine the spin-free wavefunctions and energies in the complete active space self-consistent field (CASSCF) method.<sup>25</sup> Next, spin-orbit coupling was added within the restricted-active-space-state-interaction (RASSI-SO) method, which uses the spin-free wavefunctions as basis states.<sup>26</sup> The resulting wavefunctions and energies are used to compute the magnetic properties and g-tensors of the lowest states in the energy spectrum by using the pseudo-spin  $S = 1/2$  formalism in the SINGLE-ANISO routine.<sup>27</sup> Cholesky decomposition of the bielectronic integrals was employed to save disk space and speed-up the calculations.<sup>27</sup> The atomic positions were extracted from the X-ray crystal structures. For the three complexes, only the modified TTF ligand **L** was simplified by suppressing the organic moieties beyond the central C=C bond. Moreover, in the case of the dimer **1**, only one half of the molecule was considered. For **1** and **2**, the active space of the self consistent field (CASSCF) method consisted of the nine 4f electrons of the Dy<sup>III</sup> ion spanning the seven 4f orbitals, i.e. CAS(9,7)SCF. State-averaged CASSCF calculations were performed for all of the sextets (21 roots), all of the quadruplets (224 roots), and 300 out of the 490 doublets (due to software limitations) of the Dy<sup>III</sup> ion. Twenty-one sextets, 128 quadruplets, and 107 doublets were mixed through spin-orbit coupling in RASSI-SO. All atoms were described by ANO-RCC basis sets.<sup>28</sup> The following contractions were used: [8s7p4d3f2g1h] for Dy, [4s3p2d] for the O directly coordinated to Dy, [3s2p] for other O atoms; [3s2p1d] for the N atoms; [4s3p] for the S atoms, [3s2p] for the C and F atoms and [2s]

for the H atoms. A similar procedure was then applied to the Yb<sup>III</sup> complex **3**. The active space consisted of 13 4f electrons in seven 4f orbitals, i.e. CAS(13,7)SCF. State-averaged CASSCF calculations were performed for the seven doublets of the Yb<sup>III</sup> ion, all of which were included in the RASSI-SO calculation. The effects of dynamical correlation were treated by means of a CASPT2 treatment on top of the spin-free wavefunctions. Similar basis set contractions were used except for Yb, which was described at the [8s7p4d3f2g] level.

## Results and discussion

### Synthesis and crystal structures

The ligand **L** (Scheme 1) was synthesized in order to study the influence of the ethylenedioxy (EDO) functionalization on the structural and then magnetic properties. First, **L** was submitted to a coordination with the Dy(hfac)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O precursor and the resulting dinuclear complex of formula [Dy(hfac)<sub>3</sub>(**L**)<sub>2</sub>] (**1**) was compared to the two previously published similar compounds. **Error! Bookmark not defined.** Then the hfac<sup>-</sup> ancillary ligands were substituted with the tta<sup>-</sup> ones leading surprisingly to the formation of new mononuclear complexes of formula [Ln(tta)<sub>3</sub>(**L**)]·xCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Ln<sup>III</sup> = Dy and x = 1.41 (**2**); Yb and x = 2 (**3**)) and not to analogues of **1**.

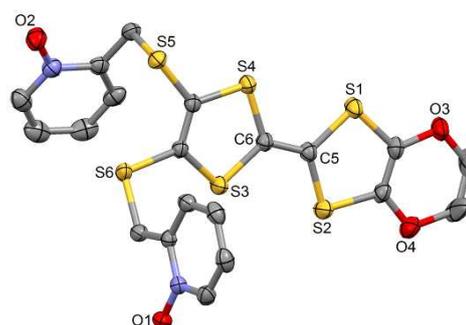


Fig. 1 ORTEP view of the ligand **L**. Thermal ellipsoids are drawn at 30% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

**L** crystallized in the P2<sub>1</sub>/a monoclinic space (Table 1). The asymmetric unit is composed of one molecule of **L** and one water molecule (Fig. 1). The central C5–C6 bond length (1.378(4) Å) confirms the neutral form of the ligand. Each 2-pyridine-*N*-oxide-methylthio arm is oriented in opposite sides with respect to the plane formed by the TTF core. The two *N*-oxide groups realize two hydrogen bonds (O1–O1w = 2.766(6) Å and O2–O1w = 2.783(6) Å) with the water molecule (Fig. 2). The **L** donors are stacked along the *b* axis with short S3...S1 contact (3.577(2) Å).

Table 1. X-ray crystallographic data for the ligand **L** and the complexes **1–3**.

Compounds	(L)	[Dy(hfac) <sub>3</sub> (L)] <sub>2</sub> (1)
Formula	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	C <sub>70</sub> H <sub>38</sub> Dy <sub>2</sub> F <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>20</sub> S <sub>12</sub>
M / g.mol <sup>-1</sup>	556.7	2705.8
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /a (N°14)	P-1 (N°2)
Cell parameters	a = 13.2244(3) Å b = 12.1843(4) Å c = 15.3079(4) Å β = 107.908(2) °	a = 12.4879(3) Å b = 13.3816(4) Å c = 15.6598(6) Å α = 100.987(2) ° β = 90.592(2) ° γ = 107.459(2) °
Volume / Å <sup>3</sup>	2347.06(11)	2444.19(13)
Cell formula units	4	2
T / K	293 (2)	293(2)
Diffraction reflection	5.92 ≤ 2θ ≤ 54.20	2.66 ≤ 2θ ≤ 54.18
ρ <sub>calc</sub> , g.cm <sup>-3</sup>	1.575	1.799
μ, mm <sup>-1</sup>	0.619	1.912
Number of reflections	27589	18277
Independent reflections	5151	10729
Fo <sup>2</sup> > 2σ(Fo) <sup>2</sup>	3539	7750
Number of variables	298	689
R <sub>int</sub> , R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub>	0.0625, 0.0509, 0.1327	0.0316, 0.0481, 0.1229
Compounds	[Dy(tta) <sub>3</sub> (L)]·1.41CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (2)	[Yb(tta) <sub>3</sub> (L)]·2CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (3)
Formula	C <sub>45.41</sub> H <sub>30.54</sub> Cl <sub>2.82</sub> DyF <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> S <sub>9</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>4</sub> YbF <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> S <sub>9</sub>
M / g.mol <sup>-1</sup>	1486.2	1547.1
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	P-1 (N°2)	P-1 (N°2)
Cell parameters	a = 10.4634(8) Å b = 12.1092(10) Å c = 23.9781(18) Å α = 77.004(2) ° β = 86.822(2) ° γ = 74.808(2) °	a = 10.4473(3) Å b = 12.0946(4) Å c = 23.9969(7) Å α = 76.5010(10) ° β = 86.0280(10) ° γ = 74.7470(10) °
Volume / Å <sup>3</sup>	2856.8(4)	2844.4(15)
Cell formula units	2	2
T / K	150 (2)	150 (2)
Diffraction reflection	1.74 ≤ 2θ ≤ 55.08	1.74 ≤ 2θ ≤ 55.00
ρ <sub>calc</sub> , g.cm <sup>-3</sup>	1.728	1.806
μ, mm <sup>-1</sup>	1.853	2.246
Number of reflections	29912	39778
Independent reflections	12500	12653
Fo <sup>2</sup> > 2σ(Fo) <sup>2</sup>	7773	11826
Number of variables	711	732
R <sub>int</sub> , R <sub>1</sub> , ωR <sub>2</sub>	0.0798, 0.0882, 0.2008	0.0219, 0.0387, 0.1033

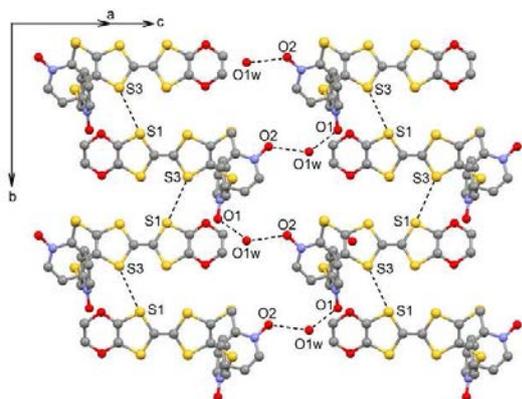


Fig. 2 Crystal packing of L highlighting the intermolecular interactions.

[Dy(hfac)<sub>3</sub>(L)]<sub>2</sub> (1) crystallizes in the P-1 (N°2) triclinic space group (Table 1) and the asymmetric unit is composed of one half of the dinuclear unit (Fig. 3).

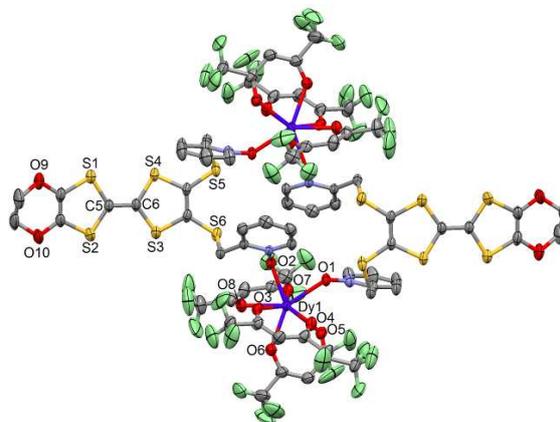


Fig. 3 ORTEP view of the dinuclear complex [Dy(hfac)<sub>3</sub>(L)]<sub>2</sub> (1). Thermal ellipsoids are drawn at 30% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

Table 2. Selected bond lengths for complexes 1-3.

Compounds	1	2	3
Ln1-O1	2.345(3)	2.334(7)	2.295(3)
Ln1-O2	2.309(4)	2.349(7)	2.308(3)
Ln1-O3	2.380(4)	2.406(7)	2.361(3)
Ln1-O4	2.402(4)	2.376(7)	2.326(3)
Ln1-O5	2.370(4)	2.339(7)	2.299(3)
Ln1-O6	2.323(4)	2.327(7)	2.286(3)
Ln1-O7	2.335(4)	2.375(7)	2.332(3)
Ln1-O8	2.404(4)	2.362(7)	2.316(3)

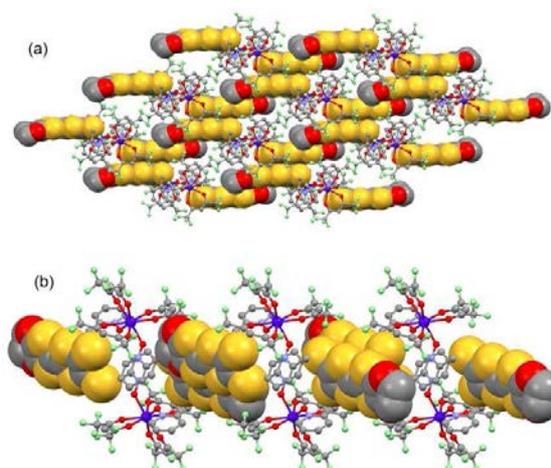
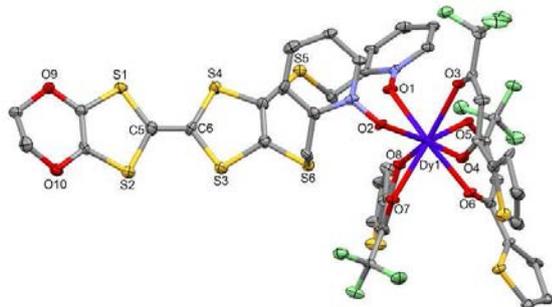


Fig. 4 Crystal packing of 1 highlighting the intermolecular interaction between L ligands and the formation of the dimers of L.

The value of the mean Dy-O<sub>hfac</sub> distances is 2.359(4) Å (Table 2) that is comparable to what is observed in the previous reported dinuclear complexes involving the L<sup>1</sup> and L<sup>2</sup> ligands (2.340 Å).<sup>10g</sup> The arrangement of the ligands leads to a

distorted square antiprism ( $D_{4d}$  symmetry) coordination polyhedron around the  $Dy^{III}$  ion. This distortion is visualized by continuous shape measures performed with SHAPE 2.1 (Table 3).<sup>30</sup> The **L** donors form dimers through S3...S5 short contact (3.691(3) Å) (Fig. 4). The shortest intra- and intermolecular Dy-Dy distances have been found equal to 9.314(5) Å and 9.039(5) Å, respectively.

**[Ln(tta)<sub>3</sub>(L)]<sub>2</sub>** (Ln =  $Dy^{III}$  (**2**) and  $Yb^{III}$  (**3**)). Both compounds are isostructural and the description is done for **2** while the values for **3** are given between brackets. The nature of the  $\beta$ -diketonate of the metal precursor has been change from  $hfac^-$  for **1** to  $tta^-$  for **2** and **3**. In several examples, this modification leads to change in the crystal packing but the molecule remains very similar.<sup>31,32</sup> In the present case, the molecule obtained from  $Ln(tta)_3 \cdot 2H_2O$  is totally different than the one obtained from  $Dy(hfac)_3 \cdot 2H_2O$ . **2** and **3** crystallize in the P-1 ( $N^2$ ) triclinic space group (Table 1) and the asymmetric unit is composed of one mononuclear unit (Fig. 5 and S1) and two dichloromethane molecules of crystallization.



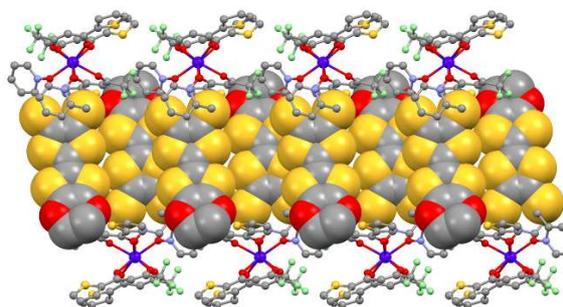
**Fig. 5** ORTEP view of the mononuclear complex  $[Dy(tta)_3(L)]$  (**2**). Thermal ellipsoids are drawn at 30% probability. Hydrogen atoms and dichloromethane molecules are omitted for clarity.

**Table 3.** SHAPE analysis of the coordination polyhedron around the lanthanide ions in complexes **1-3**.

	CShM <sub>SAPR-8</sub> (square antiprism) $D_{4d}$	CShM <sub>BTPR-8</sub> (biaugmented trigonal prism) $C_{2v}$	CShM <sub>TDD-8</sub> (triangular dodecahedron) $D_{2d}$
<b>1</b>	0.484	1.564	1.373
<b>2</b>	0.410	2.418	2.134
<b>3</b>	0.363	2.362	2.124

Using the  $Ln(tta)_3 \cdot 2H_2O$  metal precursor, the two pyridine-*N*-oxide arms of one ligand are coordinated to the same lanthanide ion. The value of the mean Dy-O<sub>tta</sub> [ $Yb-O_{tta}$ ] distances is 2.359(7) [2.315(3)] Å (Table 2). The arrangement of the ligands leads to a distorted square antiprism ( $D_{4d}$  symmetry) coordination polyhedron around the  $Ln^{III}$  ion. This distortion is visualized by continuous shape measures performed with SHAPE 2.1 (Table 3).<sup>30</sup> The **L** donors are “head-to-tail” stacked to form regular pseudo one-dimensional network of **L**. Two kinds of S...S contacts are identified between i) the TTF cores (S4...S4 = 4.256(3) [4.223(4) Å] and ii) the thiophene ring and TTF core (S2...S9 = 4.067(3) [4.141(4) Å]) to form a mono-dimensional organic network along the *a*

axis (Fig. 6). The shortest intermolecular Ln-Ln distances have been found equal to 9.789(7) [9.747(5)] Å.



**Fig. 6** Crystal packing of **2** highlighting the formation of the mono-dimensional network of **L**.

### Electrochemical Properties.

The cyclic voltametry of **L** and the related complexes **1-3** are investigated to determine their redox properties. The values of the oxidation potentials are listed in Table 4. The cyclic voltamograms show two mono-electronic oxidations which correspond to the formation of a TTF radical cation and a dication, respectively (Fig. S2). Upon coordination of the electron attracting  $Ln(hfac)_3$  or  $Ln(tta)_3$  moieties, both  $E^1_{1/2}$  and  $E^2_{1/2}$  are respectively slightly cathodically and anodically shifted compare with the potentials of the free ligands. The electrochemical properties attest the redox-activity of both **L** and complexes.

**Table 4.** Oxidation potentials (V vs SCE,  $nBu_4NPF_6$ , 0.1 M in  $CH_2Cl_2$  at 100  $mV \cdot s^{-1}$ ) of the ligand **L** and complexes **1-3**.

	$E^1_{1/2} / V$		$E^2_{1/2} / V$	
	$^{ox}E^1_{1/2}$	$^{red}E^1_{1/2}$	$^{ox}E^2_{1/2}$	$^{red}E^2_{1/2}$
<b>L</b>	0.57	0.36	0.93	0.76
<b>1</b>	0.52	0.40	0.96	0.81
<b>2</b>	0.51	0.36	0.99	0.83
<b>3</b>	0.50	0.33	0.96	0.77

### Magnetic properties

The static and dynamic magnetic properties of the three compounds have been measured. The  $\chi_{MT}$  vs. T plots are represented on Fig. 7 while the magnetization curves at 2 K are represented on Fig. S3 (it must be mentioned that the data for **1** have been divided by two to fit with one  $Dy^{III}$  per chemical unit). At room temperature the  $\chi_{MT}$  are close to the expected values for isolated  $Dy(III)$  ( $^6H_{15/2}$ : 14.17  $cm^3 K mol^{-1}$ ) and  $Yb(III)$  ( $^2F_{7/2}$ : 2.57  $cm^3 K mol^{-1}$ ). All the  $\chi_{MT}$  values decrease on cooling according to the thermal variation of the crystal field levels population. Nevertheless, the two  $Dy(III)$  derivatives do not behave exactly the same although the coordination polyhedra look similar. The decrease is less steep for **2** than for **1** with however lower low temperature limits for **2** than for **1** (11.2  $cm^3 K mol^{-1}$  for **1** and 10.34  $cm^3 K mol^{-1}$  for **2**). Differences are also visible on the magnetization curve at 2 K (Fig. S3): while magnetization of **1** saturates at a value (4.97  $N\beta$ ) close to that

expected for the Ising component ( $M_J = \pm 15/2$ ) of the  $^6\text{H}_{15/2}$  multiplet ground state, magnetization of **2** linearly increases with the magnetic field with higher values.

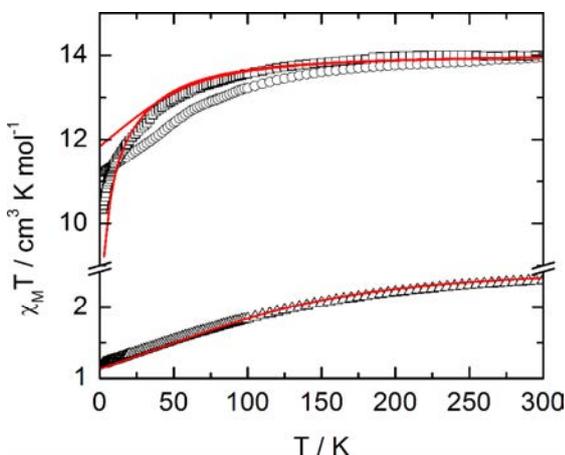


Fig. 7  $\chi_M T$  vs.  $T$  plots for compounds **1** (circles) (divided by two to fit with one  $\text{Dy}^{\text{III}}$  per chemical unit), **2** (squares) and **3** (triangles) with simulated curves from *ab-initio* calculations.

At this stage we decided to take advantage of the space group P-1 with one metallic site in general position for both **1** and **2** to perform rotating single crystal magnetometry (SI, Fig. S4-S7) and to compare the orientations of principal magnetic axes with respect to molecular geometry. The principal values of  $g$ -tensors, in the frame of the effective spin  $1/2$  model, are given in Table 5 while the orientations of the principal axis with largest  $g$  value are given on Fig. 8. The most striking difference between **1** and **2** is the axiality: **1** is more Ising than **2** which suggests that **1** should be a better SMM than **2**. Furthermore the orientation of the most magnetized axis differs significantly: it is oriented toward one oxygen atom of a pyridine-*N*-oxide moiety which is also coinciding with one of  $h\text{fac}^-$  ligand in **1** whereas in **2**, it is oriented between the two oxygen atoms of the two pyridine-*N*-oxide moieties. *Ab-initio* calculations (see computational details) confirm the large propensity of **1** to behave as a SMM. Indeed, at the SA-CASSCF/RASSI-SO level, both complexes present a predominant  $M_J = \pm 15/2$  ground state. But due to the larger energy difference between the ground state and the first excited states in **1** than in **2** ( $80 \text{ cm}^{-1}$  vs.  $15 \text{ cm}^{-1}$ ), less mixing is observed for **1** than for **2** (Table S1). This behaviour is also visible in the calculated principal values of the Zeeman tensors with  $g_x = 0.04$ ,  $g_y = 0.06$ ,  $g_z = 19.46$  for **1** whereas  $g_x = 0.77$ ,  $g_y = 3.59$ ,  $g_z = 15.63$  for **2** (Table 5). Finally, the orientation of the main magnetic anisotropy axes are well reproduced in both  $\text{Dy}^{\text{III}}$  complexes.

For compound **3**,  $\chi_M T$  varies from  $1.2 \text{ cm}^3 \text{ K}^{-1}$  at 2 K to  $2.38 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  at room temperature. At 300 K,  $\chi_M T$  is close to the expected value for the ground state multiplet  $^2\text{F}_{7/2}$  ( $2.57 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ). The orientation of the most magnetic axis determined from single crystal rotating magnetometry (SI, Fig. S8) is represented on Fig. 8. As for **1** and **2**, *ab initio* calculations were performed on the  $\text{Yb}^{\text{III}}$  compound **3**. However, as usual

for  $\text{Yb}^{\text{III}}$  complexes,<sup>11h,33</sup> dynamical correlation effects had to be taken into account by means of CASPT2 calculations (see Computational Details).  $\chi_M T$  vs.  $T$  experimental curve is well reproduced by the calculations (Fig. 7) as well as the orientation of the easy magnetic axes (Fig. 8). The ground state is well separated from the first excited state ( $234 \text{ cm}^{-1}$ ) and is mainly composed of  $M_J = \pm 5/2$  (0.50) but with non-negligible contributions from  $M_J = \pm 7/2$  (0.34) and  $M_J = \pm 5/2$  (0.10). As it could have been anticipated from dc magnetic data the dynamic susceptibility of **1** and **2** differ significantly. **2** does not show any out-of-phase component of the ac susceptibility ( $\chi_M''$ ) whatever the temperature (down to 1.8 K) and whatever the frequency of the oscillating field (between 1 and 1000 Hz) at zero external dc field. On contrary,  $\chi_M''$  is not null in zero external field for **1** at low temperature. It shows a frequency dependent signal below 7 K in the range 1-1000 Hz (Fig. 9).

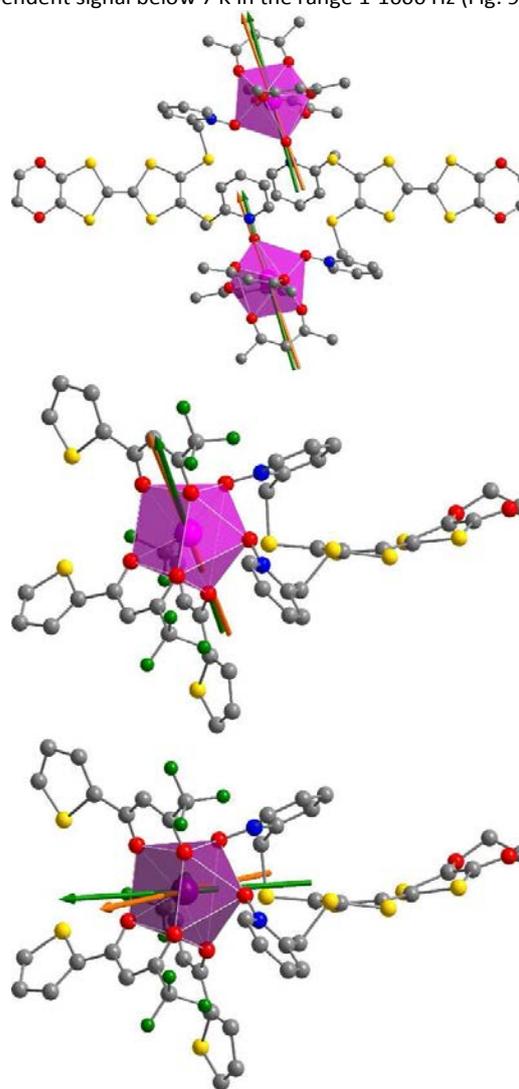


Fig. 8 Representations of the di- and mono-nuclear complexes **1** (top) and **2** (middle) with experimental (orange) and theoretical (green) orientation of the easy magnetic axes at 2 K. Orientation of the magnetic axes for compound **3** are given at the bottom.

The frequency dependences of the two components at various temperatures have been treated with an extended Debye model (see SI and Table S2) which allows plotting the thermal variations of the relaxation time  $\tau$ . It follows an Arrhenius law at high temperature modulated by a thermally independent regime at low temperature (Fig. 10). The complete set of data can be adjusted with the following equation ( $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-\Delta/T) + \tau_{TI}^{-1}$ ) with  $\tau$  the relaxation time,  $\tau_0$  the intrinsic relaxation time,  $\Delta$  the energy barrier and finally  $\tau_{TI}$  the thermally independent relaxation time. The best agreement is obtained with  $\tau_0 = 9 \pm 2 \times 10^{-6}$  s,  $\Delta = 16 \pm 0.8$  K and  $\tau_{TI} = 1.85 \pm 0.02 \times 10^{-4}$  s.

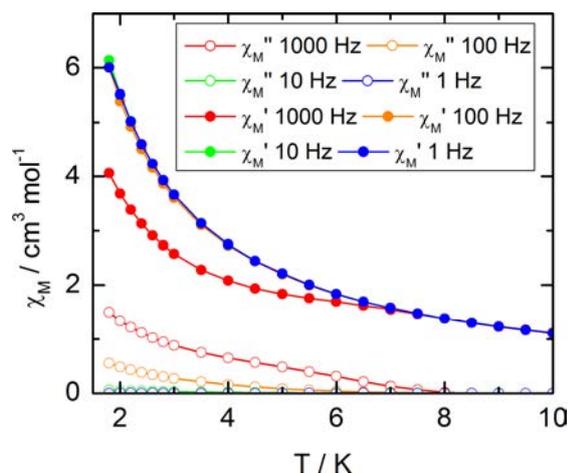


Fig. 9 Temperature variations of the ac susceptibility components,  $\chi_M'$  and  $\chi_M''$ , of compound **1** measured in zero external dc field at various frequencies. Values are given for one metallic site.

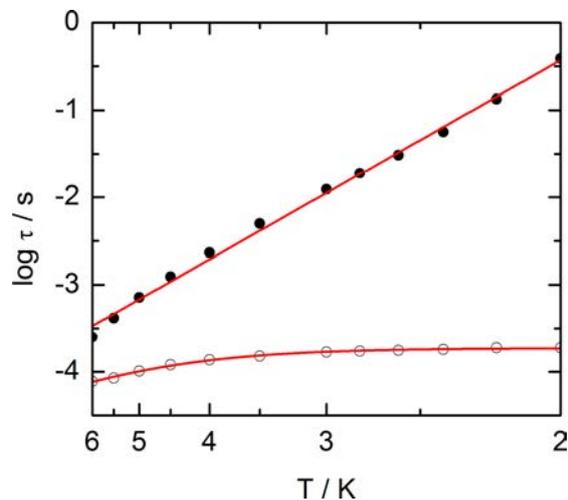


Fig. 10 Temperature variations of the relaxation time of the magnetization measured at zero external field (empty circles) and at 1 kOe (full circles) for compound **1**. Full red lines are the best fitted curves (see text).

The application of an external dc field dramatically slows the relaxation process in the thermally independent regime (Fig. S9). The application of a moderate and constant external field removes the degeneracy of the Kramer's doublet with no more direct relaxation between these two states. The most efficient

field which is the one for which the relaxation is slowest is found close to 1 kOe. Then the frequency dependences of  $\chi_M'$  and  $\chi_M''$  at various temperature but recorded at 1 kOe have been treated the extended Debye model. The relaxation time obeys now to a Arrhenius law ( $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-\Delta/T)$ ) with  $\tau_0 = 1 \pm 0.12 \times 10^{-5}$  s,  $\Delta = 21 \pm 0.3$  K. These values are of the same order of magnitude than in zero external field.

Table 5. Experimental and calculated  $g$ -tensors principal values in the frame of the effective spin  $\frac{1}{2}$  model for compounds **1-3**.

	1		2		3	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
$g_x$	1.187	0.04	7.24	0.77	5.84	5.96
$g_y$	18.47	0.06	5.04	3.59	2.00	0.73
$g_z$	3.134	19.46	15.86	15.63	1.77	0.33

The normalized Cole-Cole plots ( $\chi_M''/\chi_T$  vs.  $\chi_M'/\chi_T$ ) at selected temperatures between 1.8 and 7.0 K is depicted in Figure 11. They are flattened semicircles and the  $\alpha$  values (Table S3) indicates that a single relaxation time is mainly involved in the present relaxation process.

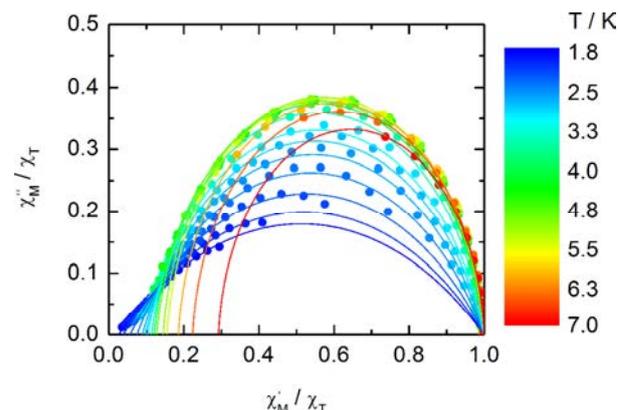


Fig. 11 Normalized Cole-Cole plots for **1** at 1 kOe between 1.8 and 7.0 K.

Compound **3** does not show any out-of-phase signal in zero external dc field whatever the temperature and the available oscillating field frequency in agreement with the calculated ground state (mainly  $M_J = \pm 5/2$ ). However, at 1 kOe a frequency dependent out-of-phase signal shows up at lower temperatures than 4 K (Fig. 12) that may be due to the presence of non negligible contribution  $M_J = \pm 7/2$  in the ground state wavefunction.

The extended Debye model (Table S4) allows to extract the temperature dependence of the relaxation which can then be treated in the frame of a thermally activated process only ( $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-\Delta/T)$ ) with  $\tau_0 = 1.9 \pm 0.2 \times 10^{-5}$  s and  $\Delta = 6 \pm 0.3$  K (Fig. 13).

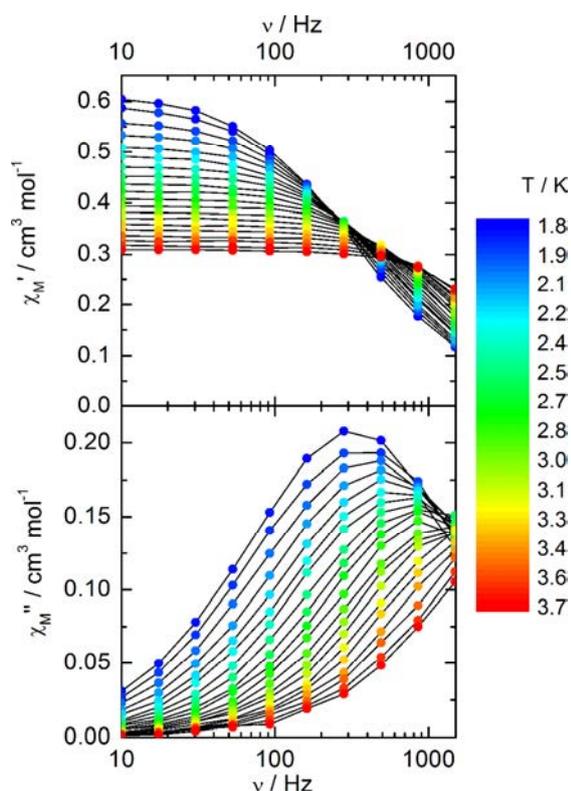


Fig. 12 Frequency variations of the ac susceptibility components,  $\chi_M'$  and  $\chi_M''$ , of compound **3** measured at 1 kOe at various temperatures.

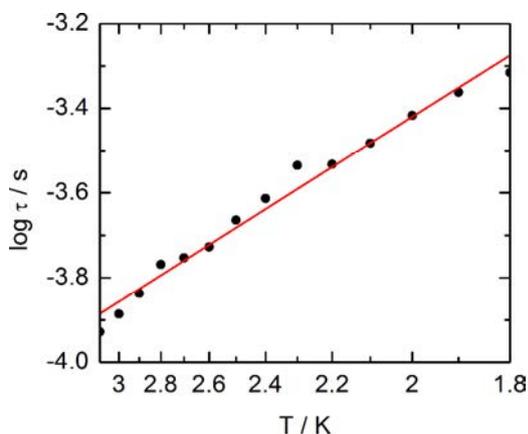


Fig. 13 Temperature variations of the relaxation time of the magnetization measured at 1 kOe for compound **3**. Full red lines is the best fitted curve (see text).

The normalized Cole-Cole plots ( $\chi_M''/\chi_T$  vs.  $\chi_M'/\chi_T$ ) at selected temperatures between 1.8 and 3.0 K are flattened semicircles due to  $\alpha$  values close to 0.05 (Fig. 14 and Table S4). This value indicates that a single relaxation time is mainly involved in the present relaxation process independently of the temperature. They almost all collapse into one semicircle which intercepts the x axis near the origin. The fast relaxing part of the magnetization is very small and is not related to the distribution of the relaxation time.

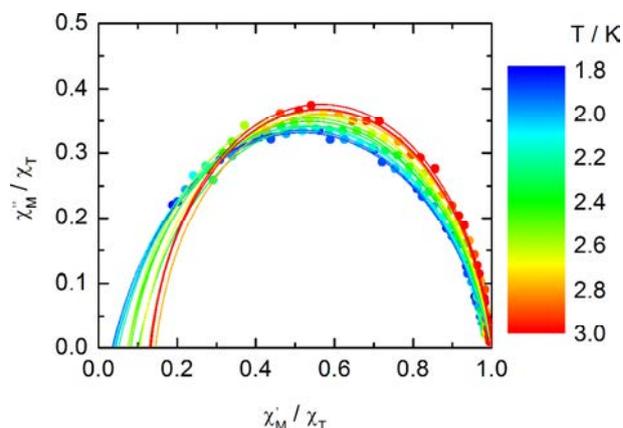
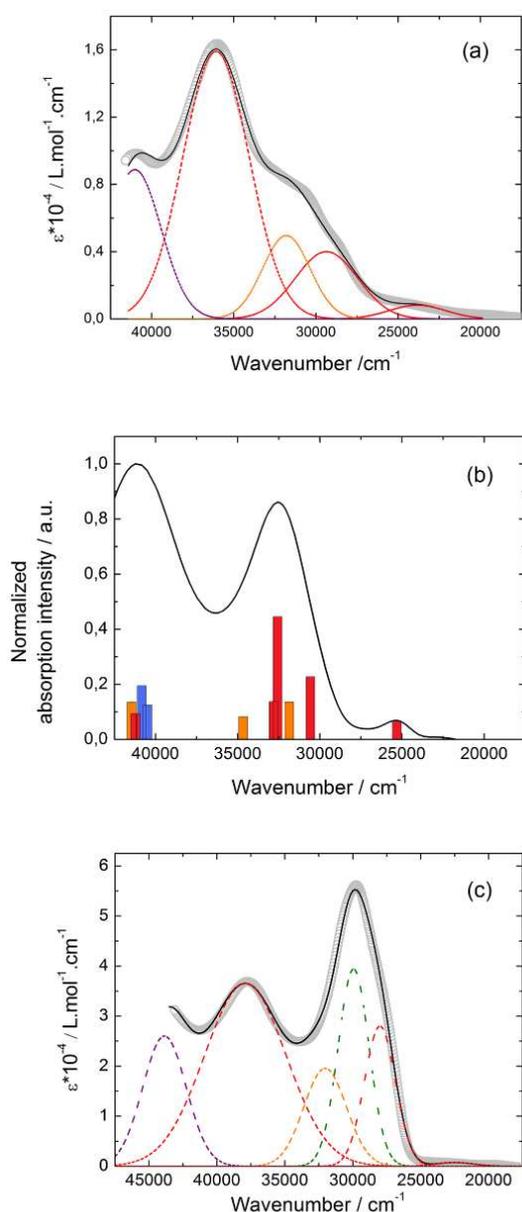


Fig. 14 Normalized Cole-Cole plots for **3** at 1 kOe between 1.8 and 3.0 K.

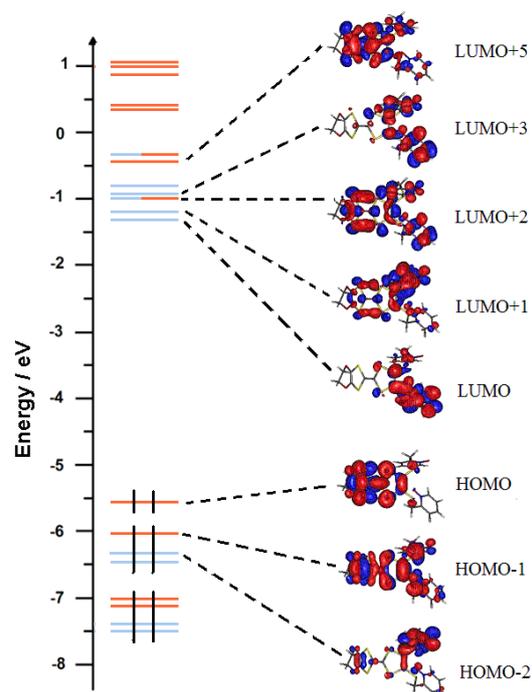
#### Photo-physical properties.

**Absorption properties.** The UV-visible absorption properties of **L** have been studied in a  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution (Fig. 15a). Rationalization by TD-DFT calculations was performed following a computational strategy already used successfully on TTF-based systems.<sup>34</sup> The molecular orbital diagram and UV-visible absorption spectra were determined for **L** (Fig. 16 and 15b, Table 6). The experimental absorption curve of **L** has been decomposed into five bands (Fig. 15a and Table 6). The calculated UV-visible absorption spectrum for **L** well reproduces the experimental curve (Fig. 15a and 15b). The lowest energy band (red Gaussian decomposition) was attributed to  $\pi$ - $\pi^*$  HOMO  $\rightarrow$  LUMO TTF to Methyl-2-Py-*N*-oxide charge transfers (ILCT) (Table 6). The absorption bands centred at  $29400\text{ cm}^{-1}$  and  $36100\text{ cm}^{-1}$  were also attributed to ILCT transitions while the intermediate absorption band was attributed to intra-TTF excitations. Finally the highest energy absorption band centred at  $41000\text{ cm}^{-1}$  (purple decomposition) was attributed to Intra-Ligand IL transitions. The replacement of the ethylenedithio fragment with an ethylenedioxy one does not induce significant changes in the absorption properties. The UV-visible absorption properties of the coordination complex **3** have been first studied in solid-state (Fig. S10) and then in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution (Fig. 15c). The absorption spectra have been decomposed into six and seven bands respectively for the solution and solid-state measurements (Table 7). The lowest-energy additional absorption band ( $15500\text{ cm}^{-1}$ ) which is observed in the solid-state spectra is due to the intermolecular CT.<sup>10c</sup> Additional intense absorption excitation have been observed around  $27000$ - $30000\text{ cm}^{-1}$  that corresponds to  $\pi$ - $\pi^*$  intra-tta<sup>-</sup> excitations.<sup>11c</sup> Complexations induce a weak red shift of the ligand-centered ILCT transition due to the moderate Lewis acid behavior of the  $\text{Ln}(\text{tta})_3$  moieties enforcing the electron withdrawing character of the 2-pyridine-*N*-oxide fragments even if the electronic communication through the methylthio arms is expected very weak. Thus, the absorption bands are red-shifted to  $1300\text{ cm}^{-1}$  in coordination complexes compared to those in **L**. Since the shift value is determined from the data in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution, this

is a first indication of the stability of the mononuclear complexes in such solvent.



**Fig. 15** (a) Experimental UV-visible absorption spectra of L in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution ( $C = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) (open gray circles). Respective Gaussian decompositions (dashed lines) and best fit (full black line) ( $R = 0.9988$ ). (b) Theoretical absorption spectra of compounds L (black line). The sticks represent the mean contributions of the absorption spectra for L. (c) Experimental UV-visible absorption spectra in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution of **3** ( $C = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) (open gray circles). Respective Gaussian decompositions (dashed lines) and best fit (full black line) ( $R = 0.9992$ ).



**Fig. 16** Molecular orbital diagram of L. The energy levels of the centred TTF and 2-methylpyridine-N-oxide orbitals are represented in orange and blue, respectively.

**Table 6.** TD-DFT calculated absorption energies and main compositions of the low-lying electronic transitions for L. In addition, the charge transfer and the pure intramolecular transitions are reported. ID, IA and H, L represent the intramolecular TTF (Donor) or intramolecular 2-pyridyl-N-oxidemethylthio (acceptor), and the HOMO, the LUMO, respectively. Therefore, ILCT for Intra-Ligand Charge Transfer. The theoretical values are evaluated at the PCM(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)-PBE0/SVP level of approximation.

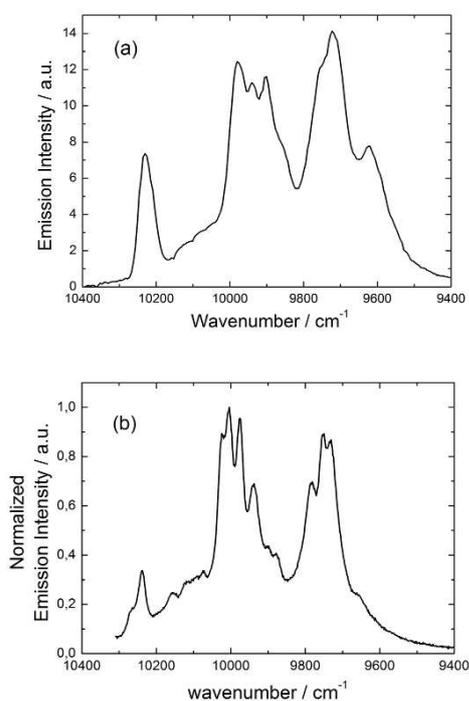
	Energy exp (cm <sup>-1</sup> )	Energy theo (cm <sup>-1</sup> )	Osc.	Type	Assignment	Transition
L	23800	25307	0.04	ILCT	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi^*_{\text{Py-N-oxide}}$	H → L (86%)
	29400	30586	0.12	ILCT	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi^*_{\text{Py-N-oxide}}$	H → L+5 (22%) H-1 → L+1/+2 (15/19%)
	31800	31852	0.07	ID	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi^*_{\text{TTF}}$	H → L+5/+6 (44/32%)
		32569	0.24			H → L+6 (25%)
	36100	+	+	ILCT	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi^*_{\text{Py-N-oxide}}$	H-1 → L (71%)
		32814	0.07			
		40484	0.07	IA	$\pi_{\text{Py-N-oxide}} \rightarrow \pi^*_{\text{Py-N-oxide}}$	H-2 → L+1/+3 (20/20%)
		40836	0.10	IA	$\pi_{\text{Py-N-oxide}} \rightarrow \pi^*_{\text{Py-N-oxide}}$	H-1 → L+6 (43%) +
		41455	0.07	ID	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi^*_{\text{TTF}}$	H- 3 → L/+2/+3/+4 (14/11/8/9/8%) H → L+11 (43%)

**Table 7.** Absorption data for ligand **L** and coordination complex **3**.

	<b>L</b> (solid-state)	<b>3</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> solution)	<b>3</b> (solid-state)	Type
Energy exp (cm <sup>-1</sup> )	15500	/	15500	Inter-LCT
	18800	22500	19800	ILCT
	23100	28000	22900	ILCT
	/	29900	26900	Itta
	27100	32000	29700	ILCT
	31500	37900	33000	ID
	39200	43900	38500	IL

**Emission properties.**

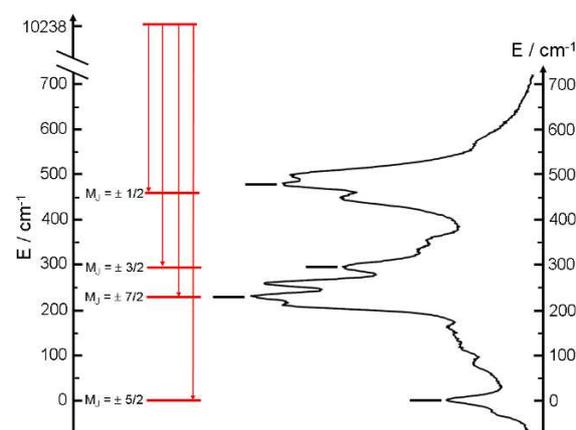
Emission properties of **3** were measured in solid state at 77 K (Fig. 17a). The characteristic luminescence profile of Yb<sup>III</sup> corresponding to <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> transition is observed upon irradiation at 22200 cm<sup>-1</sup> (450 nm).



**Fig. 17** Luminescence spectrum of **3** in the NIR range for  $\lambda_{ex} = 22220 \text{ cm}^{-1}$  (450 nm) in solid-state at 77 K (a) and luminescence spectrum obtained by direct irradiation of the f-f transitions (b).

The almost complete absence of any residual ligand-centred emission in the visible region indicates that the energy-transfer process is rather efficient. As already observed in previously published TTF-based complexes of Yb<sup>III</sup>, the antenna-effect sensitization process is favored and proceeds through energy transfer from the singlet CT state of the **L** chromophore.<sup>11c-f</sup>

Eight emission maxima and shoulders are clearly identified at the following energies: 9624 cm<sup>-1</sup>, 9722 cm<sup>-1</sup>, 9756 cm<sup>-1</sup>, 9860 cm<sup>-1</sup>, 9900 cm<sup>-1</sup>, 9940 cm<sup>-1</sup>, 9980 cm<sup>-1</sup> and 10230 cm<sup>-1</sup>. This number of contributions is higher than the degeneracy of the <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> ground state (Kramer's doublets) (maximum 4 contributions). By analogy with one of our previous work<sup>1ii</sup> and the one by Auzel et al.<sup>35</sup>, the additional emission contributions could be attributed to transitions coming from the second or/and third M<sub>J</sub> states of the <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> multiplet state. In order to discriminate between vibronic contribution and contribution of excited multiplet state to explain the origin of these additional bands, emission spectrum was recorded by direct laser excitation of the f-f bands (Fig. 17b).<sup>36</sup> The two spectra are very similar although a partial quenching of the lowest-energy contribution (9624 cm<sup>-1</sup>) by a direct f-f sensitization can be observed and this decrease may be assigned to vibronic contributions. Assuming that the additional emission bands are due to the two M<sub>J</sub> excited states of the <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> multiplet, the maximum expected transitions can be twelve. The total splitting is determined equal to 537 cm<sup>-1</sup>. The values of this splitting for an Yb<sup>III</sup> ion in a distorted and regular<sup>37</sup> D<sub>3</sub> symmetry are 455 cm<sup>-1</sup> and 372 cm<sup>-1</sup> respectively while a splitting of 528 cm<sup>-1</sup> is found for a Yb complex in a lower symmetry up to 880 nm for an organometallic derivative<sup>38</sup>. The value of 537 cm<sup>-1</sup> seems to correspond to a quite low symmetry that is in agreement with the lowest symmetry of the coordination sphere around the Yb<sup>III</sup> ions in **3** (distorted square anti-prism). In addition, emission spectroscopy provides a direct probe of the ground state multiplet splitting which can be confronted to magnetic data (Fig. 18). Thus the energy splitting of the <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> ground state multiplet extracts from the experimental luminescence (M<sub>J</sub> = ± 5/2 (0 cm<sup>-1</sup>), M<sub>J</sub> = ± 7/2 (234 cm<sup>-1</sup>), M<sub>J</sub> = ± 3/2 (300 cm<sup>-1</sup>) and M<sub>J</sub> = ± 1/2 (488 cm<sup>-1</sup>)) is in perfect agreement with the results of MS-CASPT2/RASSI-SO calculations (M<sub>J</sub> = ± 5/2 (0 cm<sup>-1</sup>), M<sub>J</sub> = ± 7/2 (234 cm<sup>-1</sup>), M<sub>J</sub> = ± 3/2 (298 cm<sup>-1</sup>) and M<sub>J</sub> = ± 1/2 (467 cm<sup>-1</sup>)).



**Fig. 18.** The solid state 77 K emission spectra are represented with an appropriate shift of the energy scale. Diagram of energy levels for compounds **3** (full black sticks) given by the main contribution of the luminescence spectra. Labels correspond to the M<sub>J</sub> values. Diagram of energy levels for compounds **3** (red sticks) obtained by MS-CASPT2/RASSI-SO calculations.

## Conclusions

Three Dy<sup>III</sup> and Yb<sup>III</sup> complexes involving the 4,5-ethylenedioxy-4',5'-bis(2-pyridyl-N-oxidemethylthio)tetrathiafulvalene Ligand (**L**) have been reported. The use of hfac<sup>-</sup> as ancillary ligands for the lanthanide precursor leads to the dinuclear complex **1** while the use of tta<sup>-</sup> one leads to the mononuclear complexes **2** and **3**. In all the compounds, the lanthanide ion is surrounded by a distorted O8 D<sub>4d</sub> symmetry environment. The electronic distribution around the Dy<sup>III</sup> ion in **1** and Yb<sup>III</sup> ion in **3** favours an Ising system and so to single-molecule magnet behaviours. The Ising character is confirmed by ab initio calculations. Both calculated and experimental anisotropy axis have been determined and are in good agreement. Interestingly compound **2** does not display out-of-phase component of the magnetic susceptibility whereas **1** does even if the nature of the neighbouring atoms and the symmetry of the coordination sphere are the same. That shows that subtle change of the ligands can induce drastic change in the magnetic behaviour. The ligand **L** guarantees an efficient sensitization of the Yb<sup>III</sup> luminescence by antenna effect and the luminescence data for **3** can be correlated to the magnetic data. **3** thus enlarges the very scarce series of redox-active luminescent SMM.

## Acknowledgements

This work was supported by the CNRS, Rennes Métropole, Université de Rennes 1, Région Bretagne, FEDER and Agence Nationale de la Recherche (N° ANR-13-BS07-0022-01).

## Notes and references

- (a) A. Dei and D. Gatteschi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 11852–11858; (b) M. N. Leuenberger and D. Loss, *Nature*, 2001, **410**, 789–793; (c) S. Hill, R. S. Edwards, N. Aliaga-Alcalde and G. Christou, *Science*, 2003, **302**, 1015–1018; (d) M. Hosseini, S. Rebic, B. M. Sparkes, J. Twamley, B. C. Buchler and P. K. Lam, *Light: Sci. Appl.*, 2012, **1**, e40.
- (a) R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **115**, 1804–1816; (b) M. Mannini, F. Pineider, P. Sainctavit, C. Danieli, E. Otero, C. Sciancalepore, A. M. Talarico, M.-A. Arrio, A. Cornia, D. Gatteschi and R. Sessoli, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 194–197; (c) M. Gu, X. Li and Y. Cao, *Light: Sci. Appl.*, 2014, **3**, e177.
- (a) N. Papasimakis, S. Thongrattanasiri, N. I. Zheludev and F. J. Garcia de Abajo, *Light: Sci. Appl.*, 2013, **2**, e78; (b) S. Sanvito, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3336–3355; (c) L. Bogani and W. Wernsdorfer, *Nat. Mater.*, 2008, **7**, 179–186.
- S.-Y. Lin, C. Wang, L. Zhao, J. Wua and J. Tang, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 223.
- J. Long, J. Rouquette, J.-M. Thibaud, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, B. Donnadieu, V. Vieru, L. F. Chibotaru, L. Konczewicz, J. Haines, Yannick Guari, and Joulia Larionova *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, DOI : 10.1002/anie.201410523.
- X.-L. Li, C.-L. Chen, H.-P. Xiao, A.-L. Wang, C.-M. Liu, X. Zheng, L.-J. Gao, X.-G. Yanga and S.-M. Fang, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 15317–15325.
- (a) J. C. G. Bünzli, and C. Piguet, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 1897; (b) R. Sessoli and A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 2328–2341; (c) J. Luzon and R. Sessoli, *Dalton Trans.* 2012, **41**, 13556–13567; (d) T. Tang, I. Hewitt, N. T. Madhu, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, C. Benelli, R. Sessoli and A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 1729–1733.
- (a) J.-C. G. Bünzli, *Acc. Chem. Res.* 2006, **39**, 53–61; (b) S. V. Eliseeva and J.-C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 189–227; (c) S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli in Chap 1 Springer series on fluorescence, Vol. 7, Lanthanide spectroscopy, Materials, and Bio-applications, ed.P; Hännen and H. Härmä, Springer Verlag, Berlin, Vol. 7, 2010. (d) Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials Ed. By A. De Bettencourt-Diaz, Wiley 2014.
- (a) H. Tanaka, H. Kobayashi, A. Kobayashi and P. Cassoux, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 1685–1689; (b) S. Uji, H. Shinagawa, T. Terashima, C. Terakura, T. Yakabe, Y. Terai, M. Tokumoto, A. Kobayashi, H. Tanaka and H. Kobayashi, *Nature*, 2001, **410**, 908–910; (c) A. Kobayashi, E. Fujiwara and H. Kobayashi, *Chem. Rev.* 2004, **104**, 5243–5264; (d) T. Enoki and A. Miyasaka, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 5449–5478; (e) E. Coronado and P. Day, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 5419–5448; (f) L. Ouahab and T. Enoki, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, 933–941; (g) H. Fujiwara, K. Wada, T. Hiraoka, T. Hayashi, T. Sugimoto, H. Nakazumi, K. Yokogawa, M. Teramura, S. Yasuzuka, K. Murata and T. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 14166–14167; (h) R. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2000, **73**, 515–534; (i) D. Lorcy, N. Bellec, M. Fourmigué and N. Avarvari, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 1398–1438 and references therein; (j) F. Pointillart, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 1949–1960 and references therein.
- (a) S. Faulkner, B. P. Burton-Pye, T. Khan, L. R. Martin, S. D. Wray and P. J. Skabara, *Chem. Commun.*, 2002, **16**, 1668–1669; (b) S. J. A. Pope, B. P. Burton-Pye, R. Berridge, T. Khan, P. Skabara and S. Faulkner, *Dalton Trans.*, 2006, 2907–2912; (c) F. Pointillart, T. Cauchy, O. Maury, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador and L. Ouahab, *Chem.-Eur. J.*, 2010, **16**, 11926–11941; (d) F. Pointillart, A. Bourdolle, T. Cauchy, O. Maury, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, and L. Ouahab, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 978–984; (e) A. D'Aléo, F. Pointillart, L. Ouahab, C. Andraud, O. Maury, *Coord. Chem. Rev.* 2012, **256**, 1604–1620; (f) F. Pointillart, B. Le Guennic, S. Golhen, O. Cador, O. Maury and L. Ouahab, *Inorg. Chem.* 2013, **52**, 1610–1620; (g) M. Feng, F. Pointillart, B. Le Guennic, B. Lefeuvre, S. Golhen, O. Cador, O. Maury and L. Ouahab, *Chem. Asian. J.* 2014, **9**, 2814–2825. (h) F. Pointillart, B. Le Guennic, T. Cauchy, S. Golhen, O. Cador, O. Maury and L. Ouahab, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 5978–5990.
- (a) G. Cucinotta, M. Perfetti, J. Luzon, M. Etienne, P. E. Car, A. Caneschi, G. Calvez, K. Bernot and R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, **51**, 1606–1610; (b) M.-E. Boulon, G. Cucinotta, J. Luzon, C. Degl'Innocenti, M. Perfetti, K. Bernot, G. Calvez, A. Caneschi and R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 350–354; (c) F. Pointillart, B. Le Guennic, S. Golhen, O. Cador, O. Maury, L. Ouahab, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 615–617; (d) J. Long, R. Vallat, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, F. A. A. Paz, Y. Guari and J. Larionova, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9974–9976; (e) K. Yamashita, R. Miyazaki, Y. Kataoka, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, M. Nakano, T. Yamamura and T. Kajiwara, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 1987–1990; (f) K. Ehama, Y. Ohmichi, S. Sakamoto, T. Fujinami, N. Matsumoto, N. Mochida, T. Ishida, Y. Sunatsuki, M. Tsuchimoto and N. Re, *Inorg. Chem.* 2013, **52**, 12828–12841; (g) M. Ren, S.-S. Bao, R. A. S. Ferreira, L.-M. Zheng and L. D. Carlos, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 7621–7624; (h) G. Cosquer, F. Pointillart, J. Jung, B. Le Guennic, S. Golhen, O. Cador, Y. Guyot, A. Brenier, O. Maury and L. Ouahab, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014, 69–82; (i) X. Yi, K. Bernot, V. Le Corre, G. Calvez, F. Pointillart, O. Cador, B. Le Guennic, J. Jung, O. Maury, V. Placide, Y. Guyot, T. Roisnel, C.

- Daigebonne and O. Guillou, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 1569–1576.
- 12 (a) J. J. Baldovi, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, Y. Duan, A. Gaita-Arino and C. Gimenez-Saiz, *Inorg. Chem.* 2014, **53**, 9976–9980; (b) J. J. Baldovi, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado and A. Gaita-Arino, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 11323–11327; (c) N. F. Chilton, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny and A. Soncini, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 2551–2558; (d) C. Y. Chow, H. Bolvin, V. E. Campbell, R. Guillot, J. F. Kampf, W. Werndorfer, F. V. Gendron, J. Autschbach, V. L. Pecoraro, T. Mallah, *Chem. Sci.* **2015**, DOI: 10.1039/C5SC01029B; (e) L. Ungur, S.-Y. Lin, J. Tang, L. F. Chibotaru, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 6894–6905; (f) Y.-N. Guo, G.-F. Xu, W. Wernsdorfer, L. Ungur, Y. Guo, J. Tang, H.-J. Zhang, L. F. Chibotaru, A. K. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 11948–11951.
- 13 M. F. Richardson, W. F. Wagner, D. E. Sands, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, **30**, 1275–1289.
- 14 A. I. Vooshin, N. M. Shavaleev, V. P. Kazakov, *J. Luminescence*, 2000, **91**, 49–58.
- 15 (a) N. Sevenstrup, K. M. Rasmussen, T. K. Hansen and J. Becher, *Synthesis*, 1994, **8**, 809; (b) M. Xu, Y. Ji, J. L. Zuo and X. Z. You, *J. Heterocycl. Chem.*, 2005, **42**, 847; (c) L. Binet, J. M. Fabre, C. Montginoul, K. B. Simonsen and J. Becher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1996, **8**, 783.
- 16 M. Polasek, M. Sedinova, J. Kotecký, L. V. Elst, R. N. Müller, P. Hermann and I. Lukes, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 455.
- 17 SHELX97 – Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). Sheldrick, G. M. Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, 1998. SIR97 – A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori and R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, 1999, **32**, 115–119.
- 18 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, Jr. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, Gaussian 09 Revision A.02, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**.
- 19 (a) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868; (b) C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6158–6170.
- 20 F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297–3305.
- 21 J. Tomasi, B. Mennucci and R. Cammi, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 2999–3093.
- 22 (a) M. Cossi and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 4708–4717; (b) R. Improta, V. Barone, G. Scalmani and M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 054103–054109.
- 23 A.-R. Allouche, *J. Comput. Chem.*, 2011, **32**, 174–182.
- 24 F. Aquilante, L. De Vico, N. Ferré, G. Ghigo, P. A. Malmqvist, P. Neogrady, T. Boudo Pedersen, M. Pitonak, M. Reiher, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés, M. Urban, V. Veryazov and R. Lindh, *J. Comput. Chem.*, 2010, **31**, 224–247.
- 25 B. O. Roos, P. R. Taylor and P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.*, 1980, **48**, 157–288.
- 26 (a) P. A. Malmqvist, B. O. Roos, B. Schimmelpfennig, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **357**, 230–240; (b) P. A. Malmqvist, B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **155**, 189–194.
- 27 (a) L. F. Chibotaru and L. Ungur, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 064112–064122; (b) L. F. Chibotaru, L. Ungur and A. Soncini, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 4126–4129.
- 28 F. Aquilante, P.-A. Malmqvist, T.-B. Pedersen, A. Ghosh and B. O. Roos, *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, **4**, 694–702.
- 29 (a) B. O. Roos, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, V. Veryazov and P.-O. Widmark, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 2851–2858; (b) B. O. Roos, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, V. Veryazov and P.-O. Widmark, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 6576–6586; (c) B. O. Roos, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, V. Veryazov, P.-O. Widmark and A. C. Borin, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 11431–11435.
- 30 M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany and S. Alvarez, S. SHAPE (version 2.1), Barcelona, 2013.
- 31 F. Habib, P.-H. Lin, J. Long, I. Korobkov, W. Werndorfer and M. Murugesu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 8830.
- 32 G. Cosquer, F. Pointillart, S. Golhen, O. Cadore and L. Ouahab, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 7895–7903.
- 33 (a) J. Jung, T. da Cunha, B. Le Guennic, F. Pointillart, L. M. Pereira, J. Luzon, S. Golhen, O. Cadore, O. Maury and L. Ouahab, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 3888–3894; (b) F. Pointillart, J. Jung, R. Berraud-Pache, B. Le Guennic, V. Dorcet, S. Golhen, O. Cadore, O. Maury, Y. Guyot, S. Decurtins, S.-X. Liu and L. Ouahab, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 5384–5397.
- 34 G. Cosquer, F. Pointillart, B. Le Guennic, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cadore and L. Ouahab, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 8488–8501.
- 35 P. Goldner, F. Pell, D. Meichenin and F. Auzel, *J. Lumin.*, 1997, **71**, 137–150.
- 36 G. Zucchi, R. Scopelliti, P.-A. Pittet, J. C. G. Bünzli and R. D. Rogers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 931–938.
- 37 F. R. Gonçalves Silva, O. L. Malta, C. Reinhard, H. U. Güdel, C. Piguet, J. Moser and J.-C. G. Bünzli, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 1670–1677.
- 38 G. Lapadula, A. Bourdolle, F. Allouche, M. Conley, I. del Rosa, L. Maron, W. W. Lukens, Y. Guyot, C. Andraud, S. Brasselet, C. Copéret, O. Maury and R. A. Andersen, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 1062–1073.

