



Étude théorique de l'anisotropie magnétique dans des complexes de métaux de transition : application à des complexes mono- et binucléaires de Ni(II) et Co(II)

Benjamin Cahier

► To cite this version:

Benjamin Cahier. Étude théorique de l'anisotropie magnétique dans des complexes de métaux de transition : application à des complexes mono- et binucléaires de Ni(II) et Co(II). Chimie de coordination. Université Paris Saclay (COMUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLS070 . tel-01963458

HAL Id: tel-01963458

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01963458>

Submitted on 21 Dec 2018

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.

Etude théorique de l'anisotropie magnétique dans
des complexes de métaux de transition :
application à des complexes mono- et
binucléaires de Ni(II) et Co(II)

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
Préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°571
Sciences chimiques : Molécules, Matériaux,
Instrumentations et Biosystèmes

Spécialité de doctorat: CHIMIE

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 27 mars 2018, par

Benjamin CAHIER

Composition du Jury :

M. David LAUVERGNAT Directeur de Recherche, Université Paris-Sud	Président du jury
M. Boris LE GUENNIC Directeur de recherche, Université Rennes 1	Rapporteur
Mme Valérie VALLET Directrice de recherche, Université Lille 1	Rapporteur
M. Andrea CORNIA Professeur associé, Université de Modène	Examineur
M. Talal MALLAH Professeur, Université Paris-Sud	Co-Directeur de thèse
Mme Nathalie GUIHERY Professeur, Université Toulouse 3 Paul Sabatier	Co-Directrice de thèse
M. Jean-Jacques GIRERD Professeur émérite, Université Paris-Sud	Invité

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire de Chimie Inorganique (LCI) de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO), en étroite collaboration avec le Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (LCPQ) de l'université Paul Sabatier à Toulouse.

Je tiens à remercier Valérie Vallet et Boris Le Guennic d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse ainsi que Andrea Cornia et David Lauvergnat d'avoir accepté de faire partie de mon jury. Je les remercie d'avoir évalué mon travail et pour la discussion intéressante qui a suivi ma soutenance.

Je remercie chaleureusement Talal Mallah et Nathalie Guihéry qui m'ont encadré durant ma thèse. Je suis très reconnaissant de toute l'aide qu'ils ont pu m'apporter au cours de ma thèse. Je les remercie pour leur disponibilité et la confiance qu'ils m'ont accordée. J'ai toujours pu compter sur leur soutien sur le plan scientifique, mais aussi lors des moments difficiles. Je suis heureux d'avoir pu travailler avec eux et j'espère que l'occasion se représentera.

J'ai également eu la chance de travailler avec Jean-Jacques Girerd pendant les deux dernières années de ma thèse. J'ai beaucoup apprécié toutes les discussions passionnantes que j'ai pu avoir avec lui, que ça soit sur des questions scientifiques ou non. J'ai appris énormément à ses côtés et j'admire son entrain pour toutes sortes de réflexion scientifique.

Je tiens à remercier l'équipe SEM du LCPQ et notamment Nicolas Suaud et Hélène Bolvin pour toute l'aide qu'ils ont pu m'apporter, que ça soit pendant mon stage de Master ou au cours de ma thèse. Leurs conseils sur les aspects techniques et scientifiques des calculs ab initio m'ont été précieux et je n'aurai pu mener à bien ce projet sans eux. Je remercie également Nadia Ben Amor pour son aide avec CASDL.

Le travail que j'ai fait au cours de ma thèse n'aurait pas été possible sans les chimistes qui ont fait un travail remarquable pour la synthèse et la caractérisation de nouvelles molécules. Je pense en particulier à Feng Shao, Fatima El Kathib et Mauricio Lopez-Jorda qui ont réussi à synthétiser, cristalliser et étudier un nombre impressionnant de molécules, à tel point qu'il m'était parfois difficile de suivre la cadence. Je remercie également Eric Rivière pour les caractérisations magnétiques ainsi que Régis Guillot pour la détermination des structures cristallographiques, indispensables pour toute étude théorique. Des collaborations fructueuses avec Anne-Laure Barra (Grenoble) ainsi qu'avec Roberta Sessoli et Mauro Perfetti (Florence)

ont permis d'obtenir des informations très intéressante par spectroscopie RPE ou magnétométrie torque et je les remercie.

J'aimerais également remercier les personnes avec qui j'ai eu la chance de pouvoir enseigner au cours de ma thèse. Ally Aukauloo, Anne Léaustic et Frédéric Banse avec qui j'ai encadré les TDs de M1, Michèle Desouter pour m'avoir confié les TDs de mécanique quantique en L3, et enfin Laure Catala, Salomé Forel et Katell Sénéchal-David avec qui j'ai partagé la joie des TDs en L1 et L2. J'ai également encadré des TP en L3 avec Anne Léaustic et Giulia Fornasieri ce qui me permet d'affirmer mon statut d'expérimentateur. J'ai beaucoup apprécié enseigner au cours de ma thèse et c'est en grande partie grâce à eux.

Un grand merci également à tous ceux qui ont rendu l'atmosphère du LCI si agréable. Merci aux permanents et en particulier à Talal, Jean-Jacques, Laure, Fred, Christian, Zak, Jean-Noël, Eric, Anne et Marie-Laure pour leur aide et à tous les thésards et post-doc que j'ai côtoyé pendant toutes ces années : Robinson, Salomé, Alice, Clémence, Marie, Fatima, Feng, Linh, Antoine, Khaled, Tam, Axel, Lucille, Asma, Laura, Olga, Gaby, Jérôme, Baptiste. J'espère n'oublier personne.

Bien évidemment cette thèse n'aurait pas été possible sans le soutien de ma famille et de mes amis qui m'ont accompagné, aidé, soutenu et encouragé tout au long de mes études. Je les remercie chaleureusement.

Table des matières

I	Introduction.....	6
II	Théories et méthodes.....	20
II.1	Hamiltoniens de spin anisotropes	21
II.1.1	Hamiltoniens modèles et hamiltoniens de spins	21
II.1.2	Hamiltoniens modèles : résumé.....	25
II.2	Origine physique de l'anisotropie magnétique	26
II.3	Calculs <i>ab initio</i>	27
II.3.1	Structure électronique	29
II.3.2	Couplage spin-orbite	35
II.3.3	Extraction des résultats et hamiltoniens effectifs.....	36
II.4	Rationalisation	40
II.4.1	Structure électronique / champ de ligands.....	42
II.4.2	Couplage Spin-Orbite.....	46
II.5	Les complexes $[\text{Ni}(\text{TMC})\text{N}_3]^+$ et $[\text{Co}(\text{TMC})\text{N}_3]^+$	49
II.5.1	Les différentes orientations des axes magnétiques	49
II.5.2	Le complexe $[\text{Ni}(\text{TMC})\text{N}_3]^+$	53
II.5.3	Le complexe $[\text{Co}(\text{TMC})\text{N}_3]^+$	57
II.6	Conclusion	60
II.7	Références.....	61
III	L'anisotropie magnétique dans des complexes mononucléaires : application aux complexes de Co^{II} pentacoordonnés	64
III.1	Problématique	65
III.2	Influence de la symétrie moléculaire	66
III.2.1	Symétrie et couplage spin-orbite	71
III.2.2	Analyse orbitale	75
III.3	Conséquence de la nature quasi-atomique du métal au sein d'un complexe.....	77

III.4	Règles de sélection : résumé.....	83
III.5	Illustration : le complexe $[\text{Co}(\text{DABCO})\text{Cl}_3]^-$	85
III.6	Conclusion	87
III.7	Références.....	88
IV	Influence de la nature des ligands sur l'anisotropie magnétique	92
IV.1	Influence du ligand axial	94
IV.2	Influence des ligands équatoriaux.....	101
IV.2.1	Les composés $[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{iPr}})\text{X}](\text{BPh}_4)$	103
IV.2.2	Les composés $[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{tBu}})\text{X}](\text{ClO}_4)$	104
IV.3	Vers un contrôle de l'anisotropie locale par un champ électrique.....	108
IV.3.1	Ordres de grandeurs	109
IV.3.2	Ionisation	110
IV.3.3	Effet du champ électrique seul.....	111
IV.3.4	Effet du champ électrique sur la structure.....	114
IV.4	Le complexe $[\text{Co}(\text{cage})\text{N}_3]^{4+}$: influence de la seconde sphère de coordination.....	118
IV.5	Conclusion	122
IV.6	Annexe : liste des complexes étudiés	124
IV.7	Références.....	126
V	Composés Binucléaires.....	130
V.1	Le complexe $[\text{Co}_2(\text{cage})\text{N}_3]^{3+}$	131
V.1.1	Etude de l'interaction d'échange par DFT	133
V.2	Le complexe $[\text{Ni}_2(\text{cage})\text{Im}]^{3+}$	136
V.2.1	Etude de l'interaction d'échange	137
V.2.2	Etude de l'anisotropie locale	138
V.3	Le complexe $[\text{Ni}_4(\text{cage})(\text{NO}_3)_3(\text{OH}_2)_2]^{5+}$	141
V.3.1	Etude de l'interaction d'échange	141
V.3.2	Etude de l'anisotropie locale	144

V.4	Conclusion	147
V.5	Références.....	149
VI	Conclusion générale	152

Chapitre I

Introduction

I Introduction

L'anisotropie magnétique est une propriété physique qui peut apparaître dans divers systèmes moléculaires et étendus à base de métaux de transition ou de terres rares. Dans les systèmes étendus qui présentent un ordre magnétique (ferro- ou ferrimagnétique), elle est responsable de la présence d'un cycle d'hystérèse magnétique conférant au système une bistabilité magnétique et la possibilité de stockage de l'information. Nous nous intéressons ici aux systèmes moléculaires et particulièrement aux complexes des métaux de transition. Dans le cas des complexes mono- et polynucléaires qui possèdent un état fondamental de spin S différent de zéro, la présence d'une anisotropie magnétique *axiale* conduit à une levée de la dégénérescence des sous-niveaux M_S (levée de dégénérescence en champ nul ou *Zero-Field Splitting* (ZFS) en anglais). Cette levée de dégénérescence peut conduire à deux situations différentes : (i) le sous-niveau $M_S = 0$ (ou $\pm 1/2$ s'il s'agit d'un spin demi-entier) est l'état fondamental, ce qui correspond à un plan de facile aimantation où le moment magnétique est libre de tourner dans un plan ou (ii) le sous-niveau $M_S = \pm S$ est l'état fondamental conduisant à un axe de facile aimantation où le moment magnétique est bloqué selon un axe. Dans le dernier cas, il existe une barrière entre les deux directions de l'aimantation $M_S = +S$ et $-S$ qui est égale à $|D|S^2$ (cas d'un spin entier) avec D le paramètre de levée de dégénérescence en champ nul de l'hamiltonien de spin $\hat{H}_{spin} = D(\hat{S}_z^2 - \frac{S(S+1)}{3})$ où $\hat{S}_z$ est un opérateur et S un scalaire. A cause de la forme de l'hamiltonien, D est négatif dans le cas d'un axe de facile aimantation et positif dans l'autre cas. On comprend bien que si la barrière $|D|S^2$ est élevée par rapport kT , l'aimantation du composé puisse se bloquer dans un des puits conduisant à une relaxation lente de l'aimantation, en l'absence d'autres phénomènes de relaxation : c'est ce qu'on appelle une molécule aimant (*Single Molecule Magnet* (SMM) en anglais). Il est possible que l'anisotropie ne soit pas strictement axiale, mais qu'il y ait une anisotropie dans le plan. Dans ce cas, il faut ajouter un autre terme dans l'hamiltonien de spin $\hat{H}_{spin} = E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$ qui traduit la rhombicité de l'anisotropie magnétique. D'autres termes d'ordre plus élevé peuvent aussi être présents dès lors que le spin est supérieur à $3/2$. Ces termes sont décrits à l'aide d'opérateurs de Stevens dont l'expression sera développée dans la section II.1.1. Au niveau microscopique, l'anisotropie magnétique est la résultante d'effets relativistes (essentiellement le couplage spin-orbite mais également le couplage spin-spin) et d'une symétrie spatiale suffisamment basse (inférieure à une symétrie cubique) dans laquelle les axes x , y et z ne sont pas équivalents. La présence de termes d'anisotropie rhombique ou d'ordre supérieur peut conduire à un mélange des fonctions

d'onde des niveaux $M_S = \pm S$ et donc à une possibilité de passage entre les deux états à travers la barrière d'anisotropie axiale : c'est que l'on appelle l'effet tunnel de l'aimantation qui conduit à une relaxation plus rapide de l'aimantation que dans le cas strictement axial.

Les paramètres de l'hamiltonien de spin sont, en général, déterminés par la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) qui peut être réalisée à hautes fréquences et champs magnétiques élevés (*High-Frequency High-Field EPR*) et par magnétométrie, en utilisant un SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). D'autres techniques comme la spectroscopie Terahertz et la diffusion inélastique des neutrons (INS) permettent aussi de connaître le spectre des états de spin et donc d'accéder aux paramètres D et E et à ceux d'ordre supérieur.

Historiquement, le premier molécule aimant à avoir été caractérisé est le complexe $[\text{Mn}_{12}(\text{O})_{12}(\text{Ac})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (généralement appelé Mn_{12} dans la littérature).¹⁻³ Dans ce complexe représenté dans la Figure 1.1, les 4 ions manganèse centraux sont au degré d'oxydation +IV (d^3 , $S = 3/2$) tandis que les 8 ions manganèse extérieurs sont au degré d'oxydation +III (d^4 , $S = 2$). Au sein de cette molécule, les interactions les plus fortes sont entre les ions $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Mn}^{\text{IV}}$ et sont de nature antiferromagnétique, conduisant à un état fondamental de spin $S = 10$. La symétrie axiale de la molécule (axe principal S_4) conduit à la présence d'une anisotropie magnétique axiale de l'état $S = 10$ et donc à une barrière d'énergie entre les niveaux -10 et $+10$ estimée à 42 cm^{-1} .⁴ Il est important de noter qu'une famille de ces composés existe avec des barrières légèrement différentes et dans certains cas avec une faible barrière à cause de l'absence d'un strict axe de symétrie de la molécule.⁵⁻⁷

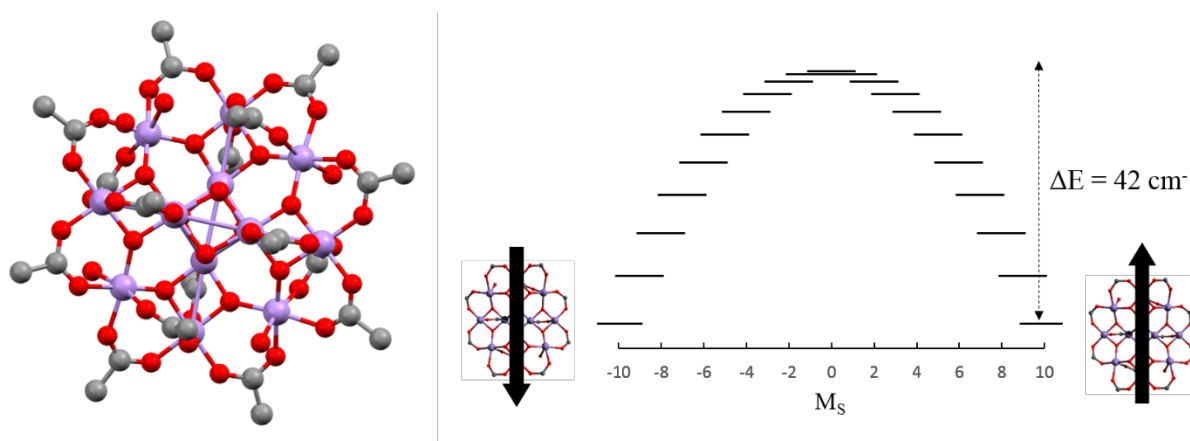


Figure 1.1 : (gauche) structure cristallographique du complexe Mn_{12} ; (droite) représentation schématique du ZFS formé par les 21 états M_S issus de l'état électronique fondamental possédant un spin $S = 10$.

Pour ce complexe, le blocage de l'aimantation se traduit par l'apparition d'un cycle d'hystérèse dans les courbes d'aimantation en fonction du champ à basse température.^{1,3} Le ZFS est généralement décrit à l'aide de l'hamiltonien de spin avec $D = -0,42 \text{ cm}^{-1}$.

Ce type de molécules se comporte donc comme des aimants à très basse température, et ont notamment permis d'étudier de façon intensive l'effet tunnel quantique à une échelle mésoscopique ou nanoscopique.^{8,9,10} Un des grands enjeux actuels, qui permettrait d'envisager des applications technologiques viables, serait d'augmenter la température de blocage de ces aimants, et donc de favoriser l'anisotropie axiale tout en inhibant les autres mécanismes de relaxation de l'aimantation, et ainsi d'augmenter les barrières d'anisotropie. Pour construire de façon rationnelle un système idéal, le chimiste doit mieux comprendre le lien entre structure et propriétés.

Afin d'augmenter l'anisotropie magnétique de ces molécules, une première stratégie consisterait à augmenter le spin total. La seule solution est donc d'augmenter la nucléarité des agrégats de complexes de métaux de transition, en espérant avoir un état fondamental de spin très élevé. Cependant il peut être montré que le paramètre d'anisotropie axiale d'une molécule polynucléaire est inversement proportionnel au spin total de la molécule. Pour un système de spins identiques S_i en interaction ferromagnétique, le paramètre d'anisotropie de l'état fondamental S est donné par :¹¹

$$D = \frac{2S_i + 1}{2S + 1} D_i \quad (1.1)$$

avec D_i le paramètre d'anisotropie axiale de chaque ion. L'augmentation du spin total de la molécule par le couplage de différents centres magnétiques ne semble donc pas la solution la plus adaptée pour augmenter l'anisotropie magnétique. Il peut également être montré par un raisonnement uniquement basé sur la théorie des perturbations que D est inversement proportionnel à S^2 quelle que soit la nature (mono- ou polynucléaire) du système étudié.¹² De nombreux travaux expérimentaux ont permis la synthèse et la caractérisation d'un grand nombre de composés polynucléaires.^{1,4,13-15}

L'augmentation du nombre de centres magnétiques ne conduisant pas nécessairement à une plus grande anisotropie, une autre stratégie consiste à accroître les anisotropies locales D_i de chaque ion tout en contrôlant les effets d'interférences possibles entre ces ions dans le complexe polynucléaire obtenu.¹⁶ Le ZFS d'un composé mononucléaire de métal 3d est cependant limité. En effet, dans les conditions les plus favorables, la levée de dégénérescence

d'un état électronique sous l'effet du couplage spin-orbite sera de l'ordre de grandeur de la constante de couplage spin-orbite du métal considéré (environ $500\text{ cm}^{-1} = 720\text{ K}$). Cette situation se produit lorsque l'état électronique fondamental est orbitalement dégénéré et de nombreux complexes de ce type ont été synthétisés et leurs propriétés magnétiques étudiées.¹⁷⁻²¹ Malheureusement, dans une telle situation les complexes de métaux de transition ne sont pas stables et subissent une distorsion Jahn-Teller, abaissant la symétrie ce qui conduit généralement à une diminution de l'anisotropie.

Une stratégie alternative consiste à utiliser des lanthanides à la place des métaux de transition. Pour ces systèmes, le ZFS se définit comme la levée de dégénérescence du multiplet atomique $^{2S+1}L_J$ fondamental à cause du champ cristallin. Il n'existe *a priori* pas de limite maximale pour l'intensité du champ de ligand, cependant il est toujours considéré comme faible. Pour le complexe $[\text{Tb}(\text{Pc})_2]^-$ (le premier complexe de lanthanide reporté comme molécule aimant où Pc représente le ligand phtalocyanine),^{22,23} la barrière de renversement de l'aimantation mesurée est de 260 cm^{-1} et est corrélée à la différence d'énergie entre le niveau $M_J = \pm 6$ fondamental et le niveau excité $M_J = \pm 5$ estimé à 400 cm^{-1} .²⁴ L'ensemble des 13 états issus du multiplet 7F_6 sont dans une gamme d'énergie d'environ 1000 cm^{-1} .²⁵ Il est, néanmoins, important de noter que malgré les valeurs théoriques et expérimentales de la barrière de réorientation de l'aimantation dans ce composé et dans les autres composés de la même famille contenant d'autres lanthanides (Dy(III), Ho(III), etc...), le cycle d'hystérèse ne s'ouvre qu'à des températures inférieures au Kelvin, montrant que l'effet tunnel domine la relaxation de l'aimantation. C'est le cas dans presque tous les composés à base de Dy(III) possédant une barrière relativement importante, sauf dans un cas récemment publié.²⁶ Les barrières de renversement de l'aimantation mesurées dépendent de la dynamique du spin au sein de la molécule. En effet, pour une anisotropie strictement axiale, un ZFS de quelques centaines de cm^{-1} devrait permettre un blocage de l'aimantation même à température ambiante. Ce n'est pas le cas, expérimentalement, car différents processus de relaxation de l'aimantation sont actifs, en plus du processus thermiquement activé (Orbach). Le retour à l'équilibre thermodynamique peut être causé par toutes les interactions entre les spins et leurs environnements. La vitesse de relaxation de l'aimantation peut dépendre du couplage entre le spin de la molécule et les phonons du cristal moléculaire auquel elle appartient ou des vibrations moléculaires. L'absorption ou l'émission d'un phonon par une molécule-aimant peut-être directe et conduire à une transition telle que $\Delta M_S = \pm 1$. Les interactions impliquant plusieurs phonons et le passage par des états intermédiaires (réels ou virtuels) sont également importants et ne peuvent pas être

négligés.²⁷ L'ensemble de ces interactions dont l'intensité par rapport à la température est connue permettent généralement une bonne explication des phénomènes de relaxation. Il a également été montré que le couplage hyperfin joue un rôle important dans les processus de relaxation.^{28,29} Cet effet peut être réduit en utilisant des isotopes ne possédant pas de spin nucléaire. Les derniers travaux sur des complexes de Dy(III) supposent que les modes de vibration moléculaire contribuent de manière dominante au processus de relaxation et que des molécules rigides possédant une grande barrière d'anisotropie auraient un cycle d'hystérèse ouvert à haute température.²⁶

L'augmentation de la barrière de renversement de l'aimantation dans les molécules aimants reste une problématique fondamentale dans le domaine du magnétisme moléculaire. Une justification souvent apportée est qu'il serait potentiellement possible de stocker un bit d'information binaire sur une seule molécule, permettant d'augmenter drastiquement la densité de stockage des disques durs. Cependant cette application reste très hypothétique pour plusieurs raisons (i) une application commerciale nécessiterait une grande fiabilité mais les températures de blocage de l'aimantation restent très faibles et (ii) la limitation principale dans les disques durs actuels est la sensibilité des têtes de lecture/écriture utilisant le principe de la magnétorésistance géante (où la conduction électrique est contrôlée par l'orientation du champ magnétique),^{30,31} et (iii) de nombreux autres systèmes de stockage permanents pourraient potentiellement rivaliser avec les systèmes de stockage magnétique, par exemple ceux utilisant des condensateurs.³¹ Il est donc peu vraisemblable de voir apparaître des systèmes de stockage permanent basés sur ces molécules. Néanmoins, les travaux réalisés sur les molécules aimants apportent des connaissances sur les mécanismes de relaxation de l'aimantation et particulièrement sur les effets quantiques observables au sein de ces objets.^{32,33}

Ces composés pourraient être de bons candidats comme bits quantiques dans la perspective de la conception de portes logiques quantiques pour le traitement quantique de l'information.³⁴ En effet le spin d'un électron peut représenter un bit quantique (q-bit), c'est-à-dire que sa nature quantique lui permet d'exister dans une superposition d'états de spin (0 et 1) par opposition à un bit classique (soit 0, soit 1). Les ordinateurs quantiques permettraient d'effectuer certaines tâches difficiles ou impossibles à réaliser à l'aide d'ordinateurs classiques, notamment pour des tâches comme la recherche dans de grandes bases de données ou des problématiques liées à la cryptographie.³⁵ Le principal inconvénient du spin électronique par rapport aux méthodes utilisant les spins nucléaires ou la polarisation de la lumière comme porteurs de l'information quantique est son faible temps de cohérence. Ce temps représente la

durée pendant lequel le système reste dans une superposition d'états et il est nécessaire qu'il soit suffisant pour effectuer une opération (écriture, lecture) sur le système. Un des avantages des complexes de métaux de transition est qu'il est relativement simple de concevoir les systèmes moléculaires ayant les propriétés souhaitées et facilement contrôlables par une perturbation externe (champ électrique, magnétique, lumière).^{36,37} L'idée consiste à utiliser un molécule aimant possédant une anisotropie de type Ising (c'est-à-dire axiale) la plus grande possible assurant la présence de deux niveaux de basse énergie bien séparés des états excités et qui pourraient donc jouer le rôle de q-bit. Puis, il s'agit de concevoir des complexes binucléaires formés par deux complexes mononucléaires avec une faible interaction antiferromagnétique conduisant à une intrication entre les deux systèmes à deux niveaux. Ces complexes binucléaires pourraient être utilisés comme portes logiques quantiques. Les systèmes souhaités doivent posséder un temps de cohérence des bits quantiques le plus long possible. Mais la première étape étant la réalisation de molécules pouvant se comporter comme un système à deux niveaux, il est nécessaire de comprendre la nature de l'anisotropie magnétique au sein des complexes mononucléaires afin de la contrôler. C'est l'objectif principal des travaux de cette thèse. Nous nous sommes concentrés sur les complexes de Co(II) et de Ni(II).

Dans les premiers travaux visant à corréler la géométrie d'un complexe et sa structure électronique à ses propriétés magnétiques, seuls des composés de haute symétrie ont pu être étudiés. Les dérivations analytiques proposées par le passé se basaient sur des théories du type champ de ligand ou champ cristallin et la plupart des ouvrages classiques sur le sujet présentent ainsi tous les composés dans des symétries cubiques distordues ou trigonales pour certains.^{27,38-40} Bien que les méthodes présentées dans ces ouvrages soient générales, leurs applications à des systèmes complexes peuvent vite se révéler difficiles, voire impossibles. Les calculs *ab initio* représentent une approche plus complète et permettent l'étude fine des différents paramètres régissant les propriétés d'anisotropie magnétique des complexes. Bien que ces calculs doivent aussi utiliser des approximations, les résultats obtenus sont d'une grande précision et sont souvent en très bon accord avec l'expérience. Malheureusement, la précision des énergies obtenues par ces méthodes s'accompagne généralement d'expressions plus ou moins compliquées pour les fonctions d'onde. Il est alors difficile d'estimer quel est l'impact des différents paramètres structuraux ou électroniques sur les propriétés magnétiques. L'utilisation de modèles simples reste donc nécessaire pour expliquer les résultats des calculs et proposer des solutions pour l'amélioration des propriétés magnétiques des complexes qui pourraient être synthétisés et caractérisés expérimentalement.

Plusieurs méthodes ont été développées et utilisées au cours des dernières décennies pour le calcul des paramètres de ZFS. Dans cette thèse, des méthodes basées sur la théorie de la fonction d'onde (WFT) et l'interaction de configuration sont utilisées et seront présentées en détail dans la partie II.3. D'autres calculs ont été réalisés en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Contrairement aux calculs WFT, le formalisme de la DFT développé par Kohn et Sham ne peut pas traiter le caractère multidéterminantal des fonctions de spin impliquées dans le ZFS.⁴¹ La plupart des méthodes basées sur la DFT ne calculent pas directement le spectre spin-orbite de basse énergie mais évaluent le tenseur du ZFS pour reconstruire un spectre modèle *a posteriori*. Ces méthodes peuvent être utilisées pour évaluer les paramètres du ZFS. Plusieurs implémentations ont été proposées :

En 1999, Pederson et Khanna ont développé la première approche basée sur la DFT pour calculer les paramètres du ZFS. A partir d'un calcul *spin-unrestricted*, ils calculent le tenseur du ZFS en traitant le couplage spin-orbite au deuxième ordre de la théorie des perturbations.⁴² En diagonalisant ce tenseur ils déterminent les paramètres du ZFS et les axes d'anisotropie de la molécule.

En 2003, Atanasov *et al.* ont présenté une méthode hybride Champ de Ligand/DFT.⁴³ Un calcul DFT qui moyenne les occupations des orbitales est d'abord effectué et les orbitales obtenues sont utilisées pour construire et calculer l'énergie *spin-unrestricted* de toutes les configurations dⁿ permettant d'obtenir les paramètres de champ de ligand. Ces paramètres servent ensuite à calculer les états dⁿ et le couplage spin-orbite est finalement calculé.

En 2005, Aquino et Rodriguez ont implémenté une méthode combinant DFT et théorie des perturbations (SDFT-PT) similaires à celle de Pederson et Khanna.⁴⁴

En 2007, Neese a proposé une méthode plus précise utilisant la théorie de la réponse linéaire pour le calcul du ZFS. Cette méthode prend en compte le couplage spin-orbite et spin-spin et permet une estimation plus précise que la théorie des perturbations limitée à l'ordre 2 utilisée dans les méthodes précédentes.⁴⁵

Les méthodes basées sur l'interaction de configurations utilisées au cours de cette thèse sont généralement plus précises que les techniques basées sur la DFT.^{41,46} Cependant le coût de ces méthodes est souvent bien plus élevé que celui de la DFT et ne permet de traiter que des systèmes relativement de petite taille. Pour des composés mononucléaires, elles se révèlent cependant bien plus précises. Malheureusement, les composés binucléaires étudiés dans le

chapitre V sont trop volumineux pour ces méthodes et la DFT a été utilisée pour estimer l'interaction d'échange au sein de ces composés.

L'étude de l'anisotropie magnétique dans les complexes mononucléaires des métaux de transition a commencé il y a longtemps et s'est beaucoup développée grâce à l'utilisation de la RPE à haut champ et haute fréquence et la spectroscopie micro-onde en combinaison avec des calculs semi-empiriques.⁴⁷⁻⁵⁰ Mais, il était difficile de réaliser des corrélations magnéto-structurales sans l'utilisation de calculs *ab initio*. En combinant les techniques spectroscopiques et les calculs basés sur la fonction d'onde, il est devenu possible non seulement de déterminer de manière précise la nature et l'amplitude de l'anisotropie magnétique, mais aussi de réaliser des corrélations entre les paramètres structuraux et l'anisotropie, et donc de prévoir dans une certaine mesure l'anisotropie dans de nouveaux complexes.^{17,19,20,51-65}

Le chapitre II présente d'abord le formalisme des hamiltoniens de spin nécessaire pour décrire le ZFS de complexes de métaux de transition. Ensuite, les méthodes de calculs *ab initio* utilisées au cours de ma thèse ainsi que la théorie des hamiltoniens effectifs permettant l'extraction des paramètres de l'hamiltonien de spin à partir des résultats du calcul *ab initio* sont présentées. Toutes ces méthodes sont appliquées à deux complexes pentacoordonnés $[M(\text{TMC})\text{N}_3]^+$ avec $M = \text{Ni}$ ou Co qui serviront d'illustration tout au long de ce chapitre.⁶³ Ces deux complexes possèdent une anisotropie axiale importante avec un plan de facile aimantation, ainsi qu'une forte rhombicité. Les résultats des calculs sont en bon accord avec les mesures expérimentales (HF-RPE, SQUID, magnétométrie torque) et les résultats des calculs sont utilisés pour rationaliser les propriétés magnétiques de ces complexes. Ces deux complexes permettent d'illustrer le rôle du métal dans la structure de ces complexes, qui dans ce cas conduit à des géométries différentes et donc à des orientations des axes magnétiques différentes pour les deux complexes.

Le chapitre III étudie l'importance des propriétés de symétrie sur l'intensité du couplage spin-orbite au sein d'un complexe. Cette étude vise à expliquer les différences de propriétés magnétiques parfois très importantes qui peuvent exister entre deux complexes ne possédant que de faibles différences structurales. Par exemple, pour les deux complexes $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}]^+$ (C_{3v}) et $[\text{Co}(\text{DABCO})_2\text{Cl}_3]^+$ (D_{3h}) étudiés dans ce chapitre, il est montré que ce sont les différences de symétrie qui gouvernent principalement l'anisotropie magnétique (le premier possède un axe de facile aimantation tandis que le second possède un plan de facile aimantation). Des complexes modèles ont été utilisés pour se limiter au seul impact des

distorsions structurales sur l'anisotropie magnétique. Il est également montré que les règles de sélection du couplage spin-orbite au sein de l'atome continuent à influencer grandement le couplage spin-orbite dans un complexe mononucléaire. Les règles de sélection présentées dans ce chapitre permettent de simplifier grandement l'analyse des propriétés magnétiques dans les complexes mononucléaires de métaux de transition.

Le chapitre IV présente, dans un premier temps, les résultats obtenus sur une série de complexes de Co(II) pentacoordonnés possédant une structure trigonale. Les complexes $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{X}]^+$ et $[\text{Co}(\text{NS}_3)\text{X}]^+$ avec X représentant différents ligands axiaux permettent de mettre en évidence l'impact de la nature chimique des ligands axiaux et équatoriaux sur l'intensité de l'anisotropie magnétique.^{56,58,66,67} Dans un second temps, les propriétés magnétiques du complexe $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}]^+$ soumis à un champ électrique externe de différentes intensités et directions sont étudiées. Il est montré que des champs électriques d'intensité relativement faible (à l'échelle moléculaire) permettent la modulation des propriétés magnétiques ouvrant la voie à l'élaboration de molécules dont les propriétés magnétiques seraient contrôlées par un champ électrique. L'avantage du champ électrique est d'être bien plus focalisable qu'un champ magnétique permettant l'adressage de molécules individuelles. Enfin, l'effet de la seconde sphère de coordination sur l'anisotropie magnétique est étudiée en considérant le complexe $[\text{Co}(\text{cage})\text{N}_3]^{4+}$. J'ai montré que la présence de fonctions ammoniums chargées positivement en position anti du ligand azote polarisent ce dernier et conduisent à une division par trois de l'amplitude de l'anisotropie magnétique du complexe.

Enfin, le chapitre V est consacré à l'étude des propriétés magnétiques de complexes binucléaires de Co(II) et Ni(II). Les paramètres d'anisotropies locales sont obtenus par des calculs basés sur la théorie de la fonction d'onde tandis que l'interaction d'échange est étudiée par DFT. Le premier complexe $[\text{Co}_2(\text{cage})\text{N}_3]^{4+}$ possède une grande symétrie et la rationalisation de ses propriétés magnétique est relativement simple.⁶⁶ Le deuxième complexe étudié $[\text{Ni}_2(\text{cage})\text{Im}]^{3+}$ ne possède aucune symétrie et les ions nickel(II) couplés de manière antiferromagnétique ne sont pas équivalents, l'un possède une anisotropie axiale très grande et une rhombicité faible tandis que le second possède une anisotropie axiale plus faible et une importante rhombicité.⁶⁸ Le troisième complexe $[\text{Ni}_4(\text{cage})(\text{NO}_3)_3(\text{OH}_2)_2]^{5+}$ est un tétranucléaire de Ni(II) composé de deux dimères pontés par l'ion nitrate. L'échange inter-dimère est très faiblement ferromagnétique et l'échange intra-dimère est antiferromagnétique. Les ions nickel possèdent une structure octaédrique déformée et leurs axes magnétiques ne sont

pas colinéaires. L'un possède un axe de facile aimantation tandis que l'autre possède un plan de facile aimantation.⁶⁹

- (1) Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. *Nature* **1993**, *365*, 141.
- (2) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barra, A. L.; Brunel, L. C.; Guillot, M. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 5873.
- (3) Sessoli, R.; Tsai, H. L.; Schake, A. R.; Wang, S.; Vincent, J. B.; Folting, K.; Gatteschi, D.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 1804.
- (4) Milios, C. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Moggach, S.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 2754.
- (5) Boskovic, C.; Pink, M.; Huffman, J. C.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 9914.
- (6) Aubin, S. M. J.; Sun, Z.; Eppley, H. J.; Rumberger, E. M.; Guzei, I. A.; Folting, K.; Gantzel, P. K.; Rheingold, A. L.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 2127.
- (7) Cornia, A.; Sessoli, R.; Sorace, L.; Gatteschi, D.; Barra, A. L.; Daiguebonne, C. *Physical Review Letters* **2002**, *89*, 257201.
- (8) Cornia, A.; Fabretti, A. C.; Pacchioni, M.; Zobbi, L.; Bonacchi, D.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Biagi, R.; del Pennino, U.; De Renzi, V.; Gurevich, L.; Van der Zant, H. S. J. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2004**, *272-276*, E725.
- (9) Coronado, E.; Forment-Aliaga, A.; Romero, F. M.; Corradini, V.; Biagi, R.; De Renzi, V.; Gambardella, A.; del Pennino, U. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 7693.
- (10) Mannini, M.; Saintavrit, P.; Sessoli, R.; Cartier dit Moulin, C.; Pineider, F.; Arrio, M.-A.; Cornia, A.; Gatteschi, D. *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 7530.
- (11) Bencini, A.; Gatteschi, D. *EPR of Exchange Coupled Systems*; Dover Publications, Incorporated, 2012.
- (12) Neese, F.; Pantazis, D. A. *Faraday Discuss.* **2011**, *148*, 229.
- (13) Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Villain, J. *Molecular Nanomagnets*; OUP Oxford, 2011.
- (14) Pedersen, K. S.; Bendix, J.; Clerac, R. *Chemical Communications* **2014**, *50*, 4396.
- (15) Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Cornia, A. *Chemical Communications* **2000**, 725.
- (16) Ruamps, R.; Maurice, R.; de Graaf, C.; Guihery, N. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 4508.
- (17) Zadrozny, J. M.; Xiao, D. J.; Atanasov, M.; Long, G. J.; Grandjean, F.; Neese, F.; Long, J. R. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 577.
- (18) Yao, X.-N.; Du, J.-Z.; Zhang, Y.-Q.; Leng, X.-B.; Yang, M.-W.; Jiang, S.-D.; Wang, Z.-X.; Ouyang, Z.-W.; Deng, L.; Wang, B.-W.; Gao, S. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 373.
- (19) Ruamps, R.; Maurice, R.; Batchelor, L.; Boggio-Pasqua, M.; Guillot, R.; Barra, A. L.; Liu, J. J.; Bendeif, E.; Pillet, S.; Hill, S.; Mallah, T.; Guihery, N. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 3017.
- (20) Marriott, K. E. R.; Bhaskaran, L.; Wilson, C.; Medarde, M.; Ochsenein, S. T.; Hill, S.; Murrie, M. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6823.
- (21) Boča, R. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 757.
- (22) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Tanaka, N.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.-y.; Kaizu, Y. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 5498.

- (23) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.-y.; Kaizu, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 8694.
- (24) Woodruff, D. N.; Winpenny, R. E. P.; Layfield, R. A. *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 5110.
- (25) Ungur, L.; Chibotaru, L. F. *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 3708.
- (26) Goodwin, C. A. P.; Ortu, F.; Reta, D.; Chilton, N. F.; Mills, D. P. *Nature* **2017**, *548*, 439.
- (27) Abragam, A.; Bleaney, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*; OUP Oxford, 2012.
- (28) Yu, C.-J.; Graham, M. J.; Zadrozny, J. M.; Niklas, J.; Krzyaniak, M. D.; Wasielewski, M. R.; Poluektov, O. G.; Freedman, D. E. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 14678.
- (29) Pointillart, F.; Bernot, K.; Golhen, S.; Le Guennic, B.; Guizouarn, T.; Ouahab, L.; Cador, O. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2015**, *54*, 1504.
- (30) McFadyen, I. R.; Fullerton, E. E.; Carey, M. J. *MRS Bulletin* **2011**, *31*, 379.
- (31) Sander, D.; Valenzuela, S. O.; Makarov, D.; Marrows, C. H.; Fullerton, E. E.; Fischer, P.; McCord, J.; Vavassori, P.; Mangin, S.; Pirro, P.; Hillebrands, B.; Kent, A. D.; Jungwirth, T.; Gutfleisch, O.; Kim, C. G.; Berger, A. *J. Phys. D-Appl. Phys.* **2017**, *50*, 33.
- (32) Wernsdorfer, W.; Aliaga-Alcalde, N.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Nature* **2002**, *416*, 406.
- (33) Wernsdorfer, W.; Chakov, N. E.; Christou, G. *Physical Review Letters* **2005**, *95*, 037203.
- (34) Leuenberger, M. N.; Loss, D. *Nature* **2001**, *410*, 789.
- (35) Ladd, T. D.; Jelezko, F.; Laflamme, R.; Nakamura, Y.; Monroe, C.; O'Brien, J. L. *Nature* **2010**, *464*, 45.
- (36) Ferrando-Soria, J.; Magee, Samantha A.; Chiesa, A.; Carretta, S.; Santini, P.; Vitorica-Yrezabal, Iñigo J.; Tuna, F.; Whitehead, George F. S.; Sproules, S.; Lancaster, Kyle M.; Barra, A.-L.; Timco, Grigore A.; McInnes, Eric J. L.; Winpenny, Richard E. P. *Chem* **2016**, *1*, 727.
- (37) Stamp, P. C. E.; Gaita-Arino, A. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 1718.
- (38) Griffith, J. S. *The Theory of Transition-Metal Ions*; Cambridge University Press, 1961.
- (39) Sugano, S. *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*; Elsevier Science, 2012.
- (40) Bencini, A.; Gatteschi, D. *The Journal of Physical Chemistry* **1976**, *80*, 2126.
- (41) Ganyushin, D.; Neese, F. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*, 024103.
- (42) Pederson, M. R.; Khanna, S. N. *Physical Review B* **1999**, *60*, 9566.
- (43) Atanasov, M.; Daul, C. A.; Rauzy, C. *Chemical Physics Letters* **2003**, *367*, 737.
- (44) Aquino, F.; Rodriguez, J. H. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*, 204902.
- (45) Neese, F. *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *127*, 164112.
- (46) Neese, F. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 10213.
- (47) Krzystek, J.; Park, J.-H.; Meisel, M. W.; Hitchman, M. A.; Stratemeier, H.; Brunel, L.-C.; Telser, J. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 4478.
- (48) Rogez, G.; Rebilly, J.-N.; Barra, A.-L.; Sorace, L.; Blondin, G.; Kirchner, N.; Duran, M.; van Slageren, J.; Parsons, S.; Ricard, L.; Marvilliers, A.; Mallah, T. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 1876.
- (49) Duboc, C.; Collomb, M.-N.; Pécaut, J.; Deronzier, A.; Neese, F. *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 6498.
- (50) Rebilly, J.-N.; Charron, G.; Rivière, E.; Guillot, R.; Barra, A.-L.; Serrano, M. D.; van Slageren, J.; Mallah, T. *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 1169.
- (51) Maurice, R.; Bastardis, R.; Graaf, C. d.; Suaud, N.; Mallah, T.; Guihéry, N. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2009**, *5*, 2977.

- (52) Gomez-Coca, S.; Cremades, E.; Aliaga-Alcalde, N.; Ruiz, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7010.
- (53) Ruamps, R.; Batchelor, L. J.; Maurice, R.; Gogoi, N.; Jiménez-Lozano, P.; Guihéry, N.; de Graaf, C.; Barra, A.-L.; Sutter, J.-P.; Mallah, T. *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 950.
- (54) Zadrozny, J. M.; Atanasov, M.; Bryan, A. M.; Lin, C.-Y.; Rekken, B. D.; Power, P. P.; Neese, F.; Long, J. R. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 125.
- (55) Zadrozny, J. M.; Telser, J.; Long, J. R. *Polyhedron* **2013**, *64*, 209.
- (56) Ruamps, R.; Batchelor, L. J.; Guillot, R.; Zakhia, G.; Barra, A. L.; Wernsdorfer, W.; Guihéry, N.; Mallah, T. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3418.
- (57) Gomez-Coca, S.; Aravena, D.; Morales, R.; Ruiz, E. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289-290*, 379.
- (58) Shao, F.; Cahier, B.; Guihéry, N.; Riviere, E.; Guillot, R.; Barra, A. L.; Lan, Y. H.; Wernsdorfer, W.; Campbell, V. E.; Mallah, T. *Chemical Communications* **2015**, *51*, 16475.
- (59) Vaidya, S.; Upadhyay, A.; Singh, S. K.; Gupta, T.; Tewary, S.; Langley, S. K.; Walsh, J. P. S.; Murray, K. S.; Rajaraman, G.; Shanmugam, M. *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2015**, *51*, 3739.
- (60) Brazzolotto, D.; Gennari, M.; Yu, S.; Pécaut, J.; Rouzières, M.; Clérac, R.; Orio, M.; Duboc, C. *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 925.
- (61) Cahier, B.; Maurice, R.; Bolvin, H.; Mallah, T.; Guihéry, N. *Magnetochemistry* **2016**, *2*, 31.
- (62) Woods, T. J.; Ballesteros-Rivas, M. F.; Gómez-Coca, S.; Ruiz, E.; Dunbar, K. R. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 16407.
- (63) Cahier, B.; Perfetti, M.; Zakhia, G.; Naoufal, D.; El-Khatib, F.; Guillot, R.; Riviere, E.; Sessoli, R.; Barra, A. L.; Guihéry, N.; Mallah, T. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23*, 3648.
- (64) Suturina, E. A.; Nehrkorn, J.; Zadrozny, J. M.; Liu, J.; Atanasov, M.; Weyhermueller, T.; Maganas, D.; Hill, S.; Schnegg, A.; Bill, E.; Long, J. R.; Neese, F. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 3102.
- (65) Vaidya, S.; Singh, S. K.; Shukla, P.; Ansari, K.; Rajaraman, G.; Shanmugam, M. *Chemistry - A European Journal* **2017**, *23*, 9546.
- (66) El-Khatib, F.; Cahier, B.; Shao, F.; López-Jordà, M.; Guillot, R.; Rivière, E.; Hafez, H.; Saad, Z.; Girerd, J.-J.; Guihéry, N.; Mallah, T. *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 4601.
- (67) Shao, F.; Cahier, B.; Rivière, E.; Guillot, R.; Guihéry, N.; Campbell, V. E.; Mallah, T. *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 1104.
- (68) El-Khatib, F.; Cahier, B.; López-Jordà, M.; Guillot, R.; Rivière, E.; Hafez, H.; Saad, Z.; Girerd, J.-J.; Guihéry, N.; Mallah, T. *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 10655.
- (69) El-Khatib, F.; Cahier, B.; López-Jordà, M.; Guillot, R.; Rivière, E.; Hafez, H.; Saad, Z.; Guihéry, N.; Mallah, T. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, *2018*, 469.

Chapitre II

Théories et méthodes

II Théories et méthodes

La compréhension des propriétés magnétiques des complexes de métaux de transition requiert différentes théories et modèles. Ce chapitre présente les outils nécessaires pour comprendre

1. Les méthodes *ab initio* qui calculent leurs spectres avec précision.
2. Le formalisme des hamiltoniens de spin qui donne une description simple des propriétés magnétiques.
3. Les modèles permettant l'analyse et la prédiction des propriétés magnétiques d'un complexe.

L'application de ces différents outils est illustrée grâce à deux exemples de complexes mononucléaires de métaux de transition : les complexes $[\text{Co}(\text{TMC})\text{N}_3]\text{ClO}_4$ (**1**) et $[\text{Ni}(\text{TMC})\text{N}_3]\text{ClO}_4$ (**2**) où TMC est le ligand macrocyclique tétradente tetraméthylcyclam.^{1,2} Leurs synthèses ainsi que l'étude de leurs propriétés magnétiques ont été réalisées au laboratoire par Fatima Al-Kathib et Georges Zakhia pendant leurs thèses de doctorat. Leurs structures cristallines (Figure 2.1) ont été obtenues par diffraction de rayons X sur monocristal (Regis Guillot, , ICMMO-LCI, Orsay). Les propriétés magnétiques ont été étudiées par magnétométrie SQUID (Fatima Al-Kathib, ICMMO-LCI, Orsay), RPE à haut champ et haute fréquence (HF-RPE, Anne-Laure Barra, LNCMI, Grenoble) et par des mesures de magnétométrie torque (Roberta Sessoli et Mauro Perfetti, Laboratoire de Magnétisme Moléculaire, Florence). Dans la première partie, je développe le formalisme des hamiltoniens de spin utilisé pour la description du ZFS de ces complexes. Ensuite, je présente les méthodes de calculs *ab initio* permettant d'obtenir les énergies et les fonctions d'onde de ces complexes ainsi que la théorie des hamiltoniens effectifs permettant l'extraction des paramètres de l'hamiltonien de spin. La troisième partie présente les modèles permettant la lecture et l'analyse des résultats des calculs *ab initio* et dans une certaine mesure la prédiction simple des propriétés magnétiques des complexes. La dernière partie est consacrée aux résultats obtenus pour les deux complexes étudiés.

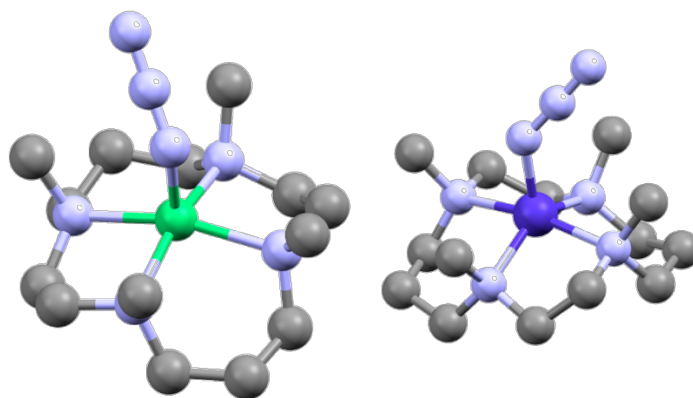


Figure 2.1: structures cristallines des complexes $[\text{Co}(\text{TMC})\text{N}_3]^+$ (gauche) et $[\text{Ni}(\text{TMC})\text{N}_3]^+$ (droite). Ni : vert, Co : bleu foncé, N : bleu clair, C : gris. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour la clarté.

II.1 Hamiltoniens de spin anisotropes

II.1.1 Hamiltoniens modèles et hamiltoniens de spins

La description des propriétés magnétiques de SMMs se fait généralement à l'aide d'hamiltoniens de spin. Le concept d'hamiltonien de spin peut être attribué à Heisenberg et van Vleck pour la description de l'échange isotrope entre deux atomes.³ Dans ces modèles, le magnétisme d'un système est considéré comme provenant exclusivement du spin du ou des centres magnétiques composant le système. La partie orbitale (électronique) est absente de la description. Ces hamiltoniens n'ont donc, à proprement parler, aucun contenu chimique et décrivent des interactions effectives. Cependant, ils permettent de reproduire les propriétés du système à l'aide d'un nombre très restreint de paramètres, et ainsi de comparer aisément différents systèmes. Les mesures d'aimantation en fonction du champ, de susceptibilité magnétique en fonction de la température ou les spectres RPE sont la plupart du temps décrits par les paramètres d'un hamiltonien de spin pertinent, permettant une comparaison directe entre des systèmes similaires. De la même manière, il est possible d'extraire de calculs *ab initio* un hamiltonien effectif (voir la partie 2.3.3) dont l'analyse permet de remonter aux paramètres de l'hamiltonien de spin, et ainsi de comparer les résultats expérimentaux aux calculs *ab initio*. Cependant l'utilisation des hamiltoniens de spin est limitée aux complexes mono- ou poly-nucléaires dont l'état électronique fondamental n'est pas dégénéré, c'est-à-dire que la contribution du moment orbitale $\vec{L}$ aux propriétés magnétiques est négligeable. Lorsque l'état fondamental est dégénéré, il n'est plus possible de négliger cette contribution et le formalisme des hamiltoniens de spin n'est plus adapté. Les complexes **1** et **2** relèvent de la première situation et pourront donc servir d'illustration tout au long de cette partie.

Dans les deux parties suivantes, je présente les hamiltoniens de spin usuels utilisés pour décrire l'anisotropie de complexes mononucléaires ou binucléaires.

II.1.1.a Hamiltonien de Spin pour un complexe mononucléaire

Pour un complexe mononucléaire de métal de transition, l'hamiltonien de spin le plus simple est donné par :

$$\hat{H}_{spin} = D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \mu_B \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} \quad (2.1)$$

Cet opérateur permet de décrire la levée de dégénérescence des $2S+1$ états M_S provenant d'un état électronique non dégénéré orbitalement de spin S . Le premier terme décrit l'anisotropie axiale (il n'implique que l'opérateur $\hat{S}_z$) et D est appelé le paramètre d'anisotropie axiale. Le second terme décrit l'anisotropie dans le plan xy et E est le paramètre d'anisotropie rhombique. Le dernier terme est l'opérateur Zeeman décrivant l'interaction du spin avec un champ magnétique externe, $\vec{g}$ étant le tenseur de rang 2 reliant ces 2 quantités. Les deux premiers termes de l'hamiltonien (2.1) peuvent s'écrire de façon plus générale comme

$$\hat{H}_{ZFS} = \vec{S} \cdot \vec{\bar{D}} \cdot \vec{S} \quad (2.2)$$

où $\vec{\bar{D}}$ est un tenseur de rang 2 symétrique. Lorsque ce tenseur est diagonal, c'est-à-dire lorsque le système est étudié dans le système d'axes magnétiques, les paramètres D et E de l'équation (2.1) sont donnés par

$$\begin{aligned} D &= D_{zz} - \frac{1}{2}(D_{xx} + D_{yy}) \\ E &= \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy}) \end{aligned} \quad (2.3)$$

où D_{xx} , D_{yy} et D_{zz} sont les trois composantes du tenseur $\vec{\bar{D}}$ diagonal. Dans les conventions utilisées ici, D_{zz} est la composante la plus éloignée des deux autres et $D_{xx} > D_{yy}$. Ainsi E est toujours positif et le rapport E/D est toujours inférieur à 1/3. Selon cette convention, lorsque D est positif l'axe z est un axe de difficile aimantation et le spin sera préférentiellement dans le plan xy (les composantes $|S M_S\rangle$ avec les $|M_S|$ les plus faibles seront les plus stables) tandis qu'un paramètre D négatif indique que l'axe z est un axe de facile aimantation, c'est-à-dire que les composantes $|S M_S\rangle$ avec les $|M_S|$ les plus grands seront les plus stables. Le paramètre d'anisotropie rhombique E couple des états qui diffèrent de $M_S = \pm 2$. Dans le cas de spins entiers, l'anisotropie rhombique lève toutes les dégénérescences des niveaux $|S M_S\rangle$, tandis que pour les spins demi-entiers les états

restent toujours au moins doublement dégénérés à cause de la symétrie par inversion du temps (dégénérescence de Kramers). La Figure 2.2 illustre, pour les deux complexes $[M(\text{TMC})\text{N}_3]^+$, les spectres des niveaux $|S M_S\rangle$ issus de l'état électronique fondamental causé par les paramètres D et E issus de l'ajustement des spectres RPE grâce à l'hamiltonien 2.1 et possédant tous les deux un paramètre D positif et une anisotropie rhombique non nulle.

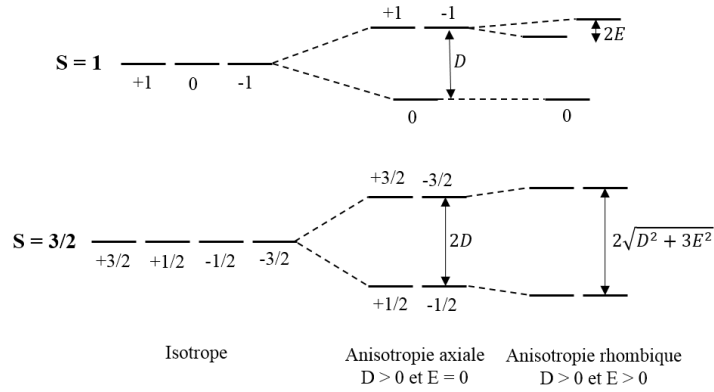


Figure 2.2 : levée de dégénérescence des niveaux de spin M_S sous l'effet d'une anisotropie axiale (avec un axe de difficile aimantation) et rhombique. L'absence de notation pour les niveaux M_S indique un mélange entre états avec $\Delta M_S = \pm 2$.

Les hamiltoniens de spin reposent sur le formalisme des opérateurs de Stevens. Ces opérateurs sont également à la base de la théorie du champ cristallin. Ils permettent de décrire la levée de dégénérescence d'un multiplet $|J M_J\rangle$. L'opérateur de Stevens s'écrit :

$$\hat{H}_{Stevens} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^{+k} B_q^{(k)} \hat{O}_q^{(k)} \quad (2.4)$$

où les opérateurs $\hat{O}_q^{(k)}$ sont les opérateurs de Stevens et $B_q^{(k)}$ des coefficients réels. Les $2k+1$ opérateurs d'ordre k forment une base pour la représentation $D^{(k)}$ du groupe des rotations dans l'espace $\text{SO}(3)$. La description d'un spectre revient donc à calculer les éléments de matrice $\langle J M_J | \hat{H}_{Stevens} | J' M_J' \rangle$. Lorsque l'on s'intéresse à la levée de dégénérescence d'un multiplet ($J = J'$), on peut montrer que les termes d'ordre impair n'interviennent pas. Ce n'est plus le cas quand $J \neq J'$ et dans ce cas le nombre de paramètres augmente considérablement et rend le formalisme de Stevens beaucoup moins facile à utiliser. De plus, les éléments de matrice avec $k > J + J'$ sont nuls. Pour les systèmes de spin étudiés ici, seuls les opérateurs d'ordre k pairs avec $k \leq 2S$ sont donc à considérer. Pour des spins supérieurs à $3/2$, il est nécessaire d'ajouter les opérateurs d'ordre 4. L'hamiltonien sous forme tensorielle (2.2) se réécrit alors :

$$\hat{H}_{ZFS} = \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} + (\vec{S} \otimes \vec{S}) \cdot D^{(4)} \cdot (\vec{S} \otimes \vec{S})$$

où $D^{(4)}$ est un tenseur de rang 4 symétrique, pouvant être décrit à l'aide de 5 opérateurs de Stevens.

Les coefficients $B_q^{(k)}$ dans l'équation (2.4) dépendent de la symétrie, par exemple pour décrire la levée de dégénérescence des orbitales d ($l = 2$) dans une symétrie octaédrique, les seuls paramètres non nuls sont les coefficients $B_0^{(0)}$, $B_0^{(4)}$ et $B_{\pm 4}^{(4)}$. L'écart entre les orbitales e_g et t_{2g} (Δ_O ou $10Dq$) est alors proportionnel à $2B_{\pm 4}^{(4)}$. Dans le cas de l'hamiltonien de spin (2.1), le paramètre D est associé au coefficient $B_0^{(2)}$ et E au coefficient $B_{\pm 2}^{(2)}$.

De nombreuses conventions dans la définition de ces opérateurs existent,⁴ mais l'expression (2.4) est générale et permet de décrire n'importe quel spectre. Il est parfois stipulé que la trace du tenseur $\bar{\bar{D}}$ doit être nulle. Il est néanmoins courant d'introduire le terme $B_0^{(0)}$ dans la trace du tenseur $\bar{\bar{D}}$. Cet ajout n'implique qu'un décalage énergétique identique pour toutes les composantes M_S et n'impacte pas l'anisotropie d'un centre magnétique. En revanche, lors de l'étude d'un dimère non-symétrique, ce décalage peut être différent pour les deux centres magnétiques et il faut en tenir compte dans l'hamiltonien multi-spin qui sera présenté par la suite.

Les axes magnétiques sont les axes propres du tenseur $\bar{\bar{D}}$; x, y et z étant distingués grâce aux conventions énoncées précédemment. Dans ce système d'axes, le tenseur est diagonal et les trois axes x, y et z peuvent être associés aux directions de forte, intermédiaire et faible aimantation. Dans certains cas, les axes magnétiques sont définis comme les axes propres du tenseur $\bar{g}$ (en général pour l'étude de complexes de lanthanide). Si l'interaction spin-orbite est traitée perturbativement à l'ordre 2, les tenseurs $\bar{\bar{D}}$ et $\bar{g}$ auront les mêmes axes propres (associés à l'opérateur moment angulaire orbital $\vec{L}$) et des relations peuvent être données entre ces tenseurs.⁵ Pour des complexes peu symétriques ou à un niveau de calcul plus élevé, ces deux tenseurs n'ont pas de relation directe entre eux.⁶

II.1.1.b Hamiltonien de spin pour un complexe binucléaire

Quand un système comprend plusieurs centres magnétiques, deux formalismes peuvent être employés pour décrire le spectre de basse énergie.

Lorsque l'interaction d'échange entre les électrons célibataires est forte, l'hamiltonien considérant un spin « géant » (Giant Spin (GS) en anglais) est plus adapté. Un couplage (ferro- ou antiferromagnétique) important implique que la séparation énergétique entre les états $S = 0, 1, \dots, S_1 + S_2$ est importante. A basses températures, les propriétés magnétiques peuvent être décrites en considérant seulement l'état fondamental résultant du couplage. La levée de

dégénérescence de cet état fondamental est alors décrite grâce à l'hamiltonien (2.1), et les couplages entre les états $S \neq S'$ ne sont pas considérés explicitement. Un exemple célèbre est le complexe de Mn_{12} dans lequel les interactions d'échange sont fortes et la description de ses propriétés magnétiques peut se résumer en première approximation au ZFS de son état fondamental $S = 10$.⁷

Quand l'interaction d'échange est faible, elle peut être traitée comme une perturbation des différents centres magnétiques isolés et l'hamiltonien multi-spin (MS) s'écrit :

$$\hat{H}_{MS} = \vec{S}_A \cdot \bar{\bar{D}}_A \cdot \vec{S}_A + \vec{S}_B \cdot \bar{\bar{D}}_B \cdot \vec{S}_B + J \vec{S}_A \cdot \vec{S}_B + \vec{d} \cdot \vec{S}_A \times \vec{S}_B + \vec{S}_A \cdot \bar{\bar{D}}_{AB} \cdot \vec{S}_B \quad (2.6)$$

Les deux premiers termes représentent les anisotropies locales des différents centres magnétiques. Le troisième terme est l'échange isotrope (hamiltonien de Heisenberg-Dirac-van Vleck). Le troisième terme est l'échange antisymétrique avec $\vec{d}$ le vecteur de Dzyaloshinskii-Moriya. Le dernier terme est l'échange anisotrope, avec $\bar{\bar{D}}_{AB}$ un tenseur de rang 2 symétrique. Il existe un lien entre les tenseurs $\bar{\bar{D}}_A$, $\bar{\bar{D}}_B$ et $\bar{\bar{D}}_{AB}$ de l'opérateur multispin avec le tenseur $\bar{\bar{D}}$ apparaissant dans l'hamiltonien GS.⁸ Récemment, il a été montré, au moyen de calculs *ab initio*, qu'un tenseur de rang 4 est nécessaire afin de reproduire correctement le spectre d'un binucléaire et que ses interactions étaient d'intensité plus importante que celles du tenseur symétrique de rang 2.⁹ Dans certains cas des termes d'ordre supérieurs ou/et des termes à plusieurs corps doivent être pris en compte dans la description de l'échange.⁹⁻¹¹

Dans la partie V, quelques complexes binucléaires où l'intensité de l'anisotropie locale est du même ordre de grandeur que l'interaction d'échange seront étudiés. Dans ce cas, l'hamiltonien MS est plus adapté.

II.1.2 Hamiltoniens modèles : résumé

La description d'un système magnétique consiste généralement à donner les valeurs des paramètres de l'hamiltonien de spin considéré. Pour un complexe mononucléaire cela revient à préciser les valeurs de D et E (le tenseur $\bar{\bar{g}}$ pouvant être qualitativement déduit du tenseur $\bar{\bar{D}}$). Pour un complexe polynucléaire dans le cadre du formalisme du spin géant, il suffit d'avoir les valeurs de D et E ainsi que les termes d'ordre supérieur décrivant le ZFS de l'état de spin S fondamental. Pour l'hamiltonien MS, il faut préciser les paramètres apparaissant dans l'hamiltonien (2.6). Pour un dimère sans symétrie il faudrait 21 paramètres pour déterminer complètement l'hamiltonien multi-spin et au minimum 30 si l'on considère le tenseur de rang 4. Expérimentalement les données magnétiques ou les spectres RPE sont ajustés afin d'extraire ces paramètres. Afin de rendre

l'extraction possible, certains termes sont souvent négligés, en général l'échange anisotrope et antisymétrique étant plus faibles que l'échange isotrope, ils ne sont pas considérés bien que pouvant influencer sur les propriétés magnétiques.

Hormis la symétrie qui permet de prédire si les termes d'un hamiltonien modèle sont nuls ou non nuls, seuls les mesures expérimentales et les calculs quantitatifs permettent de déterminer les valeurs de ces divers paramètres.

II.2 Origine physique de l'anisotropie magnétique

A basse température, les propriétés magnétiques des molécules dépendent des niveaux spin-orbitales les plus bas en énergie. Dans le cas des complexes de métaux de transition, ces états sont généralement issus de la levée de dégénérescence des niveaux issus du terme fondamental. Lorsque l'état électronique fondamental n'est pas dégénéré, le ZFS est de l'ordre de quelques dizaines de cm^{-1} , tandis que pour un état électronique dégénéré, le couplage spin-orbite (pris au premier ordre de la théorie des perturbations) conduit à des ZFS plus grands de l'ordre de 100-1000 cm^{-1} .

Les principales interactions magnétiques ainsi que les corrections relativistes influant sur le ZFS sont :

- i. Le couplage spin-orbite
- ii. Le couplage spin-spin
- iii. Les interactions dipolaires magnétiques entre différentes molécules

Les interactions intermoléculaires modifiant les propriétés magnétiques doivent être nulles (ou négligeables) dans l'étude des propriétés des SMMs ; cela est réalisé expérimentalement en diluant les molécules dans une matrice diamagnétique. Notons que, sinon, il est nécessaire de les introduire dans les calculs *ab initio* en traitant l'environnement de manière explicite ou effective. En général, les métaux paramagnétiques sont remplacés par un atome chimiquement proche mais diamagnétique. Ainsi la structure cristalline et la géométrie des complexes sont préservées. Pour les métaux 3d le Zn^{II} (d^{10} , $S = 0$) est couramment utilisé. La distance statistique entre les centres magnétiques est donc très grande et les interactions dipolaires peuvent être négligées.

Le couplage spin-spin décrit l'interaction entre les spins de deux électrons ; il comprend deux termes.

$$\hat{H}_{SS} = \mu_B^2 \sum_{i,j \neq i} \left(\frac{-16\pi}{3} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \delta(r_{ij}) + \frac{1}{r_{12}^3} \left(\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j - \frac{3(\vec{s}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{s}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{12}^2} \right) \right) \quad (2.7)$$

Le premier terme est généralement appelé le contact de Fermi et ne lève pas la dégénérescence des niveaux M_S .¹² Le second terme est le couplage dipolaire magnétique entre les différents électrons et contribue au ZFS.

La principale contribution au ZFS vient du couplage spin-orbite et son effet sera étudié plus en détail dans la partie II.3.2.

Dans la majorité des complexes, l'état électronique fondamental n'est pas dégénéré (notamment à cause de l'effet Jahn-Teller) et l'effet du couplage spin-orbite apparaît au deuxième ordre de la théorie des perturbations. Le couplage spin-spin en revanche est un effet du premier ordre. Dans les complexes de métaux de transition, le couplage spin-orbite est bien plus intense que le couplage spin-spin.¹³ Lorsque le ZFS est faible, par exemple pour un octaèdre faiblement distordu, l'effet du couplage spin-orbite peut être du même ordre de grandeur que le couplage spin-spin. Dans ce cas, il n'est plus possible de négliger l'effet de ce dernier si l'on souhaite une description quantitative du ZFS.¹⁴ Dans la suite, tous les complexes étudiés ont un ZFS relativement grand (pour des métaux de transition), et le couplage spin-spin a été négligé.

Bien que les propriétés magnétiques soient principalement gouvernées par le spin de la molécule, le moment angulaire orbital a également une influence. Ce moment orbitalaire apparaît dans l'hamiltonien Zeeman et crée une anisotropie dans la réponse d'une molécule à un champ magnétique. Cependant cette correction diamagnétique est très faible et est généralement considérée comme isotrope et modélisée à l'aide des constantes de Pascal.¹⁵

II.3 Calculs *ab initio*

Le calcul des propriétés magnétiques des SMMs nécessite une description précise de la structure fine de la molécule, en particulier pour les états de basse énergie qui seront peuplés à basses températures. Il faut donc un traitement le plus exact possible de la corrélation électronique, mais également la prise en compte des effets relativistes et notamment du couplage spin-orbite. L'hamiltonien relativiste pour un système polyélectronique peut s'écrire :¹⁶

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_D(i) + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.8)$$

où i et j sont les électrons du système, $\hat{h}_D(i)$ l'hamiltonien de Dirac pour un électron évoluant dans le potentiel coulombien créé par les noyaux et le dernier terme décrit la répulsion coulombienne entre électrons. Pour un seul électron, la solution de $\hat{h}_D$ est un spineur de rang 4, dont 2 composantes décrivent les états d'énergies positives (électroniques) et 2 composantes les états

d'énergies négatives (positronique). Pour un système à N électrons, l'état est donc décrit par spineur de dimension 4^N . L'approche la plus rigoureuse consisterait à résoudre l'équation (2.8) dans un formalisme permettant de prendre en compte la corrélation électronique. Cependant le couplage entre les petites et grandes composantes du spineur rend cette méthode très coûteuse numériquement et ne permet l'étude que de systèmes de petite taille. Le découplage des petites et grandes composantes peut se faire par différentes méthodes, les plus utilisés étant DKH (Douglas Kroll Hess)¹⁷ et ZORA (Zeroth Order Regular Approximation).¹⁸ Les détails mathématiques de ces transformations de l'hamiltonien de Dirac peuvent se trouver dans la référence ¹⁶.

Le formalisme utilisé dans les calculs présentés utilise l'hamiltonien DKH à l'ordre 2. Lorsque les termes dépendant du spin dans ce hamiltonien sont négligés, le calcul devient un calcul à une composante. Les intégrales mono-électroniques sont cependant modifiées par rapport à l'hamiltonien coulombien classique pour prendre en compte les effets relativistes dits scalaires. Le choix des bases d'orbitales atomiques revêt une importance cruciale pour prendre en compte les effets relativistes scalaires, qui peuvent être très importants. Enfin, nous ne nous limitons pas aux termes relativistes scalaires. Les effets du couplage spin-orbite sont pris en compte par la méthode Spin-Orbit State-Interaction (SO-SI) qui consiste à coupler les différentes composantes M_S des états de spin de basse énergie par le spin-orbite puis à diagonaliser la matrice résultant de ses interactions. Les effets des corrélations dynamiques et non dynamiques sont aussi pris en compte, comme expliqué dans la partie II.3.1.

Les méthodes *ab initio* présentées dans la suite prennent donc en compte i) les effets relativistes scalaires (négligeant le spin) et les fonctions d'ondes obtenues sans la prise en compte du couplage spin-orbite sont qualifiées de « *spin-free* », c'est-à-dire qu'elles sont fonctions propres des opérateurs $\hat{S}^2$ et $\hat{S}_z$, et que leur énergie ne dépend pas de la valeur de M_S et ii) le couplage spin-orbite. Le calcul de la structure fine d'un complexe de métal de transition se fait donc en 2 étapes :

- i. Calcul de la structure électronique de l'état électronique fondamental et d'états excités choisis incluant les effets relativistes scalaires.
- ii. Calcul et diagonalisation de la matrice de l'hamiltonien SO dans la base des différentes composantes M_S de ces états.

La partie suivante présente d'abord les méthodes de calcul permettant de prendre en compte la corrélation électronique puis la prise en compte du couplage spin-orbite *a posteriori* à partir des fonctions d'onde et des énergies *spin-free*.

II.3.1 Structure électronique

La méthode la plus basique en chimie quantique est la méthode Hartree-Fock (HF). Dans ce formalisme, la fonction d'onde est exprimée comme un unique déterminant de Slater : produit antisymétrisé d'orbitales moléculaires (elles-mêmes combinaisons linéaires d'orbitales atomiques). La méthode HF calcule exactement la totalité des intégrales bi-électroniques mais néglige l'interaction des différents déterminants entre eux. En ce sens, chaque électron évolue dans le potentiel électrostatique moyen créé par les autres électrons. Il est alors possible d'optimiser les orbitales en considérant une somme d'opérateurs purement mono-électroniques (opérateur de Fock) grâce à une procédure itérative, dite de champ auto-cohérent (*Self Consistent Field*, SCF). Les orbitales optimales, qualifiées de canoniques, sont obtenues par diagonalisation de l'opérateur de Fock ; cette méthode est donc variationnelle. L'énergie est ensuite calculée comme la valeur moyenne de l'hamiltonien électronique exact (incluant donc toutes les intégrales bi-électroniques) sur le déterminant de Slater exprimé avec les orbitales moléculaires obtenues à convergence de la procédure SCF. Bien que cette méthode inclue de nombreux effets physiques, souvent rassemblés sous le nom de « trou de Fermi », l'ordre de charge est inapproprié pour de nombreux systèmes. Notons en particulier que la probabilité de trouver deux électrons dans une orbitale magnétique est égale à celle de n'en trouver qu'un, ce qui est très préjudiciable à la description des systèmes magnétiques qui nous intéressent ici. Enfin, rappelons que l'énergie de corrélation électronique est définie comme la différence entre l'énergie non-relativiste exacte et celle du déterminant Hartree-Fock.

Pour des complexes de métaux de transition, cette description n'est donc pas suffisante. La description mono-déterminantale de la fonction d'onde HF est inadaptée pour des systèmes à couches ouvertes où les fonctions d'onde sont par nature multidéterminantales. De plus, dans ces complexes, les interactions peuvent être plus faibles que dans des molécules organiques et nécessitent donc une approche plus rigoureuse. Le champ de ligand étant généralement faible pour un complexe de métal de transition 3d, les états électroniques d-d sont en général proches en énergie et l'interaction des différentes configurations peut avoir des conséquences très importantes. Enfin, le calcul de la structure fine causée par le couplage spin-orbite nécessite la prise en compte d'un certain nombre d'états électroniques excités. La méthode HF ne permet même pas d'obtenir les fonctions d'onde et énergies de ces états de façon qualitative.

II.3.1.a La méthode CASSCF

Le traitement exact de la corrélation électronique nécessiterait l'interaction de toutes les configurations électroniques possibles (*Full CI*). Malheureusement un tel calcul est impossible et

il est nécessaire de limiter le nombre de déterminants à prendre en compte dans l'interaction de configurations. Une méthode de choix pour les complexes de métaux de transition est la méthode *Complete Active Space Self Consistent Field* (CASSCF). Dans cette méthode les orbitales moléculaires sont classées comme inactives (doublement occupées), actives (nombre d'occupation variable) et virtuelles (vacantes). Les configurations retenues pour l'interaction de configurations sont toutes les configurations obtenues par des excitations au sein des orbitales actives. L'espace actif est donc défini comme les N électrons occupant les M orbitales actives et permettra un calcul CAS(N,M)SCF. L'espace actif « minimal » pour un système à couche ouverte peut souvent être défini par les orbitales simplement occupées et les orbitales qui leur sont dégénérées. Notons qu'une procédure SCF (identique à celle utilisée dans le formalisme Hartree Fock) permet ici aussi d'optimiser les orbitales moléculaires.

Pour les complexes de métaux de transition, l'espace actif naturel est composé des N électrons dans les 5 orbitales d. Pour les métaux 3d, l'interaction avec les ligands est en générale faible conduisant à une levée de dégénérescence faible des orbitales 3d. Il en résulte que les différentes configurations sont proches en énergie et, si la symétrie le permet, l'interaction de configurations peut être importante voire primordiale pour des états dégénérés dans des complexes de haute symétrie. Ce choix d'espace actif permet également d'obtenir les fonctions d'ondes correctes (fonctions propres de $\hat{S}^2$ et $\hat{S}_z$.) pour des états de spin inférieur au spin maximal, qui contrairement à ces derniers sont par définition multi-déterminantaux. Ce type de calcul, permettant de prendre en compte la corrélation entre les électrons d centrés sur le métal, est généralement appelé corrélation statique.

Le calcul des propriétés magnétiques d'un complexe nécessite également la détermination d'un certain nombre d'états électroniques excités. Le principe variationnel des algorithmes SCF nuit à la convergence de ces états excités. Les orbitales moléculaires sont donc optimisées de telle sorte que la somme pondérée des énergies des N états électroniques les plus stables soit la plus basse. Ce type de calcul est dit *state-average* (par opposition à un calcul dit *state specific*, où un seul état est pris en compte) et les orbitales obtenues sont des orbitales moyennes. L'état électronique fondamental est dans ce cas moins bien décrit que dans le calcul *state specific* pour cet état. Etant donné que les propriétés magnétiques sont liées à la structure électronique de l'état fondamental, cette approximation peut être mise en cause. Cependant le calcul du couplage spin-orbite (partie 2.3.2) nécessite les meilleures énergies et fonctions d'onde possibles pour les états excités et surtout une description bien balancée de l'ensemble des états. C'est donc cette méthode qui a été retenue comme approche que nous qualifierons d'« ordre zéro ».

Pour les propriétés magnétiques de complexes 3d, il a été montré¹⁹ que l'inclusion des orbitales 4d dans l'espace actif permet généralement d'obtenir de meilleurs résultats pour les énergies déterminées au niveau post CASSCF avec la méthode CASPT2 décrite ci-dessous. Les calculs effectués sont donc tous de type CAS(N,10)SCF pour des complexes mononucléaires. L'inclusion d'autres orbitales dans l'espace actif (par exemple celles centrées sur les ligands) peut induire une anisotropie artificielle. L'espace actif doit donc être choisi avec soin.

II.3.1.b Les méthodes post-CASSCF

La corrélation statique permet d'obtenir un spectre électronique qualitativement correct mais quantitativement insuffisant. En effet, pour l'étude des propriétés magnétiques il est nécessaire d'obtenir une grande précision sur l'énergie des états. Une solution pourrait être d'augmenter la taille de l'espace actif dans le calcul CASSCF. A l'heure actuelle, le nombre maximal d'OM pouvant être incluses dans l'espace actif est de l'ordre de 15. Un mauvais choix d'orbitales actives peut induire des erreurs considérables dans les résultats. Si les orbitales ajoutées dans le CAS, par exemple des orbitales centrées sur les ligands, ne sont pas équilibrées spatialement (par exemple rajouter toutes les orbitales d'un des ligands) alors une anisotropie artificielle est créée, pouvant affecter de façon dramatique les valeurs des paramètres de l'anisotropie magnétique. D'autres méthodes plus fiables doivent donc être employées.

La prise en compte des configurations excitées peut se faire variationnellement (à l'instar d'un calcul CASSCF) ou perturbativement. Elle permet d'inclure les effets de la corrélation dynamique. L'opérateur décrivant la répulsion électronique étant un opérateur biélectronique, il ne peut coupler des configurations qui ne diffèrent au plus que de deux spin-orbitales (règles de Slater-Condon). Ces différentes configurations ne représentent qu'une petite partie de l'ensemble des configurations possibles. Néanmoins, comme ce sont les seules à être couplées aux déterminants de l'espace actif, elles jouent un rôle crucial et généralement les calculs se limitent à celles-ci (pour des raisons de coût des calculs également). L'ensemble de ces différentes configurations est organisé en différentes classes d'excitations par rapport aux déterminants de l'espace actif. Ces classes sont représentées dans la Figure 2.3.

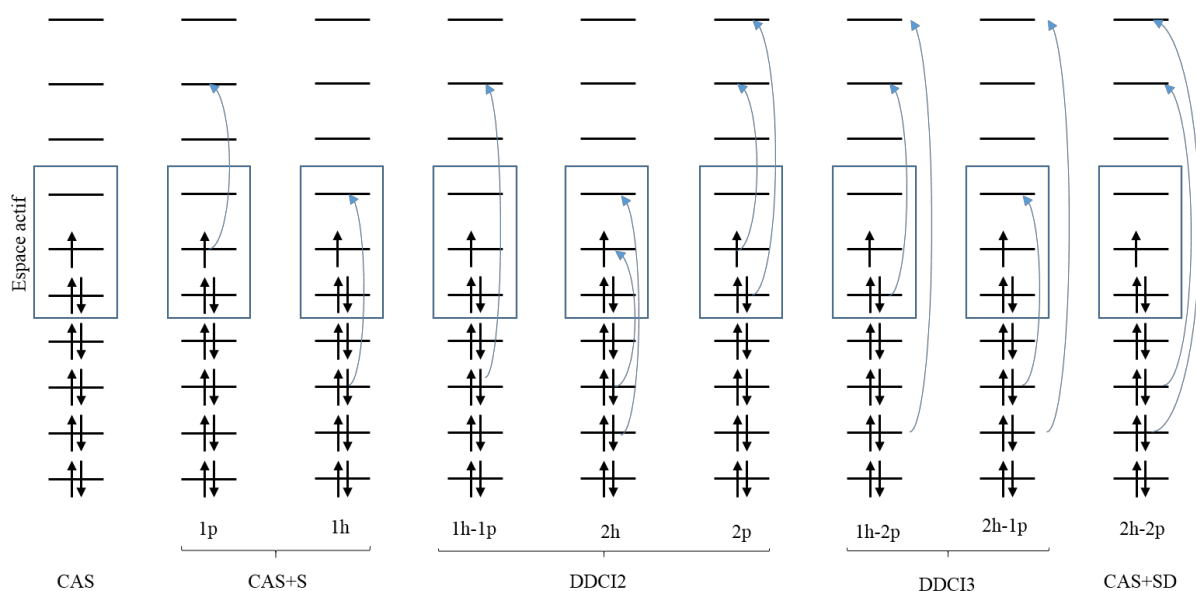


Figure 2.3: les différentes classes d'excitations générant des déterminants pouvant interagir avec les fonctions d'ondes générées par un calcul CASSCF.

La notation 1h (pour *hole*) indique que la configuration excitée possède un trou dans ses orbitales inactives tandis que 1p (pour *particle*) indique la présence d'un électron dans les orbitales virtuelles par rapport aux configurations de l'espace actif. Il est important de noter que les phénomènes de polarisation de charge et de spin, qui jouent un rôle crucial dans la description des propriétés magnétiques, sont apportés par des changements de spin ou de symétrie orbitale à l'intérieur du CAS accompagnée d'une excitation extérieure au CAS, elle-même ne maintenant pas la symétrie spatiale ou de spin de l'état considéré. Les excitations représentées ci-dessus peuvent donc être accompagnées d'une excitation à l'intérieur du CAS.

Le traitement perturbatif de l'effet de ces configurations excitées sur les fonctions propres de l'espace actif se limite généralement à un traitement à l'ordre 2. Les méthodes les plus utilisées sont les méthodes *Complete Active Space Perturbation Theory* (CASPT2) programmée dans MOLCAS²⁰ et *N-Electron Valence Perturbation Theory* (NEVPT2) programmée dans ORCA.²¹ Dans la méthode CASPT2, l'hamiltonien décrivant l'interaction entre états de l'espace actif et les configurations excitées est défini à partir d'un opérateur monoélectronique du même type que l'opérateur de Fock (avec des variantes plus ou moins sophistiquées), tandis que dans NEVPT2 cet hamiltonien (dit de Dyal²²) est biélectronique; il permet de reproduire exactement les interactions au sein de l'espace actif. Le caractère monodéterminantal de l'hamiltonien d'ordre zéro de CASPT2 génère des problèmes d'états « intrus » pouvant conduire à une divergence de l'énergie lorsque deux énergies déterminantales sont trop proches ; ce qui n'est pas le cas de la méthode NEVPT2. Les méthodes CAS/NEVPT2 sont généralement des méthodes contractées,

c'est-à-dire que les fonctions d'ondes d'ordre 0 ne sont pas modifiées sous l'effet de la corrélation dynamique. Seules les énergies et donc le spectre électronique sont modifiés.

Variationnellement, l'inclusion de déterminants (en plus des déterminants de l'espace actif) dans l'espace d'IC doit permettre de prendre en compte la plus grande partie de la corrélation électronique tout en limitant la taille de la matrice à diagonaliser. Contrairement à un calcul CASPT2 contracté, la diagonalisation exacte de la matrice d'IC modifie la fonction d'onde par rapport à un calcul CASSCF ; elle est donc dite non contractée. La méthode la plus fiable à ce jour pour déterminer le spectre de complexes magnétiques polynucléaires est la méthode *Difference Dedicated Configuration Interaction* (DDCI).²³ En fonction de la précision voulue et des capacités de calcul, il est possible d'inclure seulement certaines classes d'excitations. Un calcul de type CAS+S (ou DDCI 1) ne prend en compte que les déterminants obtenus par des excitations de type 1h ou 1p, un calcul de type DDCI 2 ajoute en plus les configurations de type 2p, 2h et 1h1p, etc. Le nombre de configurations augmente considérablement lors de l'ajout des excitations de type 2h2p. Comme ces configurations ne modifient pas directement les énergies relatives des états issus du CAS dans un développement perturbatif à l'ordre 2, ils sont généralement négligés dans l'approche variationnelle.

La Figure 2.4 représente les énergies des 10 états triplets provenant des transitions d-d pour le complexe **1** pour différents niveaux de calcul.

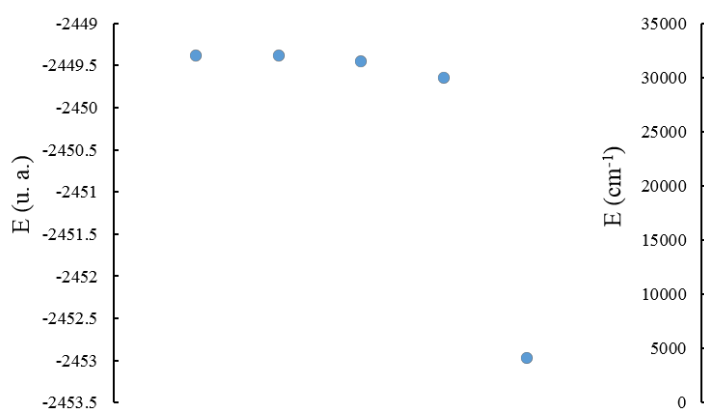


Figure 2.4 : énergie absolue de l'état fondamental (gauche) et spectres correspondant aux 10 états triplets de spin (droite) obtenus à différents niveaux de calcul pour le complexe $[\text{Ni}(\text{TMC})\text{N}_3]^+$. De gauche à droite dans chaque figure : ROHF, CAS(7,5)SCF, DDCI-1, DDCI-2, CAS(7,5)PT2. Une base ANO-RCC^{24,25} avec une contraction de type DZP a été utilisée pour tous les atomes.

Dans la Figure 2.4, la référence est l'énergie ROHF obtenue par un calcul CAS(2,2)SCF. A gauche, on observe la stabilisation de l'état fondamental lorsque le nombre de déterminants inclus dans la matrice d'interaction de configuration augmente, en accord avec le principe variationnel. Pour le calcul CAS(7,5)SCF, il y a 10 configurations électroniques possible pour

obtenir un état triplet de spin. Ce nombre de configurations passe à 894 190 pour un calcul DDCI-1 et à 9 800 910 pour un calcul DDCI-2. Un calcul de type DDCI qui impliquerait près de 700 millions de déterminants est réalisable mais serait très coûteux en temps de calcul. Bien que le nombre de configurations augmente considérablement, l'état fondamental est peu stabilisé (environ 60 000 cm^{-1} de différence entre le calcul ROHF et le calcul DDCI-2 pour une énergie absolue de l'ordre de 5.10^8 cm^{-1}). Le traitement perturbatif de la corrélation électronique (CASPT2 ou NEVPT2) permet de prendre en compte l'effet de tous les déterminants décrits dans la Figure 2.3. La grande stabilisation de l'état fondamental est essentiellement causée par la prise en compte des doubles excitations (2h-2p) dont le nombre est très important.

L'énergie absolue de ces états électroniques n'est pas importante pour la description des propriétés magnétiques dans des complexes. On observe que la méthode Hartree-Fock permet d'obtenir une énergie totale très proche de l'énergie CASPT2. Il est en revanche primordial d'obtenir une bonne description des états excités. Sur la Figure 2.4 (droite) sont représentées les énergies relatives des 10 états triplets pouvant être obtenus par des transitions d-d et calculés grâce à la technique de *state average* décrite dans la partie (II.3.1.a). Bien qu'on observe une évolution de ces spectres en fonction du niveau de calcul, les différences sont minimales et uniquement quantitatives. Dans le cas présenté ici, l'ordre énergétique des états électroniques n'est pas inversé, bien que des variations des énergies relatives de l'ordre de quelques centaines de cm^{-1} soient observées.

Pour l'anisotropie de complexes mononucléaires, comme le ZFS est lié à l'intensité du couplage spin-orbite. Si les états excités sont suffisamment séparés de l'état électronique fondamental, les changements dans le spectre électronique n'ont que peu d'impact sur les propriétés magnétiques. Dans les cas de proche dégénérescence, de faibles modifications du spectre électronique peuvent avoir un impact plus grand sur le magnétisme. Par exemple si l'ordre énergétique de deux états excités est inversé lors du calcul CASPT2, les axes magnétiques peuvent être inversés et conduire à une toute autre interprétation des propriétés d'anisotropie du complexe.²⁶ Dans tous les complexes présentés ici, la corrélation dynamique ne modifie que faiblement le ZFS et ne modifie pas fondamentalement les rationalisations proposées.

En revanche, pour l'étude de l'interaction d'échange (d'origine purement électrostatique), la prise en compte de la corrélation dynamique est cruciale. L'interaction de configurations n'ayant lieu qu'entre états de même spin, des états de spin différents peuvent être stabilisés de manière totalement différentes ; ce qui peut affecter considérablement les paramètres décrivant l'interaction d'échange entre deux centres métalliques.

II.3.2 Couplage spin-orbite

Les fonctions d'ondes obtenues par un calcul CASSCF ou CAS/NEVPT2 sont dites *spin-free*, c'est-à-dire que seuls les effets relativistes scalaires ont été pris en compte et le couplage spin-orbite a été négligé. Elles sont alors fonctions propres des opérateurs $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$ pour un atome ou des opérateurs du groupe ponctuel auquel appartient la molécule ainsi que des opérateurs $\hat{S}^2$ et $\hat{S}_z$. L'introduction du couplage spin-orbite se fait *a posteriori*.

La méthode SO-SI que nous utilisons est variationnelle, elle consiste à diagonaliser la matrice d'interaction par le spin-orbite de toutes les composantes M_S des différents états, fondamental et excités, de la configuration électronique considérée (ou d'une partie de ces états). Les énergies de ces composantes, c'est-à-dire la diagonale de la matrice, peuvent être prise au niveau CASSCF ou CAS/NEVPT2.

L'hamiltonien décrivant le couplage spin-orbite pouvant être dérivé de l'équation de Dirac est l'hamiltonien de Breit-Pauli :^{16,27}

$$\hat{H}_{BP} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_I \sum_i \frac{Z_I}{r_{Ii}^3} (\vec{l}_{Ii} \cdot \vec{s}_i) - \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\vec{l}_{ij}}{r_{ij}^3} (\vec{s}_i + 2\vec{s}_j) \quad (2.9)$$

avec α la constante de structure fine, I les noyaux de la molécule et i et j les différents électrons du système. Le premier terme est monoélectronique et décrit le couplage du spin d'un électron avec son moment angulaire tandis que les deux autres termes décrivent le couplage entre le spin d'un électron et le moment magnétique créé par le déplacement d'un autre électron. Pour un atome, l'intégrale radiale $\langle nl | r_{Ii}^{-3} | nl \rangle$ est proportionnelle à Z_{eff}^3 . L'intensité du terme monoélectronique est donc proportionnelle à Z_{eff}^4 . Il peut donc devenir très important pour des atomes lourds. Les termes biélectroniques ne présentent pas cette dépendance par rapport à la charge des noyaux et leur intensité ne dépend que des distances r_{ij} entre les différents électrons. Cependant les termes biélectroniques ne peuvent être négligés pour une description quantitative du couplage spin-orbite.

En pratique, les termes biélectroniques sont approximés sous la forme d'un opérateur monoélectronique effectif permettant un traitement numérique plus efficace. Le logiciel MOLCAS utilise l'approximation *Atomic Mean Field Integral* (AMFI)²⁸ tandis que ORCA utilise la méthode *Spin-Orbit Mean Field* SOMF.²⁹

Afin de rationaliser nos résultats, nous utiliserons l'hamiltonien spin-orbite écrit sous la forme approchée

$$\hat{H}_{so} = \sum_i \zeta_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (2.10)$$

La constante de couplage spin-orbite ζ est un paramètre déterminable expérimentalement pour des atomes. Il est souvent admis que la constante de couplage spin-orbite est constante et peut être sortie de la somme. Bien que ça soit justifié pour un atome (dont la symétrie est sphérique), cela s'avère faux pour un complexe où les orbitales (et par conséquent les intégrales radiales) ne sont pas équivalentes. Dans ce cas, les ζ_i sont différents et sont en général plus faibles que pour un atome isolé à cause de la covalence entre orbitales d et orbitales des ligands (effet néphélauxétique).³⁰

Le couplage SO est calculé dans la base de tous les états électroniques obtenus précédemment. Bien que le nombre d'états à prendre en compte dans la matrice d'interaction spin-orbite augmente (car chaque état électronique possède une dégénérescence de $2S + 1$), il est possible d'utiliser les propriétés de symétrie de l'opérateur spin-orbite pour diminuer le nombre d'éléments de matrice à calculer.

Finalement, les fonctions d'ondes obtenues après couplage SO, exprimées comme combinaisons linéaires des différentes composantes M_S des états électroniques forment chacune une base d'une représentation irréductible du groupe double auquel appartient la molécule. Ce traitement du couplage spin-orbite ne prend pas en compte la polarisation par le spin orbite qui réviserait les coefficients des différents déterminants au sein des états électroniques et donc *in fine* au sein des états spin-orbites.

II.3.3 Extraction des résultats et hamiltoniens effectifs

Les calculs *ab initio* permettent de calculer le spectre de l'hamiltonien électronique exact. Pour l'étude des propriétés magnétiques, seuls quelques états sont pertinents (par exemple les $2S+1$ niveaux issus du terme fondamental d'un complexe, ou alors les $S+S'$ états issus du couplage isotrope entre deux centres magnétiques, *etc...*). La théorie des hamiltoniens effectifs permet, à partir des fonctions d'onde et des énergies de l'hamiltonien électronique exact, de retrouver les interactions effectives entre un petit nombre d'états conduisant au spectre observé.

Les fonctions d'ondes des niveaux ainsi que les énergies calculées permettent d'obtenir directement un certain nombre de résultats. Par exemple, pour le complexe **1** possédant un spin $S = 1$, les énergies des 3 états spin-orbites assimilables aux composantes M_S de l'état électronique fondamental permettent d'accéder directement aux paramètres D et E , en définissant le barycentre des énergies comme zéro :

$$\begin{aligned}
E_1 &= -\frac{2}{3}D \\
E_2 &= \frac{1}{3}D - E \\
E_3 &= \frac{1}{3}D + E
\end{aligned} \tag{2.11}$$

Pour le complexe **2** ($S=3/2$), les 4 composantes M_S forment deux doublets de Kramers et leur séparation est donnée par $\Delta E = 2\sqrt{D^2 + 3E^2}$. Dans ce cas il n'est pas possible de déterminer D et E . De plus, dans les deux cas, aucune information n'est disponible directement sur l'orientation du tenseur $\bar{\bar{D}}$ (équation 2.2) et donc sur l'orientation des axes magnétiques.

La théorie des hamiltoniens effectifs permet, à partir des énergies et fonctions d'ondes d'un nombre d'états spin-orbites restreints (assimilées ici aux 3 ou 4 composantes M_S de l'état électronique fondamental), de déterminer les interactions et les opérateurs d'un hamiltonien modèle. Cette méthode présente deux avantages :

- i. Extraire les interactions du modèle. Il convient de rappeler que ces interactions ne sont pas des observables mais que, grâce des techniques d'ajustement, il est souvent possible d'en extraire des valeurs à partir des données expérimentales.
- ii. Tester la validité d'un hamiltonien modèle. En effet, les modèles sont souvent anticipés à partir de l'intuition physico-chimique et même si celle-ci se révèle souvent fiable, il existe plusieurs cas où les modèles extraits rigoureusement par la théorie des hamiltoniens effectifs se sont avérés différents de ceux qui étaient communément admis par la communauté scientifique.

Les interactions effectives ne sont pas des interactions fondamentales de l'hamiltonien électronique exact. Elles traduisent une physique complexe qui peut être rassemblée dans un mécanisme effectif plus simple. Par exemple, une intégrale d'échange de spin effectif contient à la fois l'intégrale d'échange direct et le mécanisme d'échange cinétique d'Anderson (les deux électrons s'échangent en passant par une forme ionique où ils occupent tous deux le même centre magnétique).

Nous illustrons ici la construction d'un hamiltonien effectif pour le complexe **1**. Après le calcul CASPT2/SO-RASSI incluant tous les états d-d, on observe que le deuxième état électronique est à plus de 4000 cm⁻¹ de l'état fondamental (voir Figure 2.4). Il est alors légitime de considérer que le moment orbital de l'état fondamental est (presque) totalement annihilé et d'utiliser l'hamiltonien de spin (2.1) pour décrire la levée de dégénérescence de l'état électronique

fondamental T_0 . Les fonctions d'ondes, combinaisons linéaires des 30 niveaux $|T_i, M_S\rangle$ associés aux états triplets et aux 15 niveaux $|S_i, M_S = 0\rangle$ associés aux états singulets, montrent que dans les 3 niveaux spin-orbites de plus basse énergie le poids des composantes $|T_0, M_S\rangle$ est majoritaire. La première étape consiste donc à projeter les fonctions d'ondes calculées sur la base des 3 états M_S issus de T_0 . On peut alors écrire :

$$\begin{aligned} |\tilde{\psi}_1\rangle &= (-0,025 + 0,008i)|T_0, -1\rangle + (-0,932 + 0,316i)|T_0, 0\rangle + (0,025 - 0,008i)|T_0, 1\rangle \\ |\tilde{\psi}_2\rangle &= (0,699)|T_0, -1\rangle + (0,699)|T_0, 1\rangle \\ |\tilde{\psi}_3\rangle &= (-0,432 + 0,550i)|T_0, 1\rangle + (0,023 - 0,029i)|T_0, 0\rangle + (0,433 - 0,549i)|T_0, 1\rangle \end{aligned}$$

Les fonctions $\tilde{\psi}_i$ sont les fonctions propres d'hamiltonien électronique exact projetées dans l'espace modèle. Ces trois fonctions d'onde ne sont, désormais, plus normées ni orthogonales entre elles. La matrice de recouvrement $S = \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{\psi}_j \rangle$ pour ce système est donnée par

$$S = \begin{pmatrix} 0,97 & 0 & \varepsilon \\ 0 & 0,98 & \varepsilon \\ \varepsilon & \varepsilon & 0,98 \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

où ε est une quantité complexe très faible. Bien que les éléments extra-diagonaux ne soient pas nuls, on observe que S est proche de la matrice identité. On peut donc directement supposer que l'espace modèle choisi est pertinent. L'hamiltonien effectif doit respecter deux conditions : i) il doit être hermitien, ii) ses valeurs propres doivent être égales aux énergies de l'hamiltonien électronique exact, c'est-à-dire $\hat{H}_{eff}|\tilde{\psi}_i\rangle = E_i|\tilde{\psi}_i\rangle$ avec E_i l'énergie calculée *ab initio*. L'extraction de l'hamiltonien effectif se fait grâce au formalisme développé par Bloch et des Cloizeaux.^{31,32} Bloch a développé une méthode permettant à l'hamiltonien effectif de reproduire les énergies exactes. Malheureusement, ce formalisme peut conduire à un hamiltonien non hermitien. des Cloizeaux a alors proposé une méthode d'orthonormalisation des vecteurs projetés permettant d'obtenir un hamiltonien effectif hermitien. L'hamiltonien effectif de des Cloizeaux s'écrit :

$$\hat{H}_{eff} = \sum_i \left| S^{-\frac{1}{2}} \tilde{\psi}_i \right\rangle E_i \left\langle S^{-\frac{1}{2}} \tilde{\psi}_i \right| \quad (2.13)$$

où $S^{-\frac{1}{2}}$ est la matrice de recouvrement inverse dans laquelle les termes diagonaux sont portés à la puissance $\frac{1}{2}$. Pour le complexe **1**, l'hamiltonien effectif dans la base $|S = 1, M_S\rangle$ s'écrit finalement

$\hat{H}_{eff}$	$ 1,1\rangle$	$ 1,0\rangle$	$ 1,-1\rangle$
$\langle 1,1 $	31,37	-0,87	-1,46
$\langle 1,0 $	-0,87	0,05	0,88
$\langle 1,-1 $	-1,46	0,88	31,37

(2.14)

Les termes extradiagonaux possèdent également une composante imaginaire très faible et l'hamiltonien (2.14) est bien hermitien. On peut directement comparer l'hamiltonien effectif à l'expression analytique de l'hamiltonien modèle (2.2) calculé dans la même base $|S = 1, M_S\rangle$

$\hat{H}_{Modèle}$	$ 1,1\rangle$	$ 1,0\rangle$	$ 1,-1\rangle$
$\langle 1,1 $	$\frac{1}{2}(D_{xx} + D_{yy}) + D_{zz}$	$-\frac{\sqrt{2}}{2}(D_{xy} + iD_{yz})$	$\frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy} + 2iD_{xy})$
$\langle 1,0 $	$-\frac{\sqrt{2}}{2}(D_{xy} - iD_{yz})$	$D_{xx} + D_{yy}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}(D_{xy} + iD_{yz})$
$\langle 1,-1 $	$\frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy} - 2iD_{xy})$	$\frac{\sqrt{2}}{2}(D_{xy} - iD_{yz})$	$\frac{1}{2}(D_{xx} + D_{yy}) + D_{zz}$

(2.15)

On observe une parfaite analogie entre l'hamiltonien effectif (2.14) et l'hamiltonien modèle (2.15). Il est alors possible d'extraire directement les 6 composantes du tenseur $\bar{\bar{D}}$. Le système d'axe initial étant choisi de façon arbitraire, le tenseur $\bar{\bar{D}}$ extrait n'est pas diagonal.

$$\bar{\bar{D}} = \begin{pmatrix} -11,89 & 0,004 & 1,238 \\ 0,004 & -8,982 & 0, \\ 1,238 & 0, & 20,879 \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

Les éléments extra-diagonaux relativement faibles indiquent que le système d'axes arbitrairement choisi pour ce calcul est relativement proche du système d'axes magnétiques (l'axe z est choisi le long de la liaison Ni-N₃). Les paramètres d'anisotropie D et E peuvent être extraits directement de la diagonalisation du tenseur et ici on obtient $D = 31,4 \text{ cm}^{-1}$ et $E = 1,5 \text{ cm}^{-1}$.

La matrice de passage P permettant de diagonaliser $\bar{\bar{D}}$ ($\bar{\bar{D}}_{diag} = P^{-1} \cdot \bar{\bar{D}} \cdot P$), composée des vecteurs propres de $\bar{\bar{D}}$ permet de trouver le système d'axes magnétiques. Les coordonnées des atomes du complexe dans le système d'axes magnétiques sont données par $\vec{r}' = P^{-1} \cdot \vec{r}$, avec $\vec{r}$ les coordonnées initiales et $\vec{r}'$ les coordonnées des atomes dans le système d'axes magnétiques.

Finalement, un calcul du même type peut être effectué avec la molécule orientée dans le système d'axes magnétiques afin de s'assurer que le tenseur $\bar{\bar{D}}$ extrait est directement diagonal. A l'issue de ce second calcul, l'élément hors diagonal le plus important est inférieur à 10^{-2} , on peut donc considérer qu'il s'agit bien du système d'axes magnétiques. Cela permet également d'avoir l'expression des fonctions d'ondes et des orbitales dans ce système d'axes. Dans la plupart des cas, la lecture et l'analyse des fonctions d'ondes s'en trouvent facilitées.

La Figure 2.5 représente les complexes **1** et **2** et l'orientation de leurs axes magnétiques respectifs. Pour le complexe **1**, l'axe de difficile aimantation est suivant la liaison Ni-azoture. L'axe intermédiaire (X) et l'axe de facile aimantation (Y) sont contenus dans le plan du ligand TMC. Pour **2**, l'axe de difficile aimantation (Z) est selon les liaisons Co-TMC, l'axe (X) intermédiaire est selon la liaison Co-azoture et l'axe de facile aimantation (Y) est selon les autres liaisons Co-TMC.

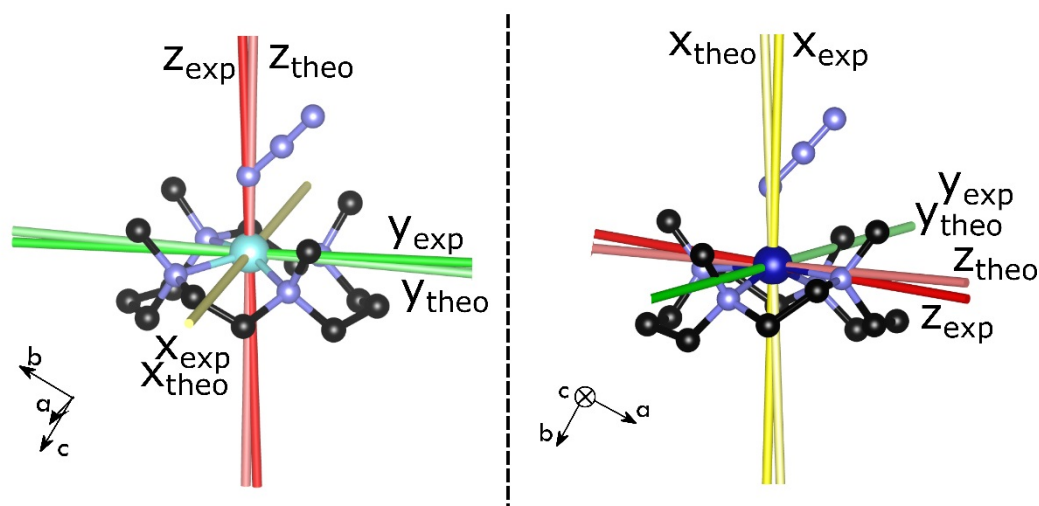


Figure 2.5 : orientation des systèmes d'axes magnétiques pour les complexes **1** (gauche) et **2** (droite) issus des calculs *ab initio* (CAS(7,10)PT2/SO-RASSI avec des bases d'orbitales de type ANO-RCC : TZV pour Co, Ni et N, DZV pour C et H) et des mesures de magnétométrie torque. Ni : turquoise, Co : bleu foncé, N : bleu clair, C : noir. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour la clarté.

Pour les deux complexes, l'accord entre les mesures de magnétométrie torque et les calculs *ab initio* est très satisfaisant. Les propriétés magnétiques de ces deux complexes seront étudiées plus en détail dans la partie 2.5.

II.4 Rationalisation

Les calculs *ab initio* permettent de calculer précisément les propriétés magnétiques de complexes mononucléaires. Les résultats de ces calculs apportent énormément d'informations grâce aux fonctions d'ondes calculées. Cependant, à part le spectre directement accessible,

l'expression des fonctions d'ondes ne permet généralement pas une lecture rapide et intuitive des propriétés. L'utilisation de la théorie des hamiltoniens effectif présentée dans la partie précédente est un moyen permettant d'extraire des informations des résultats du calcul.

Pour des complexes de métaux de transition, la rationalisation utilisant l'opérateur spin-orbite (2.10) et la théorie des perturbations à l'ordre deux est adaptée. En effet, l'intensité de la répulsion électronique est de l'ordre du millier de cm^{-1} alors que le couplage spin-orbite est de l'ordre de la centaine de cm^{-1} (souvent beaucoup moins). Ce modèle présente un avantage majeur pour pouvoir arriver à des corrélations magnéto-structurales. En effet, il est important de noter que le seul paramètre qu'il est possible de contrôler chimiquement est la nature des ligands. La seule façon de modifier l'anisotropie magnétique est donc la manipulation du moment orbital grâce au contrôle de la symétrie et du champ de ligands.

La rationalisation et d'une certaine façon la prédiction des propriétés magnétiques d'un complexe de métal 3d reposent donc sur deux analyses séparées. La première est de pouvoir relier la géométrie du complexe à sa structure électronique. La deuxième est, à partir de la structure électronique de ce complexe, pouvoir calculer ou estimer l'intensité du couplage spin-orbite. Ainsi il est possible de faire un lien presque direct entre la géométrie d'un complexe et ses propriétés magnétiques. L'utilisation de modèles simples doit permettre d'identifier les paramètres pertinents pour expliquer la nature et l'intensité de l'anisotropie magnétique. La Figure 2.6 décrit schématiquement l'approche utilisée :

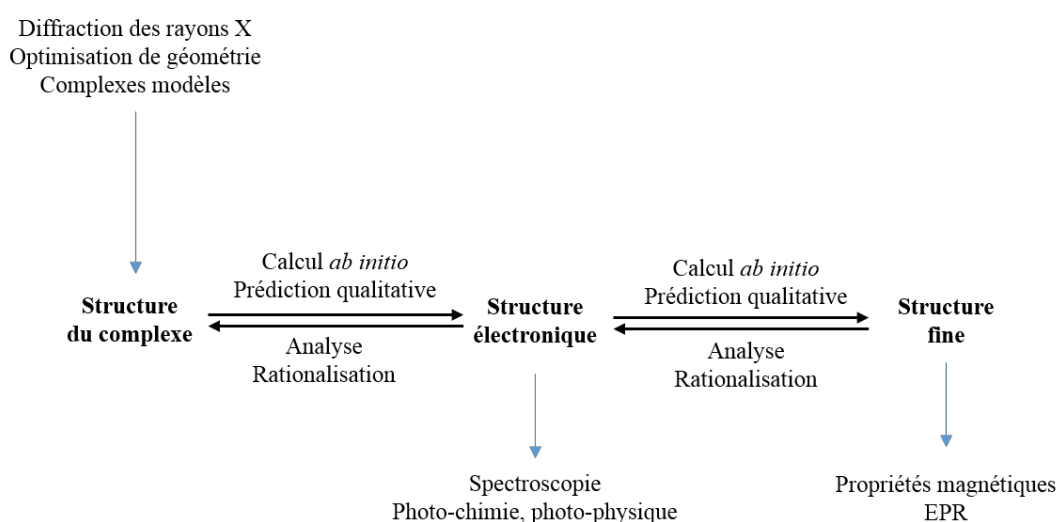


Figure 2.6 : schéma décrivant les différentes étapes dans les calculs et la rationalisation des propriétés magnétiques d'un complexe.

L'interprétation des propriétés magnétiques d'un complexe peut donc se décomposer en plusieurs étapes, simplifiant ainsi l'analyse et permettant de quantifier les différents effets ayant un impact sur les propriétés magnétiques.

Dans la partie II.3 les méthodes de calcul permettant d'obtenir les propriétés magnétiques de complexes ont été présentées. Dans la suite je présente les modèles simples qui permettent la lecture et l'analyse de ces résultats. Enfin ces théories seront utilisées pour décrire et rationaliser l'anisotropie magnétique des complexes **1** et **2**.

II.4.1 Structure électronique / champ de ligands

Les calculs *ab initio* permettent de reproduire le spectre électronique des complexes de façon extrêmement précise. Cependant, en raison de sa complexité, l'hamiltonien électronique exact n'est pas adapté pour l'interprétation d'un spectre ou des propriétés magnétiques d'une molécule.

La description de la structure électronique des complexes de métaux de transition peut en général être déterminée grâce à la théorie du champ cristallin. La première dérivation de ce modèle est due à Bethe en 1929 et décrit la levée de dégénérescence des niveaux atomiques sous l'effet d'un champ électrostatique.³³ Bien que cette description puisse paraître simpliste, elle permet une description raisonnable de la physique gouvernant le spectre d'un complexe de métal de transition. Depuis, ce modèle a été amélioré pour devenir la théorie du champ de ligands qui prend en compte les effets de covalences grâce à une approche basée sur la théorie des orbitales moléculaires.³⁴

L'intensité du champ créé par les ligands peut être très variable. Pour rationaliser le spectre d'un complexe l'hamiltonien est généralement décomposé comme :

$$\hat{H} = \hat{H}_{atome} + \hat{H}_{champ\ cristallin}$$

Avec $\hat{H}_{atome}$ décrivant la structure électronique du métal et $\hat{H}_{champ\ cristallin}$ décrivant l'effet des ligands sur le métal. Deux cas limites peuvent être utilisés pour rationaliser le spectre d'un complexe:

- i. $\hat{H}_{atome} \gg \hat{H}_{champ\ cristallin}$
- ii. $\hat{H}_{champ\ cristallin} \gg \hat{H}_{atome}$

Dans la première situation, le champ cristallin est supposé très faible et traité comme une perturbation ; la structure électronique du complexe sera très proche de celle de l'atome isolé. Dans

le deuxième cas, on considère que le champ des ligands est beaucoup plus intense que la corrélation électronique au sein de l'atome ; la corrélation des électrons 3d est donc négligée.

Ces deux cas représentent des limites théoriques et peu d'exemples réels rentrent dans l'une de ces deux catégories. Les métaux 3d représentent des systèmes intéressants car ils peuvent exister dans un état bas-spin (BS) lorsque le champ est fort ou haut-spin (HS) lorsque le champ des ligands est faible. Cette particularité des métaux 3d par rapport aux métaux 4d et 5d implique que ces deux approches peuvent être pertinentes.

Les deux parties suivantes présentent les avantages et inconvénients de chacun de ces formalismes en insistant sur leurs intérêts et leurs limites pour la description des propriétés magnétiques.

II.4.1.a L'approche champ faible

Lorsque le champ créé par les ligands est faible par rapport à la répulsion électronique, il peut être traité comme une perturbation de l'atome isolé. En symétrie sphérique, les états électroniques de l'atome ^{2S+1}L voient la dégénérescence de leurs niveaux M_L levée sous l'effet du champ des ligands. Pour un terme spectroscopique donné, l'hamiltonien décrivant cette levée de dégénérescence est donné par l'équation (2.4) reposant sur les opérateurs de Stevens. Contrairement aux hamiltoniens de spin agissant dans l'espace des spins $|S M_S\rangle$, il agit ici dans la base des fonctions spatiales $|L M_L\rangle$. Pour des métaux de transition le spin maximal peut atteindre 5/2 et le moment angulaire maximal peut atteindre $L = 6$. Tous les opérateurs de Stevens d'ordre pair avec $k \geq 2L$ devant être considérés, le nombre d'opérateurs à considérer peut devenir très important en l'absence de symétrie. Cependant, il est raisonnable de considérer que les opérateurs d'ordre élevé ont une faible contribution à la levée de la dégénérescence et peuvent être négligés. En général l'état électronique fondamental d'un métal 3d est bien séparé en énergie des autres états électroniques et les termes décrivant les couplages entre ces états peuvent être négligés.

Physiquement, l'approche champ faible consiste en un développement multipolaire de l'interaction électrostatique entre la densité électronique du métal et celle des ligands. Les ligands créent un champ électrique au niveau du métal. Lors du développement multipolaire, le champ créé par les ligands est décrit par le potentiel scalaire au niveau du noyau, le champ électrique (dérivée du potentiel scalaire) et des dérivées successives du champ au niveau du noyau. La densité électronique du métal est décrite par sa charge totale (monopole), son dipôle, quadripôle, etc. Dans le formalisme de Stevens, les opérateurs $O(k)$ d'ordre k représentent les $2k$ -pôles du centre magnétique et les coefficients B_k décrivent la symétrie du champ : le monopole interagit avec le

potentiel, le dipôle avec le champ électrique, les quadripôle avec les dérivées secondes du potentiel au niveau du noyau, etc...

La description du champ cristallin par l'approche champ faible est peu utilisée pour l'étude de complexes 3d où l'approche champ fort est généralement privilégiée. Pour les complexes de lanthanides où le champ cristallin est très faible, cette approche est courante pour décrire la levée de dégénérescence des états spin-orbite atomiques $^{2S+1}L_J$ avec cette fois l'opérateur champ cristallin agissant dans l'espace du moment angulaire total $|J M_J\rangle$.

II.4.1.b L'approche champ fort

Lorsque le champ de ligands est fort, il peut être légitime de considérer que les interactions électrostatiques entre les électrons du métal et les ligands sont beaucoup plus fortes que les interactions entre les différents électrons du métal. Dans l'approche champ fort, la corrélation électronique entre électrons métalliques est donc complètement négligée et chaque électron peut donc être décrit par son orbitale. Cette vision mono-électronique du champ cristallin présente de nombreux avantages. Elle permet une description de la structure électronique en termes d'orbitales moléculaires. Cela permet une explication intuitive du spectre électronique basée sur les propriétés chimiques des ligands et facilement compréhensible par des chimistes.

Dans cette méthode, les énergies des orbitales à caractère métallique sont données par les paramètres de champ cristallin associés à un moment angulaire $l = 2$ (Hamiltonien 2.4). Comme dans l'approche champ faible, le nombre de paramètres augmente rapidement lorsque la symétrie diminue (jusqu'à atteindre 15 paramètres pour un complexe de symétrie C_1). L'énergie de chacune des configurations électroniques est obtenue en négligeant la covalence. Dans ce cas, les intégrales bi-électroniques pour les orbitales d en fonction des paramètres de Racah sont tabulées.¹⁹ Le spectre final est alors obtenu en calculant et en diagonalisant les matrices d'interaction de configuration pour les états de même symétrie et de spin. Pour des complexes de haute symétrie, les faibles dimensions des matrices permettent d'obtenir des expressions analytiques relativement simples pour les énergies et les fonctions d'onde.

Les approches par champ faible et fort sont strictement équivalentes si l'on considère toutes les configurations électroniques (champ fort) et tous les états atomiques (champ faible). La figure 2.7 résume ces deux cas limites.

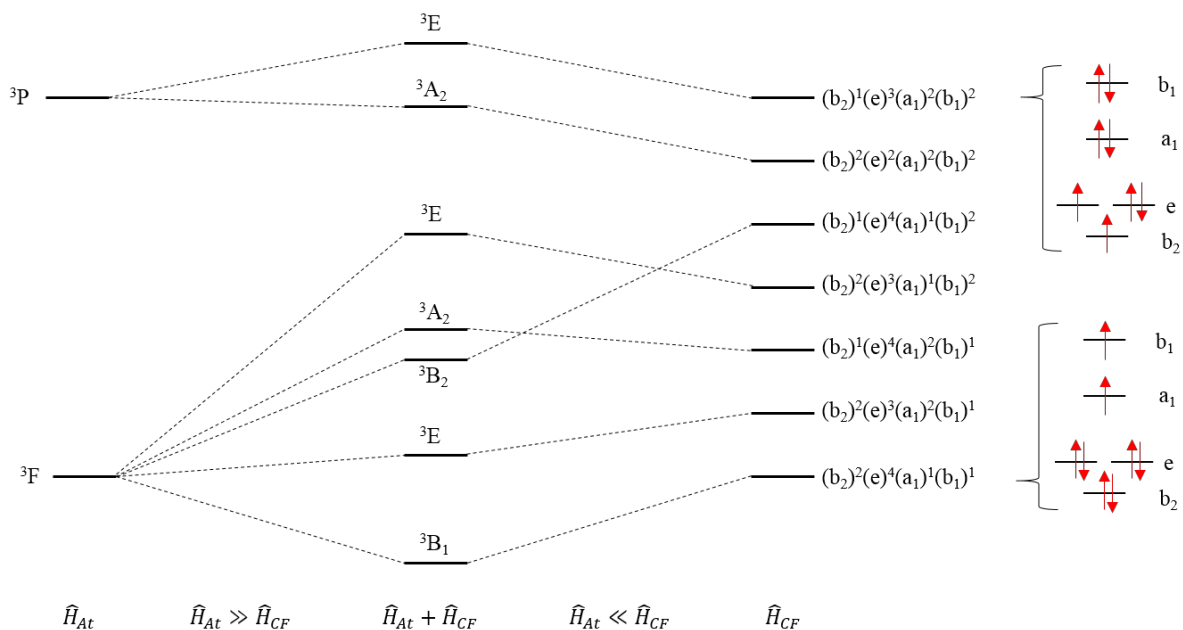


Figure 2.7 : description de la structure électronique du complexe de Nickel dans une symétrie C_{4v} . A gauche le champ créé par les ligands est considéré comme inexistant (champ faible), à droite les interactions entre électrons métalliques sont complètement négligées (champ fort).

Les spectres électroniques obtenus par ces méthodes sont beaucoup moins précis que ceux qui peuvent être obtenus par des méthodes *ab initio*, par exemple un calcul CASPT2. Leur principal avantage réside dans l'obtention d'expressions analytiques pour les fonctions d'ondes et les énergies. Il est alors possible d'identifier quasiment instantanément l'effet d'un des paramètres sur le spectre, et finalement sur les propriétés magnétiques. Malheureusement, ce genre de dérivation n'est possible que pour des complexes possédant une haute symétrie. Pour des complexes de basse symétrie, le nombre de paramètres à inclure devient rapidement très grand (nombre d'opérateurs de Stevens pour l'approche champ faible, différences d'énergie et taille de la matrice d'interaction de configurations pour l'approche champ fort) et ces méthodes deviennent donc beaucoup plus complexes et leur intérêt pour la rationalisation devient questionnable. Le choix d'un modèle par rapport à un autre dépend de la nature du système. Pour l'étude de l'anisotropie magnétique, ces deux approches permettent d'obtenir différents résultats et il sera montré dans la suite qu'il est nécessaire d'utiliser les deux formalismes.

Le principal intérêt des calculs *ab initio* est donc d'obtenir des résultats fiables pour des complexes de basse symétrie. L'analyse des fonctions d'ondes des différents états électroniques permet de comprendre quels sont les paramètres structuraux ou/et électroniques importants contrôlant le spectre. Il est alors possible, en se basant sur une intuition chimique, de concevoir des ligands permettant d'imposer une symétrie et un champ de ligand donné afin d'obtenir le spectre désiré.

II.4.2 Couplage Spin-Orbite

L'anisotropie magnétique n'apparaît qu'après la prise en compte du couplage spin-orbite (et/ou du couplage spin-spin). La seconde étape de la rationalisation des propriétés magnétiques d'un complexe consiste donc à expliquer la nature et l'intensité du ZFS par rapport au spectre et aux fonctions d'ondes *spin-free* calculées précédemment (Figure 2.).

Pour expliquer simplement l'effet du couplage spin-orbite, il est possible d'utiliser l'hamiltonien :

$$\hat{H}_{SO} = \zeta \sum_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (2.17)$$

où ζ est la constante de couplage spin-orbite considérée. Cet opérateur agit dans l'espace des fonctions d'ondes *spin-free* exprimées comme combinaisons linéaires de déterminants de Slater.

Pour rationaliser l'effet du couplage SO entre deux déterminants, il est intéressant d'exprimer le produit scalaire $\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i = \hat{l}_x \hat{s}_x + \hat{l}_y \hat{s}_y + \hat{l}_z \hat{s}_z$ en utilisant les composantes sphériques des opérateurs $\vec{l}$ et $\vec{s}$ grâce aux relations suivantes :

$$\begin{aligned} \hat{j}_0 &= \hat{j}_z \\ \hat{j}_{\pm} &= \hat{j}_x \pm i\hat{j}_y \end{aligned} \quad (2.18)$$

où j représente indistinctement l ou s . L'hamiltonien SO s'écrit finalement :

$$\hat{H}_{SO} = \zeta \sum_i \left(\hat{l}_{i0} \hat{s}_{i0} - \frac{1}{2} (\hat{l}_{i+} \hat{s}_{i-} + \hat{l}_{i-} \hat{s}_{i+}) \right) \quad (2.19)$$

Pour calculer les éléments de matrice de cet hamiltonien, il est nécessaire d'exprimer les orbitales à l'aide des harmoniques sphériques. Les parties angulaires des orbitales d sont données par :

$$\begin{aligned} d_{x^2-y^2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{-2}^2 + Y_2^2) \\ d_{xy} &= \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{-2}^2 - Y_2^2) \\ d_{xz} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{-1}^2 - Y_1^2) \\ d_{yz} &= \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{-1}^2 + Y_1^2) \end{aligned} \quad (2.20)$$

$$d_{z^2} = Y_0^2$$

Les opérateurs d'échelle $\hat{j}_{\pm}$ agissent sur les harmoniques sphériques comme :

$$\hat{j}_{\pm}|Y_m^j\rangle = \sqrt{j(j+1) \pm m(m-1)}|Y_{m\pm 1}^j\rangle \quad (2.21)$$

Il est finalement possible de calculer l'effet de l'opérateur (2.17) sur un déterminant de Slater. Une matrice très utile est celle de l'opérateur spin-orbite dans la base des 10 spin-orbitales 3d :³⁵

$\hat{H}_{SO}$	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{yz}	d_{xz}	d_{xy}	$\bar{d}_{z^2}$	$\bar{d}_{x^2-y^2}$	$\bar{d}_{yz}$	$\bar{d}_{xz}$	$\bar{d}_{xy}$
d_{z^2}	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{i\sqrt{3}}{2}\zeta$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\zeta$	0
$d_{x^2-y^2}$	0	0	0	0	$-i\zeta$	0	0	$\frac{i}{2}\zeta$	$\frac{1}{2}\zeta$	0
d_{yz}	0	0	0	$\frac{i}{2}\zeta$	0	$-\frac{i\sqrt{3}}{2}\zeta$	$-\frac{i}{2}\zeta$	0	0	$-\frac{1}{2}\zeta$
d_{xz}	0	0	$-\frac{i}{2}\zeta$	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}\zeta$	$-\frac{1}{2}\zeta$	0	0	$\frac{i}{2}\zeta$
d_{xy}	0	$i\zeta$	0	0	0	0	0	$\frac{1}{2}\zeta$	$-\frac{i}{2}\zeta$	0
$\bar{d}_{z^2}$	0	0	$\frac{i\sqrt{3}}{2}\zeta$	$\frac{\sqrt{3}}{2}\zeta$	0	0	0	0	0	0
$\bar{d}_{x^2-y^2}$	0	0	$\frac{i}{2}\zeta$	$-\frac{1}{2}\zeta$	0	0	0	0	0	$i\zeta$
$\bar{d}_{yz}$	$-\frac{i\sqrt{3}}{2}\zeta$	$-\frac{i}{2}\zeta$	0	0	$\frac{1}{2}\zeta$	0	0	0	$-\frac{i}{2}\zeta$	0
$\bar{d}_{xz}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\zeta$	$\frac{1}{2}\zeta$	0	0	$\frac{i}{2}\zeta$	0	0	$\frac{i}{2}\zeta$	0	0
$\bar{d}_{xy}$	0	0	$-\frac{1}{2}\zeta$	$-\frac{i}{2}\zeta$	0	0	$-i\zeta$	0	0	0

(2.22)

Pour analyser le couplage spin-orbite entre deux états électroniques, l'hamiltonien (2.17) peut être décomposé en deux parties. Le premier terme $\hat{l}_0\hat{s}_0 \equiv \hat{l}_z\hat{s}_z$ ne modifie pas la valeur de M_S et couplera des déterminants de même valeur de $|M_l|$ et $\Delta M_S = 0$. Pour des états de même spin, le couplage SO entre l'état fondamental et cet état excité conduira à une contribution négative à D . Dans le cas du complexe **1** et si l'on suppose une symétrie C_{4v} exacte, un exemple d'un tel couplage est le couplage entre l'état fondamental 3B_1 et le deuxième triplet excité 3B_2 (voir Figure 2.8).

Dans l'approche champ fort, les fonctions d'ondes pour $M_S = 1$ de chacun de ces états sont simplement données par $|x^2 - y^2 z^2|$ et $|xy z^2|$.¹ Le couplage spin-orbite entre ces deux états est donc donné par $\langle x^2 - y^2 | \hat{H}_{SO} | xy \rangle = -i\zeta$ d'après la matrice (2.22). La contribution de l'état 3B_2 au ZFS peut être estimée grâce à la théorie des perturbations à l'ordre 2 :

$$D({}^3B_2) = \frac{|\langle x^2 - y^2 | \hat{H}_{SO} | xy \rangle|^2}{\Delta E({}^3B_1, {}^3B_2)} = \frac{\zeta^2}{\Delta E(x^2 - y^2, xy)} \quad (2.23)$$

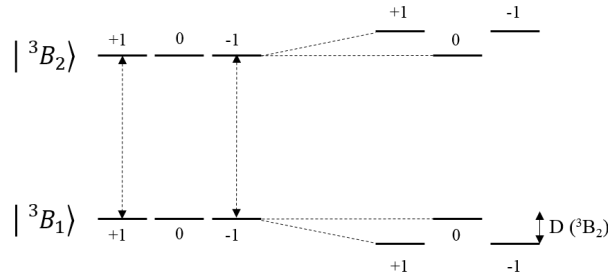


Figure 2.8 : représentation schématique de l'effet du couplage spin-orbite entre deux états électroniques impliquant la partie $\hat{l}_z \hat{s}_z$ de H_{so} et conduisant à une contribution négative à D .

Dans ce cas particulier, l'apport des modèles simples décrit plus haut est extrêmement pertinent. La contribution de l'état excité 3B_2 au ZFS peut se trouver très rapidement et l'expression analytique obtenue est très simple et permet de relier directement l'intensité de la contribution à la différence d'énergie entre les orbitales x^2-y^2 et xy . La simplicité de ce cas vient du fait que les deux états 3B_1 et 3B_2 sont les seuls à posséder cette symétrie parmi les 10 états triplets considérés ici et il n'y a donc pas d'interaction de configurations possible. De plus, les énergies relatives des deux déterminants dépendent seulement de la différence d'énergie des orbitales (et pas des paramètres de Racah B ou C).

La deuxième partie $\hat{l}_+ \hat{s}_- + \hat{l}_- \hat{s}_+$ de l'hamiltonien spin-orbite couple quant à elle des déterminants avec $\Delta M_L = -\Delta M_S = \pm 1$. Pour un complexe de Ni^{II} en symétrie C_{4v} , cette situation a lieu par exemple entre l'état fondamental et le premier état excité de symétrie 3E . Une des deux fonctions $M_S = 1$ composant cet état doublement dégénéré peut en première approximation s'écrire $|xz z^2|$ et sa composante $M_S = 0$ comme $(|xz \bar{z} z^2| + |\bar{x} \bar{z} z^2|)/\sqrt{2}$. La théorie des perturbations à l'ordre

¹ Pour la clarté, tous les déterminants de Slater donnés ne contiennent que les électrons non appariés.

2 indique alors que le couplage spin-orbite entre l'état fondamental et l'état 3E contribue au D total à hauteur de :

$$D(^3B_2) = \frac{3\zeta^2}{4\Delta E(^3E, ^3B_2)} = \frac{3\zeta^2}{4\Delta E(z^2, xy)} \quad (2.24)$$

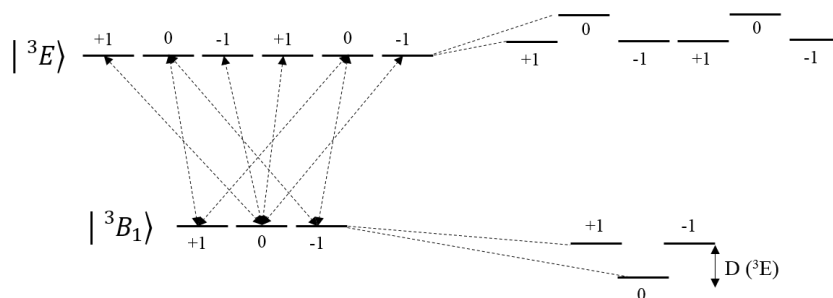


Figure 2.9 : représentation schématique de l'effet du couplage spin-orbite entre deux états électroniques impliquant la partie $\hat{l}_x \hat{s}_x + \hat{l}_y \hat{s}_y$ de H_{so} et conduisant à une contribution positive à D .

Cependant, pour le couplage l'expression analytique peut s'avérer beaucoup plus compliqué. En effet, la fonction d'ondes $M_S = 1$ du premier état excité est une combinaison linéaire de trois déterminants de Slater (et non pas un seul comme dans l'exemple précédent), dont les poids respectifs dépendent de l'intensité de l'interaction de configurations. Le traitement semi-quantitatif dépendra donc de nombreux paramètres qui peuvent être difficiles à estimer. L'intensité de l'interaction de configurations dépend en grande partie de la distorsion du complexe (ici la différence par rapport à une symétrie D_{4h}) qui est très difficile de quantifier.

Dans toutes ces expressions analytiques, la constante spin-orbite ζ décrivant la partie radiale de l'opérateur spin-orbite a été considérée comme isotrope. Ce n'est évidemment pas le cas pour un complexe où les différentes orbitales 3d interagissent différemment avec les ligands. Cependant, cette approximation est assez justifiée pour ces complexes 3d où l'interaction métal-ligand est faible.

II.5 Les complexes $[\text{Ni}(\text{TMC})\text{N}_3]^+$ et $[\text{Co}(\text{TMC})\text{N}_3]^+$

II.5.1 Les différentes orientations des axes magnétiques

Les calculs *ab initio* ainsi que les mesures de magnétométrie torque indique que les axes magnétiques n'ont pas la même orientation par rapport aux liaisons métal-ligands pour les complexes **1** et **2** (Figure 2.5). Pour le complexe **1**, l'axe de difficile aimantation est orienté suivant la liaison Ni-azoture et le plan de facile aimantation décrit par les axes x et y est dans le plan du

ligand TMC. Pour le complexe **2**, l'axe z de difficile aimantation est selon une liaison Co-N(TMC). Afin de comprendre ces différentes orientations il est nécessaire d'analyser les structures de ces deux complexes.

Le complexe **1** appartient au groupe ponctuel C_s , avec le plan de symétrie contenant l'atome de nickel et le ligand azoture. Cependant, on remarque que le complexe est assez proche d'une géométrie pyramide à base carré (PBC, où la base carrée serait formée par les quatre atomes d'azote du ligand TMC) tandis que le complexe **2** possède une géométrie proche de la bipyramide trigonale (BPT, avec la base triangulaire contenant l'azoture et deux atomes d'azote du TMC).

La différence entre les structures idéales PBC et BPT peuvent se quantifier à l'aide du paramètre $\tau = |\alpha - \beta|/60$ avec α et β les deux angles en degrés décrits dans la Figure 2.10. Lorsque $\alpha = \beta$, τ vaut 0 et la symétrie est exactement C_{4v} . $\tau = 1$ indique que α et β diffèrent de 60° et que la symétrie est D_{3h} . Dans ce cas de figure, l'axe de rotation C_3 est selon les directions x ou y. Pour le complexe **1**, $\alpha = \beta = 162.4^\circ$ ($\tau = 0$) tandis que pour le complexe **2**, $\alpha = 168.6^\circ$ et $\beta = 141.1^\circ$, correspondant à $\tau = 0.46$. Le complexe **1** est donc très proche d'une symétrie C_{4v} tandis que le complexe **2** adopte une géométrie intermédiaire entre les géométries BPT et PBT. L'orientation de l'axe z magnétique le long du pseudo-axe C_3 indique cependant que, du point de vue magnétique, **2** est plus proche d'une symétrie D_{3h} .

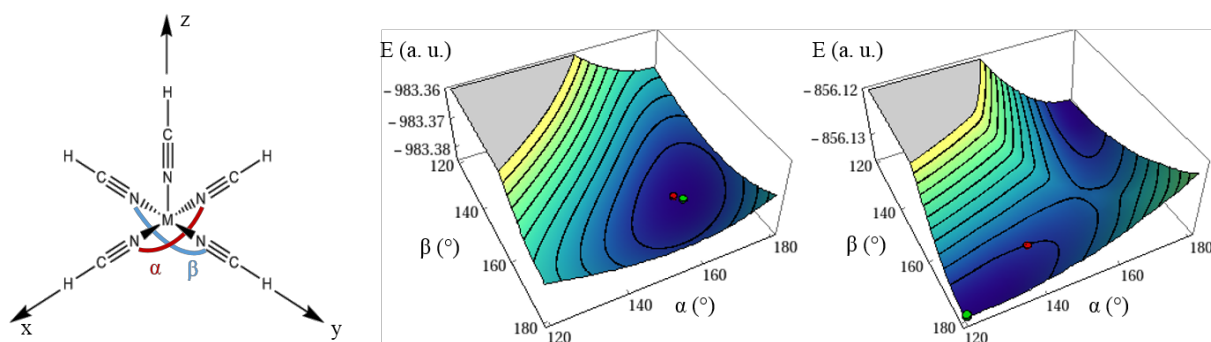


Figure 2.10 : schéma (à gauche) du complexe modèle $[M(NCH)_5]^{2+}$ dans une symétrie C_{4v} et des angles α et β . Schémas de droite : énergies CASSCF de l'état fondamental de ce complexe en fonction de ces deux angles.

Ces différentes géométries en fonction du métal peuvent s'expliquer simplement en notant que la structure PBT pour un complexe de cobalt entraîne un état électronique fondamental dégénéré soumis à un effet Jahn-Teller et le complexe se distord de façon à lever cette dégénérescence. Inversement, le complexe de nickel serait soumis au même type de distorsion s'il avait une symétrie D_{3h} . La Figure 2.10 représente les surfaces d'énergies potentielles de l'état fondamental pour les complexes modèles $[M(NCH)_5]^{2+}$ illustrant ces effets. Pour le nickel, le minimum est bien sur la diagonale $\alpha = \beta$ indiquant une préférence pour une structure C_{4v} alors

que pour le cobalt, le minimum se situe pour un des angles valant 180° et l'autre 120° (symétrie D_{3h}). Le point vert représente les angles obtenus pour une optimisation de la géométrie des deux complexes. Les structures optimisées montrent également de légères variations dans les distances M-NCH non-équivalentes (fixées à 2 Å dans les calculs CASSCF). Le point rouge représente les angles expérimentaux dans les complexes **1** et **2**.

Ces observations montrent que la structure de ces complexes est à la fois gouvernée par le ligand, mais aussi par la structure électronique du métal. Cependant, d'autres effets peuvent avoir une influence. Un rôle important sur la structure d'un complexe notamment l'arrangement des complexes au sein de la maille cristalline. L'étude d'un ensemble de structure de complexes $[M(\text{TMC})\text{L}]\text{X}$ présents dans la base de données cristallographiques CSD (*Cambridge Structural Database*) a été effectuée grâce au logiciel Shape.³⁶ Ce logiciel permet la comparaison de structures moléculaires aux principaux polyèdres de coordination et indique la déviation entre la structure exacte et le polyèdre idéalisé à l'aide d'un seul paramètre. Les complexes ont été comparés aux structures BPT (D_{3h}) et PBC (C_{4v}). Seule la première sphère de coordination du métal a été considérée pour l'analyse. Shape ne considère pas la nature des ligands, seul le polyèdre de coordination est pris en compte. Bien que la nature du ligand joue un rôle primordial dans la chimie et dans les propriétés magnétiques de complexes, l'analyse de la seule géométrie permet d'obtenir un certain nombre d'informations. Plus le paramètre donné par Shape est faible, plus la structure est proche du polyèdre idéal.

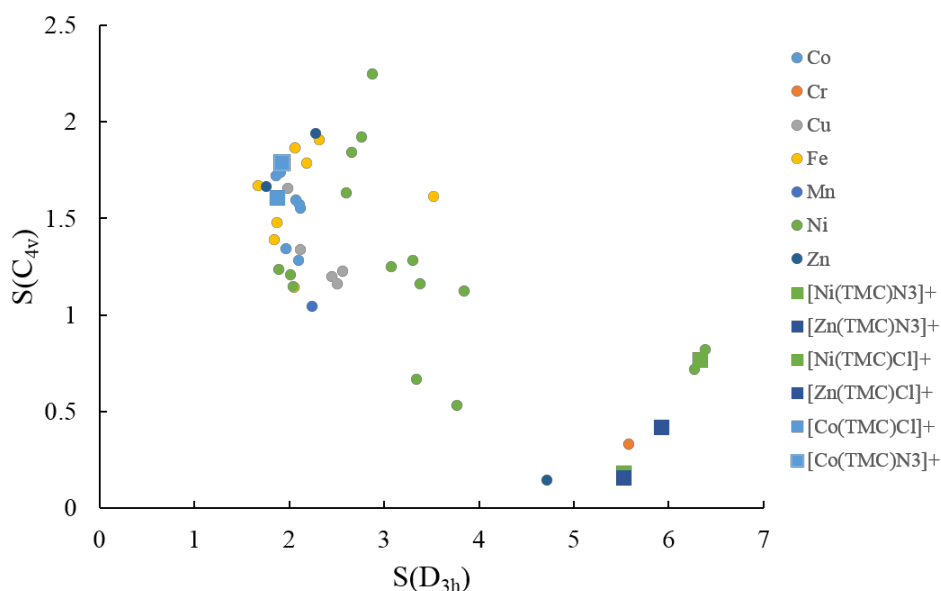


Figure 2.11 : paramètres issus de Shape pour les géométries bipyramide trigonale (D_{3h}) et pyramide à base carré (C_{4v}) pour un ensemble de complexes $[M(\text{TMC})\text{L}]^+$. Les ronds sont les résultats provenant de structures cristallographiques connues, les carrés correspondent à des optimisations de géométrie par DFT (wB97XD/TZVP).

Les différents complexes peuvent avoir cristallisé dans différents groupes d'espaces et avec différents contre-ions expliquant l'existence de complexes chimiquement identiques mais structuralement différents. Il est difficile d'observer une tendance générale sur la Figure 2.11. Cependant, il est possible d'obtenir quelques informations sur le comportement du ligand TMC. La partie inférieure gauche de la figure 2.11 ne peut pas être peuplée étant donné l'impossibilité d'avoir simultanément une structure C_{4v} et D_{3h} . L'ensemble des points représente donc les structures possibles du ligand TMC dans les complexes de type $[M(TMC)L]$. On observe une limite minimale pour la valeur de $S_{\min}(D_{3h})$ autour de 1,7 ; alors que $S_{\min}(C_{4v}) = 0.14$ et que 7 complexes ont une valeur de $S(C_{4v})$ inférieure à 1. C'est l'indication que le ligand permet une symétrie C_{4v} quasiment parfaite tandis qu'une symétrie D_{3h} est impossible. Les 7 complexes de cobalt(II) se situent quasiment tous dans la région où $S(D_{3h})$ est minimal (la valeur maximale de $S(D_{3h})$ pour les complexes de Co(II) est de 2.11). Le Co(II) tendrait donc à imposer une géométrie D_{3h} , en accord avec l'analyse précédente. Les complexes de nickel(II) sont, en revanche, répartis de façon plus disparate et avec des valeurs de $S(C_{4v})$ généralement plus faibles que pour les complexes de cobalt(II), indiquant plutôt une préférence pour une symétrie C_{4v} par rapport à une symétrie D_{3h} .

Les complexes de Zn(II) (d^{10}) n'ont pas de préférence géométrique imposée par leur structure électronique ; on observe qu'ils se répartissent sur toute la figure. Le complexe qui a la géométrie la plus proche de la PBC possède un ligand Cl tandis que les deux complexes préférant une géométrie BPT possèdent un ligand carbonate ou un H_2O comme ligand axial.

Il est difficile de quantifier les effets de la structure cristalline sur la géométrie des complexes. Une optimisation de la géométrie par DFT permet cependant « d'enlever » les effets de matrice et simule une molécule en phase gaz. Dans cette situation, la géométrie est entièrement déterminée par la structure électronique et les seuls paramètres pertinents sont alors la nature du métal et celle du ligand axial. Les valeurs CSM pour les structures des complexes $[M(TMC)L]^+$ (avec $L = Cl^-$ ou N_3^-) obtenues par DFT sont représentées par les carrés dans la Figure 2.11. Il apparaît qu'en absence d'environnement cristallin, les complexes de nickel(II) et de zinc(II) semblent préférer une géométrie plus proche de la PBC, tandis que les deux complexes de cobalt sont plus proches de la géométrie BPT. Il est donc raisonnable de conclure que dans cette situation, la nature du métal a un impact direct sur la géométrie adoptée par le ligand TMC. Il est important de garder à l'esprit que la structure optimisée par DFT dépend de la structure initiale, et les résultats obtenus doivent être considérés avec précaution.

Les paramètres responsables de la géométrie d'un complexe au sein d'un cristal moléculaire sont nombreux et pour la plupart difficilement prédictibles, notamment les effets de matrice. Les deux complexes **1** et **2** montrent que des faibles différences structurales peuvent grandement changer l'orientation des axes magnétiques et le « design » des propriétés magnétiques d'un complexe passe en partie par la prédiction juste de la structure qu'adopteraient les ligands multi-dentes utilisés.

II.5.2 Le complexe $[\text{Ni}(\text{TMC})\text{N}_3]^+$

Pour la plupart des complexes de métaux de transition, il est souvent admis que seuls les états excités les plus bas en énergie contribuent de manière non négligeable au ZFS. Ce raisonnement se base sur l'utilisation de la théorie des perturbations qui, au deuxième ordre, indique que l'effet du couplage SO est inversement proportionnel à la différence d'énergie entre les états non perturbés. Il sera montré dans le chapitre suivant que cet argument n'est pas suffisant et que des états électroniques excités très hauts en énergie peuvent avoir une influence non négligeable sur l'anisotropie magnétique. Cependant, nous nous limitons ici à une description qualitative et nous étudierons seulement les états électroniques excités ayant la plus grande influence sur le ZFS.

Les valeurs des paramètres de l'hamiltonien de spin obtenues expérimentalement et par des calculs *ab initio* sont données dans le tableau 2.1. Des bases d'orbitales de types ANO-RCC^{24,25} (TZVP pour Ni et N; DZVP pour les autres atomes) ont été utilisées.

Tableau 2.1 : paramètres d'anisotropie magnétiques expérimentaux et calculés pour le complexe $[\text{Ni}(\text{TMC})\text{N}_3]^+$.

	D (cm-1)	E (cm-1)
RPE	20.9	0.2
	22.3	0.2
Aimantation	20	0 – 6.6
CAS(8,10)SCF/SO-RASSI	32.85	1.76
CAS(8,10)PT2/SO-RASSI	31.4	1.48

Pour les mesures d'aimantation et de susceptibilité magnétique, l'interaction avec le champ magnétique est considérée comme isotrope. La mesure de la susceptibilité magnétique en fonction du champ permet dans un premier temps d'obtenir une estimation de $g_{iso} = 2.26$. Dans un second temps, les courbes de l'aimantation en fonction du champ magnétique sont ajustées par l'hamiltonien de spin 2.1). L'anisotropie rhombique influe peu sur l'aimantation, d'où l'imprécision dans la valeur de E reportée dans le Tableau 2.1.

Les mesures de HF-RPE indiquent la présence de deux molécules non équivalentes au sein du cristal. Les anisotropies magnétiques sont cependant très proches et les structures de ces deux molécules doivent donc être très similaires. A cause de la valeur relativement importante du paramètre D , les limitations en champ et fréquence ne permettent d'observer qu'une seule transition, et seule la composante $g_{\parallel} = 2.2$ du tenseur $\bar{g}$ a pu être extraite.

Les calculs *ab initio* surestiment la valeur de D par rapport aux mesures expérimentales. Les résultats au niveau CASPT2 sont très proches des résultats au niveau CASSCF. Les valeurs étant cependant du même signe et du bon ordre de grandeur, il est possible d'utiliser les résultats des calculs pour expliquer les propriétés de ces deux complexes.

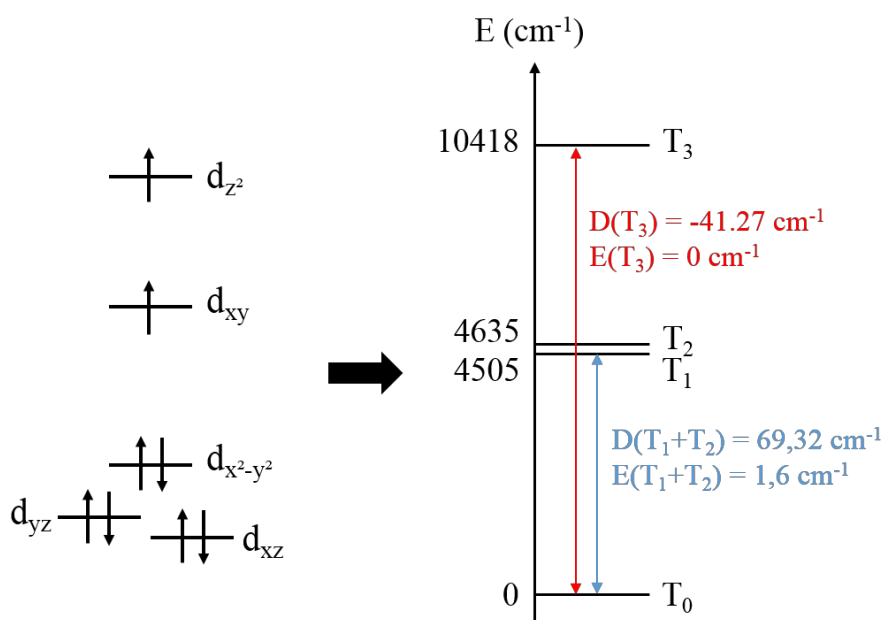


Figure 2.12 : (gauche) représentation qualitative de la levée de dégénérescence des orbitales 3d. (droite) Energie des états électroniques calculées au niveau CASPT2 contribuant le plus au ZFS ainsi que leurs contributions.

L'analyse du spectre électronique calculé au niveau CAS(8,10)PT2 indique que le complexe est très proche d'une symétrie C_{4v} (comme dans la Figure 2.7). Le complexe appartient cependant au groupe ponctuel C_S (le plan de symétrie contenant le nickel et le ligand azoture). L'examen de la structure révèle que les distances Ni-N_{eq} sont de 2.145 et 2.136 Å, respectivement. En revanche, les angles N_{eq}-Ni-N_{eq} sont de 94.4°, 91.4° et 84.4° alors qu'une symétrie C_{4v} impliquerait que ces 3 angles soient identiques. Les axes x et y étant orientés entre les liaisons Ni-N, les orbitales d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ sont échangées par rapport à la Figure 2.7 (les représentations irréductibles B_1 et B_2 sont inversés).

Le calcul du couplage spin-orbite indique que les principales contributions au ZFS proviennent des trois premiers états excités qui correspondraient aux états électroniques 3E et 3B_1 dans la Figure 2.7. Pour extraire les contributions de chacun de ces états excités au ZFS total, il est nécessaire de diagonaliser les différentes matrices de l'hamiltonien SO dans le sous-espace engendré par l'état fondamental et l'état excité considéré (des matrices 6*6 dans le cas de deux états triplets).

Il est finalement possible d'extraire les tenseurs $\bar{D}$ décrivant la contribution de chacun des états excités.

$$\begin{array}{ccc}
 T_0-T_1 & T_0-T_2 & T_0-T_3 \\
 \left(\begin{array}{ccc} 28.84 & -0.07 & 0 \\ -0.07 & -57.62 & -2.24 \\ 0 & -2.24 & 28.78 \end{array} \right) + \left(\begin{array}{ccc} -55.56 & 0.06 & -0.01 \\ 0.06 & 27.78 & 0 \\ -0.01 & 0 & 27.78 \end{array} \right) + \left(\begin{array}{ccc} 13.81 & 0 & 0.01 \\ 0 & 13.71 & 2.05 \\ 0.01 & 2.05 & -27.51 \end{array} \right) \\
 = \left(\begin{array}{ccc} -12.91 & -0.01 & 0 \\ -0.01 & -16.13 & 0.19 \\ 0 & 0.19 & 29.05 \end{array} \right) & (2.25)
 \end{array}$$

Ces tenseurs ne sont pas diagonaux. Le système d'axe de ces tenseurs est le système d'axe magnétique extrait lorsque tous les états d-d sont inclus dans la matrice d'interaction SO. Lorsque seulement un état excité est considéré, les tenseurs n'ont pas de raison de posséder le même système d'axes propres. Dans ce cas, les éléments hors diagonaux sont relativement faibles et il est raisonnable de supposer que les axes des tenseurs dans l'équation (2.25) sont quasiment colinéaires aux axes magnétiques. La somme de ces trois tenseurs donne un tenseur presque diagonal et l'application des formules 2.3 (en négligeant les termes hors diagonaux) donnent $D = 43,6 \text{ cm}^{-1}$ et $E = 1.6 \text{ cm}^{-1}$. Si l'on compare ces valeurs approximées avec les valeurs du tableau 2.1, on observe que la majeure partie de la physique gouvernant la nature et l'intensité du ZFS est décrite par l'interaction spin-orbite entre l'état électronique fondamental et les trois états excités considérés, cependant la somme de ces contributions donne une anisotropie axiale beaucoup trop grande. Les éléments D_{xy} et D_{xz} de ces tenseurs sont quasiment nuls. Les matrices de passage permettant de les diagonaliser correspondent donc à des matrices de rotation le long de l'axe x, c'est-à-dire l'axe normal au plan de symétrie de la molécule. L'axe x est donc fixé tandis que les axes y et z peuvent tourner dans le plan de symétrie de la molécule.

Lorsque l'on diagonalise ces tenseurs, on observe toujours deux composantes positives identiques et une composante négative. Chaque état électronique impose donc une anisotropie axiale (de type Ising) le long de l'axe propre correspondant à la composante négative de chaque

tenseur. Il n'est plus possible de sommer ces tenseurs diagonalisés séparément étant donné que leurs axes propres sont différents. Le premier état excité tente d'imposer l'axe y comme axe de facile aimantation, le second état excité l'axe x tandis que le troisième l'axe z.

Les états électroniques T_1 et T_2 sont issus du même état électronique dégénéré 3E en symétrie C_{4v} , il est donc logique de considérer le calcul où T_1 et T_2 sont inclus simultanément dans la matrice d'interaction spin-orbite. On obtient alors le tenseur D résultant suivant :

$$\begin{pmatrix} -21.55 & 0 & -0.01 \\ 0 & -24.66 & -1.86 \\ -0.01 & -1.86 & 46.21 \end{pmatrix}$$

Ce dernier tenseur est différent de la somme des deux tenseurs T_0-T_1 et T_0-T_2 apparaissant dans l'équation (2.25). Lorsque les 2 états excités sont traités séparément, leurs contributions à D total est de $84,8 \text{ cm}^{-1}$, tandis qu'elle est de $69,32 \text{ cm}^{-1}$ lorsqu'ils sont traités simultanément. Cette différence très importante est due au couplage spin-orbite non nul des deux états T_1 et T_2 . Bien que cet effet n'apparaisse qu'au troisième ordre en termes de perturbation, l'effet sur la valeur finale de D total est important à cause de la faible séparation énergétique entre les états T_1 et T_2 . Il est donc nécessaire de considérer ces deux états comme un ensemble pour pouvoir expliquer leurs effets sur l'anisotropie magnétique totale.

Il est désormais possible d'analyser la fonction d'onde de chacun des états excités pour arriver à une certaine corrélation magnéto-structurale. Dans un complexe de symétrie C_{4v} , l'intensité de l'anisotropie axiale D est donnée qualitativement par la somme des deux équations (2.23) et (2.24). Le complexe **1** présente une géométrie proche de la symétrie idéale C_{4v} , confirmée par son spectre électronique. Il est donc possible de considérer que les fonctions d'ondes de **1** sont proches de celles du complexe ayant une symétrie idéale C_{4v} . Lorsque les distorsions sont faibles, il est possible de ne raisonner que sur l'énergie des différentes orbitales. Plus l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ sera déstabilisée, plus l'état 3B_1 sera haut en énergie et la contribution négative à D sera d'autant plus faible. A l'inverse, l'énergie de l'orbitale d_{xy} est liée à l'énergie de l'état 3E . Une augmentation du champ cristallin dans le plan xy conduira donc à l'augmentation de la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état 3E , réduisant la contribution positive à D . Cette rationalisation en termes d'orbitales moléculaires permet de comprendre intuitivement quels sont les paramètres importants gouvernant l'amplitude de D . Les énergies des orbitales dépendent en partie de la nature chimique des ligands qui peuvent être classés par la série spectrochimique et facilement prédictible. Malheureusement, ces énergies dépendent également de la structure du complexe qui peut être

difficile à anticiper intuitivement. Ici la variation des deux angles α et β (Figure 2.10) sur l'énergie relative des orbitales est difficilement quantifiable sans l'utilisation de calculs *ab initio*.

L'anisotropie rhombique dépend principalement de la levée de dégénérescence de l'état 3E causée par la baisse de la symétrie. Cette différence d'énergie est liée à la différence d'énergie entre les orbitales d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ et donc de la distorsion dans le plan formé par le ligand TMC.

La rationalisation, à l'aide des orbitales moléculaires, utilisée ici a l'avantage d'être simple et basée sur des concepts connus des chimistes. Cependant, elle n'est pertinente ici que parce que l'écart à la symétrie idéalisée C_{4v} est faible et que l'approche basée uniquement sur l'énergie des orbitales et des états électroniques est valable. Il sera montré dans les parties suivantes que pour certaines distorsions, ces approximations s'effondrent et il est nécessaire d'avoir une analyse plus fine.

II.5.3 Le complexe $[\text{Co}(\text{TMC})\text{N}_3]^+$

Le tableau 2.2 regroupe les résultats expérimentaux et théoriques obtenus pour le complexe **2**. Des bases d'orbitales de types ANO-RCC^{24,25} (TZVP pour Ni et N; DZVP pour les autres atomes) ont été utilisées.

Tableau 2.2 : paramètres d'anisotropie magnétiques expérimentaux et calculés pour le complexe $[\text{Co}(\text{TMC})\text{N}_3]^+$.

	D (cm ⁻¹)	E (cm ⁻¹)
RPE	> 22	5.7
Aimantation	20 - 60	≤ 4 - 12
CAS(8,10)SCF/SO-RASSI	45.9	8,8
CAS(8,10)PT2/SO-RASSI	46.7	9.8

De la même manière que pour **1**, les mesures d'aimantation sont effectuées en imposant un g isotrope. Les ajustements des mesures d'aimantation à différentes températures donnent $g_{iso} = 2,3$. Les mesures RPE considèrent un tenseur g axial tel que $g_{\parallel} = 2,03$ et $g_{\perp} = 2,35$.

L'importante rhombicité est le signe d'une distorsion structurale importante par rapport à une géométrie axiale, ici une symétrie D_{3h} . Comme pour le complexe **1**, le calcul *ab initio* surestime l'intensité de l'anisotropie axiale par rapport à l'expérience.

Le spectre électronique des états contribuant le plus au ZFS ainsi que leurs contributions sont donnés dans la Figure 2.13.

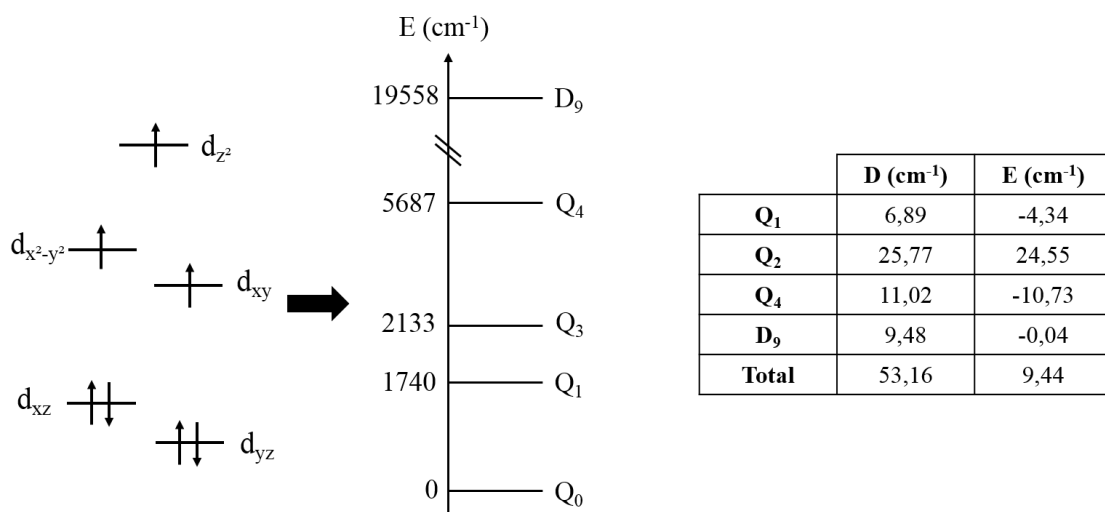


Figure 2.13 : (gauche) représentation schématique de la levée de dégénérescence des orbitales 3d dans le complexe 2. (milieu) Energies des états contribuant les plus au ZFS calculées au niveau CASPT2 ; (droite) Contributions de ces différents états excités au ZFS.

Les contributions de chacun des états sont obtenues en utilisant les équations (2.3) sur les tenseurs suivant :

$$\begin{aligned}
 & \begin{matrix} Q_0-Q_1 & & Q_0-Q_3 & & Q_0-Q_4 \\ \begin{pmatrix} -6.63 & 5.38 & 0.52 \\ 5.38 & 2.04 & -0.25 \\ 0.52 & -0.25 & 4.59 \end{pmatrix} & + & \begin{pmatrix} 15.96 & -7.84 & 0.04 \\ -7.87 & -33.14 & 0.23 \\ 0.04 & 0.23 & 17.18 \end{pmatrix} & + & \begin{pmatrix} -14.41 & 2.53 & -0.51 \\ 2.53 & 7.06 & 0.06 \\ -0.51 & 0.06 & 7.35 \end{pmatrix} \\ \\ & \begin{matrix} Q_0-D_9 \\ + \begin{pmatrix} -3.2 & 0.01 & -0.12 \\ 0.01 & -3.12 & -0.85 \\ -0.12 & -0.085 & 6.32 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -8.28 & 0.08 & -0.07 \\ 0.08 & -27.16 & -0.81 \\ -0.07 & -0.81 & 35.44 \end{pmatrix} \end{matrix} \end{matrix} \quad (2.26)
 \end{aligned}$$

Contrairement au complexe 1 où ces tenseurs étaient quasiment diagonaux, les termes extra diagonaux sont ici plus grands, et l'omission de ces termes pour extraire les contributions est problématique. La diagonalisation de tous ces tenseurs conduit à 3 tenseurs ou deux composantes sont identiques et la troisième différente.

La Figure 2.14 représente les orientations de l'axe principal de chaque tenseur par rapport au système d'axes magnétiques.

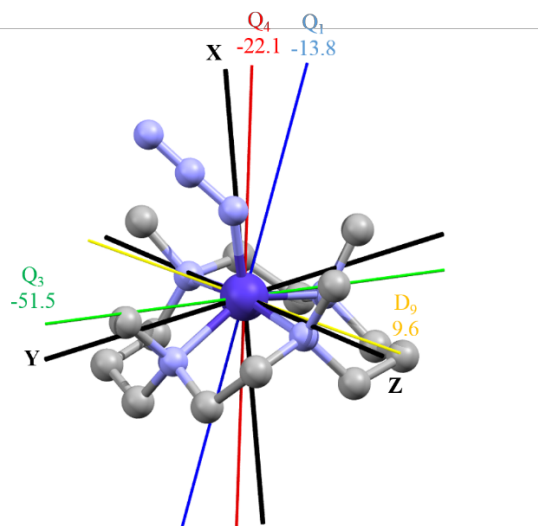


Figure 2.14 : orientation des axes principaux des tenseurs décrivant les contributions principales de chaque état excité par rapport au système d'axes magnétiques. Co : bleu foncé, N : bleu clair, C : gris. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour la clarté.

Les axes propres des tenseurs (2.26) ne sont pas alignés avec les axes magnétiques et les contributions données dans la Figure 2.13 ne sont donc pas totalement pertinentes. Elles permettent néanmoins d'avoir une bonne estimation de l'importance des différents états excités sur l'intensité du ZFS.

En raison de l'absence de symétrie, les orbitales 3d sont mélangées et leur analyse directe est compliquée. Il est cependant possible d'exprimer les fonctions d'ondes de ces états électroniques en combinaisons linéaires de déterminants composés des orbitales usuelles.

Les fonctions d'ondes ont un caractère multi-déterminantales plus important que pour le complexe **1**. Il est, malgré tout, possible de voir que le couplage SO entre Q_0 et les quadruplets excités implique majoritairement des excitations entre des orbitales avec $\Delta m_l = \pm 1$ et donc un couplage par la partie $\hat{l}_+ \hat{s}_- + \hat{l}_- \hat{s}_+$ de l'opérateur spin-orbite. Ce type de couplage entre états de même multiplicité de spin explique les contributions positives à D de chacun de quadruplets excités. De plus, on remarque que les axes principaux des tenseurs décrivant le couplage avec les quadruplets dans la Figure 2.1 sont bien dans le plan xy. Le doublet correspond quant à lui à une excitation de l'orbitales $d_{x^2-y^2}$ vers l'orbitales d_{xy} . Ces deux orbitales étant des combinaisons des harmoniques sphériques $Y_{\pm 2}^2$, c'est le terme $\hat{l}_z \hat{s}_z$ de l'opérateur spin-orbite qui couplera ces deux états. Dans le cas du couplage avec un doublet, cela conduit à une contribution positive à D en cohérence avec le résultat du calcul. On note également que l'axe propre du tenseur décrivant le couplage Q_0 - D_9 dans la Figure 2.1 est selon l'axe z. La contribution étant positive, cet état tend également à aligner préférentiellement le spin dans le plan xy.

Tous les états excités considérés ici contribuent positivement à D , expliquant la valeur assez forte de l'anisotropie axiale dans ce complexe. La forte anisotropie rhombique est causée par les différentes intensités du couplage entre l'état fondamental et les quadruplets excités.

L'analyse des propriétés magnétiques des complexes **1** et **2** est difficile à cause de l'absence de symétrie. Cependant dans le cas du complexe **1** la symétrie est proche de C_{4v} facilitant la rationalisation des propriétés magnétiques.

L'étude de ces deux complexes montre que des distorsions différentes peuvent avoir des effets d'intensités très variables sur les propriétés électroniques et magnétiques d'un complexe. Pour des complexes de haute symétrie, l'analyse des différentes distorsions et de leurs effets est souvent simple et permet d'obtenir rapidement une compréhension qualitative du comportement d'un complexe. Lorsque la symétrie est basse et/ou que les distorsions sont importantes, il est souvent difficile d'arriver à une explication simple et l'utilisation de calculs *ab initio* permet d'obtenir des informations précieuses pour expliquer les propriétés magnétiques d'un complexe.

Le complexe **2** permet également de mettre en évidence la difficulté du formalisme de l'hamiltonien de spin pour des complexes peu symétriques. En général, les effets des différents états excités sur le ZFS ne sont donnés qu'au travers de leurs contributions à D et E . Bien que ces contributions permettent d'identifier rapidement les états électroniques pertinents, elles s'obtiennent en négligeant les termes extradiagonaux des tenseurs qui peuvent être importants.

II.6 Conclusion

La structure électronique des complexes de métaux de transition est étudiée depuis longtemps. L'apparition de calculs *ab initio* capables de traiter des telles molécules permet d'obtenir une grande quantité d'informations. Les méthodes basées sur la théorie de la fonction d'onde utilisées dans cette thèse sont particulièrement pertinentes et très utilisées pour décrire les propriétés magnétiques de complexes de métaux de transition.

Les modèles qualitatifs (champ cristallin, champ de ligands, hamiltonien spin-orbite effectif) ne peuvent pas égaler la précision des calculs *ab initio*. Ils sont cependant indispensables pour obtenir une description simple des propriétés magnétiques. Malheureusement, la complexité de ces modèles et le nombre de paramètres à prendre en compte augmentent considérablement pour des complexes ne possédant pas ou peu de symétrie. La plupart des complexes, même s'ils sont distordus, peuvent toujours être approximé par une structure plus symétrique. La corrélation magnéto-structurale consiste donc à identifier la ou les distorsions par rapport à une géométrie

idéalisée ayant les effets les plus importants sur les propriétés magnétiques. Il est alors possible d'identifier les paramètres importants gouvernant les propriétés magnétiques d'un complexe.

Le lien entre la structure d'un complexe et ses propriétés magnétiques n'est pas trivial. Dans ce chapitre deux exemples de complexes de Ni^{II} et Co^{II} ont été présentés. Les calculs, de même que les mesures de magnétométrie torque, montrent néanmoins de grandes différences entre ces deux complexes. Pour le complexe de Ni(II), l'axe de difficile aimantation est selon l'axe Ni-azoture tandis qu'il est dans le plan du ligand TMC pour le complexe de Co(II). Ce changement d'orientation de l'axe principal est dû aux différences structurales entre les deux complexes imposées essentiellement par la configuration électronique de l'ion métallique.

II.7 Références

- (1) Escuer, A.; Vicente, R.; ElFallah, M. S.; Solans, X.; FontBardia, M. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *247*, 85.
- (2) Reimer, S.; Wicholas, M.; Scott, B.; Willett, R. D. *Acta Crystallographica Section C* **1989**, *45*, 1694.
- (3) Van Vleck, J. H. *The theory of electric and magnetic susceptibilities*; Oxford University Press, 1952.
- (4) Rudowicz, C.; Chung, C. Y. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2004**, *16*, 5825.
- (5) Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Villain, J. *Molecular Nanomagnets*; OUP Oxford, 2011.
- (6) Atanasov, M.; Aravena, D.; Suturina, E.; Bill, E.; Maganas, D.; Neese, F. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *289*, 177.
- (7) Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. *Nature* **1993**, *365*, 141.
- (8) Bencini, A.; Gatteschi, D. *EPR of Exchange Coupled Systems*; Dover Publications, Incorporated, 2012.
- (9) Ruamps, R.; Maurice, R.; de Graaf, C.; Guihery, N. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 4508.
- (10) Maurice, R.; Guihery, N.; Bastardis, R.; de Graaf, C. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2010**, *6*, 55.
- (11) Malrieu, J. P.; Caballol, R.; Calzado, C. J.; de Graaf, C.; Guihery, N. *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 429.
- (12) Kutzelnigg, W. *Theoretica chimica acta* **1988**, *73*, 173.
- (13) *Applications of Electronic Structure Theory*; Schaefer H.F. III, P., New York, Ed., 1977.
- (14) Neese, F. *J Am Chem Soc* **2006**, *128*, 10213.
- (15) Bain, G. A.; Berry, J. F. *Journal of Chemical Education* **2008**, *85*, 532.
- (16) Reiher, M.; Wolf, A. *Relativistic Quantum Chemistry: The Fundamental Theory of Molecular Science*; Wiley, 2014.
- (17) Reiher, M. *Theoretical Chemistry Accounts* **2006**, *116*, 241.
- (18) Vanlenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J Chem Phys* **1993**, *99*, 4597.
- (19) Solomon, E. I.; Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy: Methodology*; Wiley, 2006.
- (20) Aquilante, F.; Autschbach, J.; Carlson, R. K.; Chibotaru, L. F.; Delcey, M. G.; De Vico, L.; Galvan, I. F.; Ferre, N.; Frutos, L. M.; Gagliardi, L.; Garavelli, M.; Giussani, A.; Hoyer, C. E.; Li Manni, G.; Lischka, H.; Ma, D. X.; Malmqvist, P. A.; Muller, T.; Nenov, A.; Olivucci, M.; Pedersen, T. B.; Peng, D. L.; Plasser, F.; Pritchard, B.; Reiher, M.; Rivalta, I.; Schapiro, I.; Segarra-Marti, J.; Stenrup, M.; Truhlar, D. G.; Ungur, L.; Valentini, A.; Vancoillie, S.; Veryazov, V.; Vysotskiy, V. P.; Weingart, O.; Zapata, F.; Lindh, R. *J Comput Chem* **2016**, *37*, 506.

- (21) Neese, F. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2012**, 2, 73.
- (22) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Evangelisti, S.; Leininger, T.; Malrieu, J. P. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, 114, 10252.
- (23) García, V. M.; Castell, O.; Caballol, R.; Malrieu, J. P. *Chemical Physics Letters* **1995**, 238, 222.
- (24) Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P. A.; Veryazov, V.; Widmark, P. O. *J Phys Chem A* **2004**, 108, 2851.
- (25) Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P. A.; Veryazov, V.; Widmark, P. O. *J Phys Chem A* **2005**, 109, 6575.
- (26) Bar, A. K.; Gogoi, N.; Pichon, C.; Goli, V. M. L. D. P.; Thlijeni, M.; Duhayon, C.; Suaud, N.; Guihéry, N.; Barra, A.-L.; Ramasesha, S.; Sutter, J.-P. *Chemistry – A European Journal* **2017**, 23, 4380.
- (27) Bethe, H. A.; Salpeter, E. E. *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*; Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- (28) Malmqvist, P. A.; Roos, B. O.; Schimmelpfennig, B. *Chemical Physics Letters* **2002**, 357, 230.
- (29) Neese, F. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, 122, 034107.
- (30) Neese, F.; Solomon, E. I. *Inorganic Chemistry* **1998**, 37, 6568.
- (31) Bloch, C. *Nuclear Physics* **1958**, 6, 329.
- (32) des Cloizeaux, J. *Nuclear Physics* **1960**, 20, 321.
- (33) Bethe, H. *Annalen der Physik* **1929**, 395, 133.
- (34) Griffith, J. S.; Orgel, L. E. *Quarterly Reviews, Chemical Society* **1957**, 11, 381.
- (35) Maurice, R., 2011.
- (36) Pinsky, M.; Avnir, D. *Inorganic Chemistry* **1998**, 37, 5575.

Chapitre III

**L'anisotropie magnétique dans des
complexes mononuléaires :**

**Application aux complexes de Co^{II}
pentacoordonnés**

III L'anisotropie magnétique dans des complexes mononucléaires : application aux complexes de Co^{II} pentacoordonnés

L'utilisation potentielle des SMMs comme unités pour le stockage classique de l'information ou pour l'information quantique nécessite une compréhension en profondeur des différents paramètres gouvernant leurs propriétés magnétiques. Dans la partie précédente, j'ai montré que les calculs *ab initio* permettent une bonne reproduction de la structure fine, et donc des propriétés magnétiques des complexes de métaux de transition. Les résultats apportent un grand nombre d'informations grâce à l'étude des fonctions d'onde accessibles directement. Malheureusement, ces calculs prennent un temps important : quelques heures pour un calcul au niveau CASSCF, quelques jours pour un calcul au niveau CASPT2 et parfois beaucoup plus long pour des calculs de type DDCI. De plus, l'analyse des calculs est parfois laborieuse et ne permet pas toujours une explication simple des propriétés magnétiques, comme pour le complexe $[\text{Ni}(\text{TMC})\text{N}_3]^+$ présenté dans la partie précédente. Il est donc complexe d'explorer méthodiquement tous les paramètres gouvernant l'anisotropie magnétique d'un complexe en se basant sur ces méthodes très précises.

L'objectif principal est d'accéder à une compréhension fondamentale des paramètres qui gouvernent la nature et l'amplitude de l'anisotropie magnétique. Ces connaissances sont nécessaires aux chimistes pour concevoir des molécules possédant des barrières d'énergie de réorientation de l'aimantation modulables qui pourraient avoir un comportement de molécules aimants et/ou de bits quantiques.

Pour les molécules-aimants, une des stratégies consiste à préparer des complexes où l'état fondamental présente une dégénérescence orbitale conduisant ainsi à un couplage spin-orbite au premier ordre et donc à une barrière énergétique de l'ordre de la constante de couplage spin-orbite ζ .¹⁻⁵ Cependant, ces complexes sont difficiles à obtenir et sont soumis à une distorsion Jahn-Teller. Le couplage vibronique conduit à une distorsion structurale (statique ou dynamique) et peut grandement influencer les phénomènes de relaxation magnétique et réduire la barrière d'énergie, par effet tunnel, dans le cas des systèmes à spin entier. Par contre, dans les complexes à spin demi-entier la présence de doublets de Kramers bloque le processus de relaxation de l'aimantation par effet tunnel et pourrait donc conduire à des barrières d'énergie plus élevées, en supposant que d'autres processus sont inactifs, ce qui est rarement le cas.

Dans cette partie, nous nous focalisons sur des complexes de Co(II) pentacoordonnés de spin 3/2. Nous nous limitons à des cas où l'état fondamental n'est pas dégénéré. Dans cette situation, bien que le ZFS soit plus faible que pour le cas dégénéré, les complexes ne sont pas soumis à des distorsions causées par l'effet Jahn-Teller. Les différents complexes présentés ont tous été synthétisés au sein du laboratoire et parfaitement caractérisés par différentes techniques.

L'ambition de cette partie est de pouvoir relier les paramètres structuraux et électroniques imposés par les ligands organiques à la nature et à l'amplitude de l'anisotropie magnétique des complexes de cobalt(II).

III.1 Problématique

Les ions Co(II) au sein des deux complexes de formule $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}]^+$ (**3**, Me_6tren = Tris[2-(diméthylamino)éthyl]amine) et $[\text{Co}(\text{DABCO})_2\text{Cl}_3]^+$ (**4**, DABCO = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane) (Figure 3.1) possèdent une coordination 5 avec une géométrie bipyramide trigonale. Le complexe **3** a un comportement de molécule aimant et ses propriétés magnétiques ont été étudiées par magnétométrie SQUID et RPE.⁶ Les propriétés du complexe **4** n'ont pas pu être étudiées car au sein de la poudre microcristalline contenant ce complexe un autre complexe tétracoordonné de formule $[\text{Co}(\text{DABCO})\text{Cl}_3]^+$ est aussi présent ; il sera présenté dans la partie 3.5.

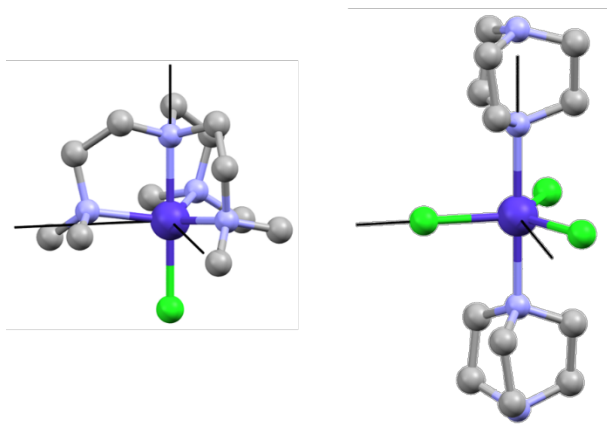


Figure 3.1 : complexes $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}]^+$ (**3**) (gauche) et $[\text{Co}(\text{DABCO})_2\text{Cl}_3]^+$ (**4**) (droite). Co : bleu foncé, N : bleu clair, C : gris. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour la clarté.

Le complexe **3** possède une symétrie C_3 tandis que le complexe **4** une symétrie D_3 . Cependant, si l'on ne considère que la première sphère de coordination, leurs symétries locales sont respectivement C_{3v} et D_{3h} . A cause de la symétrie axiale de ces deux composés, l'anisotropie est axiale ($E = 0$) et l'axe principal de l'aimantation est donc selon l'axe principal

de symétrie C_3 . Les calculs ont été effectués au niveau CASSCF seulement car la rationalisation proposée ici se veut qualitative. Les calculs ont été réalisés avec MOLCAS.⁷ Des bases d'orbitales de types ANO-RCC^{8,9} (TZVP pour Co, N et Cl ; DZVP pour les autres atomes) ont été utilisées. Les états excités sont obtenus par deux calculs *state average* (un pour les doublets, un pour les quadruplets) avec le même poids pour tous les états excités tandis que l'état électronique fondamental est calculé par un calcul *state specific*.

Les calculs montrent que le complexe **3** possède une anisotropie magnétique de type Ising (un axe facile d'aimantation) avec un paramètre D de $-10,3 \text{ cm}^{-1}$ (on rappelle que l'hamiltonien de spin est défini de manière qu'un D négatif corresponde à un axe de facile aimantation). L'analyse des mesures d'aimantation en fonction du champ à différentes températures indique une valeur $D = -6,2 \text{ cm}^{-1}$, tandis que la RPE à haut champ et à haute fréquence (HF-HFEPR) permet d'affiner cette valeur qui est égale à $-8,1 \text{ cm}^{-1}$.¹⁰ Les calculs effectués pour le cas du complexe **4** montrent la présence d'un axe de difficile aimantation (plan facile) avec une valeur de $D = 51,4 \text{ cm}^{-1}$. Il est intéressant de mentionner ici que les complexes identiques où le Co(II) a été remplacé par le Ni(II) présentent une anisotropie de type Ising avec des valeurs de D proches de -200 cm^{-1} et -500 cm^{-1} pour les ligands Me₆tren et DABCO respectivement.^{3,5} Cela montre l'effet drastique de la configuration électronique du métal sur l'anisotropie magnétique.

La question est de comprendre la différence entre d'une part la nature de l'anisotropie magnétique des deux complexes (axe facile / axe difficile) et d'autre part son amplitude ($10,3$ en comparaison à $51,4 \text{ cm}^{-1}$). Ces deux complexes présentent des différences chimiques et structurales. Il s'agit donc de séparer les différents effets et de tenter de quantifier leurs impacts respectifs sur l'anisotropie magnétique.

Dans ce chapitre nous étudierons l'effet de la symétrie sur l'anisotropie magnétique. L'effet de la nature chimique des ligands sur l'anisotropie magnétique de ces deux complexes sera abordé dans le chapitre IV.

III.2 Influence de la symétrie moléculaire

Une des principales différences entre ces deux complexes réside dans leurs symétries. En effet, le complexe **3** appartient au groupe ponctuel C_{3v} tandis que le complexe **4** appartient au groupe D_{3h} , plus symétrique.

Afin d'étudier l'effet de la symétrie séparément, des complexes modèles de formule générale $[\text{Co}(\text{NCH})_5]^{2+}$ ont été étudiés. Les complexes de symétrie C_{3v} sont obtenus en faisant varier l'angle γ entre 0° et 9° ; $\gamma = 0^\circ$ pour la symétrie D_{3h} quand les trois liaisons Co–NCH sont dans le plan équatorial et $\gamma \neq 0^\circ$ quand ces liaisons sont ramenées au-dessus du plan équatorial de la bipyramide trigonale parfaite. Les cinq distances Co-N sont fixées à 2 Å. A cette distance, bien que plus courte que les distance Co-N dans les vrais complexes, l'état fondamental est toujours haut spin donc de spin 3/2.

Les calculs montrent que lorsque l'angle γ vaut 0° , la symétrie est D_{3h} et le paramètre D est positif et relativement grand ($34,3 \text{ cm}^{-1}$) indiquant un plan de facile aimantation. Bien que les ligands et les distances Co-ligands soient très différents entre le complexe modèle $[\text{Co}(\text{NCH})_5]^{2+}$ et le complexe **4**, leurs paramètres D sont tous deux positifs et relativement grands. Lorsque la symétrie est progressivement abaissée, la valeur de D diminue (en valeur absolue) et atteint une valeur quasiment nulle ($0,5 \text{ cm}^{-1}$) lorsque γ vaut 9° (Figure 3.2). Il est probable qu'une distorsion plus grande conduirait à une valeur négative du paramètre D . La symétrie est soupçonnée d'être à l'origine du changement de l'intensité et la nature de l'anisotropie, puisque dès que γ devient différent de zéro la valeur de D diminue. La question est : est-ce un effet de symétrie ou un simple changement structural qui est responsable de la variation des propriétés d'anisotropie ?

Afin de comprendre la diminution (en valeur absolue) rapide de D lors de la distorsion, il est nécessaire d'analyser plus finement le couplage spin-orbite ayant lieu au sein de ces complexes. Pour ces complexes, seuls 2 ou 3 quadruplets excités ainsi que deux doublets excités contribuent notablement à la levée de dégénérescence en champ nul. Dans la partie suivante, je négligerai l'effet des doublets pour me focaliser sur l'influence des quadruplets proches en énergie de l'état fondamental et qui gouvernent la nature et l'intensité de la levée de dégénérescence en champ nul. L'influence des doublets excités sera discutée dans la partie III.3.

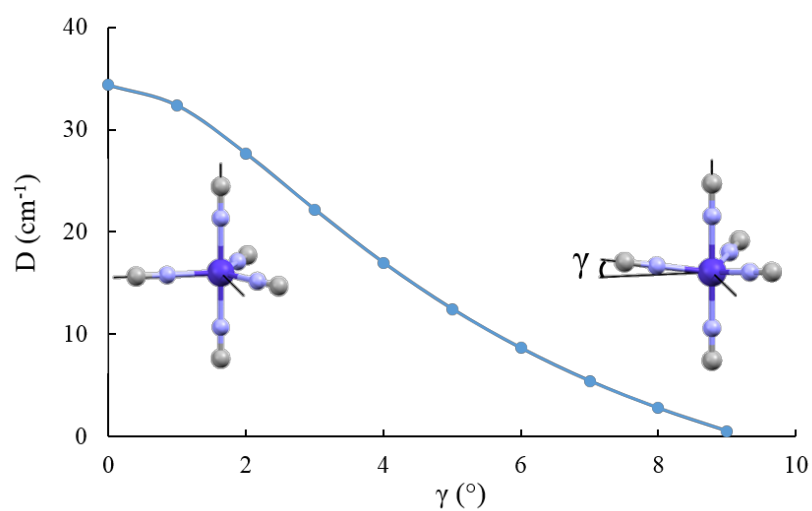


Figure 3.2 : paramètre d'anisotropie axiale D pour le complexe modèle $[\text{Co}(\text{NCH})_5]^{2+}$ en fonction de l'écart à une symétrie D_{3h} parfaite.

La Figure 3.3 représente les énergies des états quadruplets les plus bas en énergie ainsi que leurs contributions à D pour les complexes **3**, **4** et pour certains des complexes modèles.

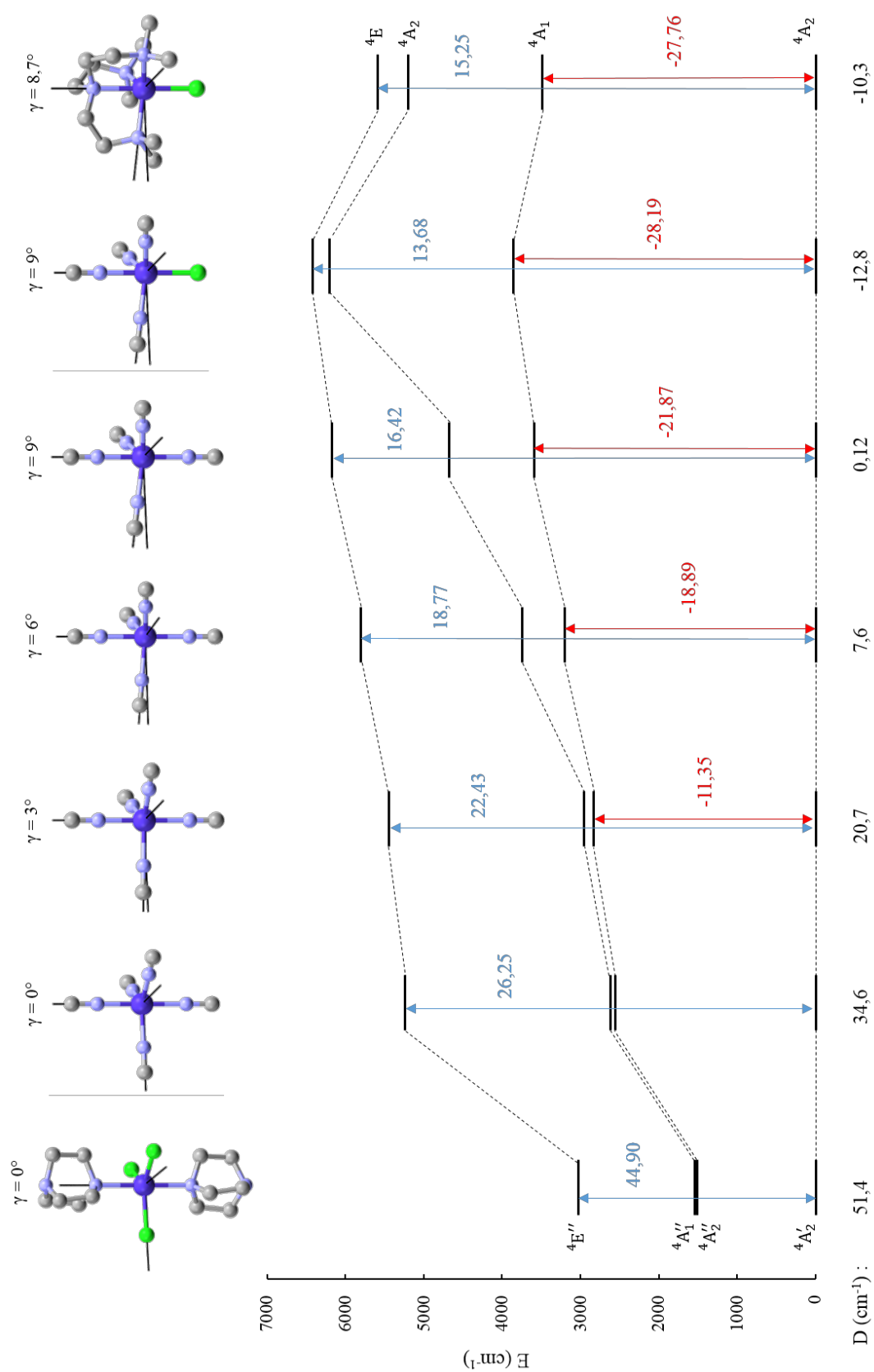


Figure 3.3 : Energies des états quadruplets de plus basse énergie et leurs contributions au ZFS.

Les calculs montrent que pour ces complexes (Figure 3.3), le troisième état excité qui est dégénéré orbitalement (${}^4E''$ en symétrie D_{3h} et 4E en symétrie C_{3v}) apporte une contribution positive au paramètre D à cause du couplage avec l'état fondamental par l'opérateur spin-orbite. Dans le cas de la symétrie D_{3h} , les deux premiers états excités ${}^4A_1'$ et ${}^4A_2''$ ne sont pas couplés à l'état fondamental par l'opérateur spin-orbite. Les calculs montrent que ces deux états électroniques ne sont pas dégénérés mais sont très proches en énergie. Il est utile de noter que cette levée de dégénérescence qui conduit à un faible écart énergétique entre ces deux états électroniques est due à la différence entre les valeurs de certaines intégrales biélectroniques. Par exemple, dans le cadre de la théorie du champ de ligand avec l'approche champ fort (formalisme de Racah) $J(xy, xz) = J(xy, yz) \neq J(xz, yz)$ pour la symétrie D_{3h} ; si ces intégrales étaient strictement égales, les deux niveaux seraient dégénérés. La séparation énergétique entre les 2 états ${}^4A_1'$ et ${}^4A_2''$ est donc due à l'anisotropie des interactions entre les orbitales métalliques avec celles des ligands.

L'abaissement de symétrie ($\gamma = 3^\circ$, voir Figure 3.3) conduit à l'apparition d'un couplage entre l'état fondamental et le premier état excité (4A_1) par l'opérateur spin-orbite et apporte une contribution négative au paramètre D , tandis que le deuxième état excité (4A_2) ne subit pas de couplage. Cette contribution négative (absente en symétrie D_{3h}), dont l'origine est expliquée plus bas, est la principale cause de la diminution du paramètre D lors de la distorsion. Les calculs montrent que l'augmentation de la valeur de γ de 3° à 9° conduit à une augmentation de la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau 4A_1 bien que sa contribution au paramètre augmente (en valeur absolue). Ce résultat est étonnant puisque selon la théorie des perturbations au second ordre la contribution d'un état au paramètre D est inversement proportionnelle à son énergie. Cela montre que, dans le cas étudié ici, un raisonnement basé uniquement sur la différence d'énergie pour expliquer l'intensité de contribution d'un état au paramètre D n'est pas suffisant. On observe également une diminution de la contribution positive de l'état 4E , dont l'énergie par rapport à l'état fondamental augmente, cette fois ci en accord avec la théorie des perturbations.

Il apparaît clairement qu'il existe des arguments uniquement basés sur la symétrie spatiale pour expliquer le schéma de couplage de la Figure 3.3. En effet, on observe que pour tous les états excités représentés, le deuxième état excité (${}^4A_1'$ en symétrie D_{3h} et 4A_2 en symétrie C_{3v}) ne contribue jamais à la levée de dégénérescence en champ nul, c'est-à-dire que les éléments de matrice $\langle {}^4A_2' M_S | \hat{H}_{SO} | {}^4A_1'' M_S' \rangle$ en symétrie D_{3h} et $\langle {}^4A_2 M_S | \hat{H}_{SO} | {}^4A_2 M_S' \rangle$ en

symétrie C_{3v} sont toujours strictement nuls. On observe également que l'état $^4A_2''$ qui ne contribue pas à la levée de dégénérescence en champ nul dans la symétrie D_{3h} voit sa contribution augmenter très fortement dès que la symétrie du complexe est abaissée vers C_{3v} . Ces comportements résultent des règles de sélection régissant le couplage spin-orbite entre les différents états électroniques d'une molécule.

III.2.1 Symétrie et couplage spin-orbite

Dans le chapitre précédent, j'ai montré que la symétrie permet d'expliquer la nature du couplage entre différents états électroniques et ainsi de prévoir la nature et l'intensité de leurs contributions au paramètre de levée de dégénérescence en champ nul. Cette analyse reposait sur l'utilisation des propriétés de l'hamiltonien spin-orbite monoélectronique (équation 2.13). L'étude du complexe $[\text{Co}(\text{TMC})\text{N}_3]^+$ (partie II.5.3) montrait clairement la limitation de ce type de rationalisation. Les fonctions d'onde de ce complexe étaient en effet assez complexes à cause de l'absence de symétrie au sein de composé, conduisant à une hybridation de toutes les orbitales 3d et rendant l'analyse à l'aide des déterminants de Slater difficile. Il est donc nécessaire d'utiliser une formulation plus générale pour décrire la nature et l'intensité des couplages causés par l'interaction spin-orbite.

Les calculs *ab initio*, tout comme l'analyse des propriétés magnétiques des complexes proposée ici (Figure 3.3) repose sur un schéma de couplage de type Russell-Saunders (ou LS), c'est-à-dire que la corrélation électronique est traitée dans un premier temps et le couplage spin-orbite est considéré comme une perturbation. Pour des atomes, cela implique que les fonctions d'onde intermédiaires (avant couplage spin-orbite) peuvent s'écrire comme $|L M_L S M_S\rangle$. Pour une molécule non linéaire, les opérateurs $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$ ne commutent plus avec l'hamiltonien électronique et L et M_L ne sont plus des bons nombres quantiques. En revanche, l'hamiltonien commute avec toutes les opérations de symétrie du groupe ponctuel de la molécule. Les fonctions d'onde pour une molécule avant couplage spin-orbite peuvent donc s'écrire $|\Gamma \gamma S M_S\rangle$ avec Γ la représentation irréductible décrivant la symétrie spatiale de la fonction d'onde et γ permettant d'indiquer la fonction de base décrivant la fonction d'onde dans le cas d'une RI dégénérée. L'analogie entre L et Γ , d'une part, et entre M_L et γ est immédiate.

L'analyse des propriétés de symétrie du couplage spin-orbite revient donc à calculer ou à estimer les éléments de matrice suivants :

$$\langle \Gamma \gamma S M_S | \hat{H}_{SO} | \Gamma' \gamma' S' M_S' \rangle \quad (3.1)$$

Pour l'analyse des propriétés de symétrie du couplage spin-orbite, l'hamiltonien mono-électronique (2.10) est considéré. Différentes dérivations des règles de sélection pour le couplage SO dans une molécule existent dans la littérature.¹¹⁻¹³ Nous utiliserons ici le formalisme de Tanabe, Sugano et Kamimura.¹³ En exprimant l'opérateur de spin avec ses composantes sphériques, l'hamiltonien spin-orbite (2.10) peut se réécrire comme :

$$\begin{aligned}\hat{H}_{SO} &= \frac{-1}{\sqrt{2}} \sum_i \hat{s}_+ \hat{l}_x + \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_i \hat{s}_- \hat{l}_x + \frac{i}{\sqrt{2}} \sum_i \hat{s}_+ \hat{l}_y + \frac{i}{\sqrt{2}} \sum_i \hat{s}_- \hat{l}_y + \sum_i \hat{s}_0 \hat{l}_z \\ &= \frac{-1}{\sqrt{2}} \hat{V}_{+x}(\Gamma_S \Gamma_L) + \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{V}_{-x}(\Gamma_S \Gamma_L) + \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{V}_{+y}(\Gamma_S \Gamma_L) + \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{V}_{-y}(\Gamma_S \Gamma_L) + \hat{V}_{0z}(\Gamma_S \Gamma_L)\end{aligned}\quad (3.2)$$

Les opérateurs $\hat{V}_{+x}(\Gamma_S \Gamma_L)$ peuvent être considérés comme l'application d'une même rotation du spin dans l'espace des spins et de la partie spatiale de la fonction d'onde dans l'espace euclidien.

Finalement, l'expression des éléments de matrice de l'interaction spin-orbite peut s'écrire :

$$\begin{aligned}\langle \Gamma \gamma S M_S | V_{\gamma_S \gamma_L}(\Gamma_S \Gamma_L) | \Gamma' \gamma' S' M'_S \rangle \\ = \frac{1}{\sqrt{(2S+1)(\Gamma)}} \langle S M_S | S' M'_S \Gamma_S \gamma_S \rangle \langle \Gamma \gamma | \Gamma' \gamma' \Gamma_L \gamma_L \rangle \langle \Gamma S || V(\Gamma_S \Gamma_L) || \Gamma' S' \rangle\end{aligned}\quad (3.3)$$

avec $\gamma_S = \pm 1, 0$ et $\gamma_L = x, y, z$. Deux coefficients de Clebsh-Gordan (CG) apparaissent dans le côté droit de l'équation (3.3), ainsi que l'élément de matrice réduit pour l'opérateur spin-orbite. Le coefficient $1/\sqrt{(2S+1)(\Gamma)}$ est un simple nombre avec (Γ) représentant la dimension de la représentation irréductible considérée. Si l'on ne s'intéresse qu'aux propriétés de symétrie de l'opérateur spin-orbite et non pas à l'évaluation exacte de ses éléments de matrice, il peut être intéressant de réécrire l'équation à l'aide de coefficients 3j (l'équivalent pour les groupes ponctuels est parfois appelé le coefficient V) :

$$\langle \Gamma \gamma S M_S | V_{\gamma_S \gamma_L}(\Gamma_S \Gamma_L) | \Gamma' \gamma' S' M'_S \rangle = C \begin{pmatrix} S & \Gamma_S & S' \\ M_S & \gamma_S & -M'_S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma & \Gamma_L & \Gamma' \\ \gamma & \gamma_L & \gamma' \end{pmatrix} \langle \Gamma S || V(\Gamma_S \Gamma_L) || \Gamma' S' \rangle \quad (3.4)$$

avec C une constante dépendante des choix de phases et des conventions utilisées dans l'écriture des coefficients 3j. Le principal intérêt des expressions (3.3) et (3.4) est de faire apparaître des coefficients de CG ou 3j dont les propriétés de symétrie sont connues. Le premier coefficient n'implique que le spin et son expression analytique est connue tandis que le second n'implique que le moment orbital. Les coefficients impliquant le spin sont ceux couramment rencontrés

dans l'étude du couplage entre deux moments angulaires. Leurs expressions analytiques sont connues¹⁴ et de nombreuses tables permettent de les obtenir facilement. En revanche, les coefficients pour les groupes ponctuels sont moins fréquemment rencontrés et leur calcul est plus compliqué. Des tables existent heureusement permettant d'obtenir ces coefficients pour tous les groupes ponctuels.¹⁵⁻¹⁷ Il est important de rappeler que les calculs de tous ces coefficients dépendent d'un choix de phases et de conventions différentes et que leurs expressions peuvent varier d'une référence à l'autre. Par exemple, les coefficients de couplage pour le groupe ponctuel O sont différents dans les deux ouvrages de J. S. Griffith publiés respectivement en 1961 et 1962.^{17,18} Le choix des phases et de la cohérence des expressions utilisées sont cruciales pour des calculs exacts ou leur implémentation dans des programmes *ab initio*. Ici cette précision n'est pas nécessaire étant donné que le but est simplement d'identifier si un état électronique est couplé ou non à l'état électronique fondamental.

Lorsque l'on s'intéresse au couplage entre l'état fondamental non-dégénéré orbitalement et un état excité quelconque, il n'est pas nécessaire de connaître le coefficient de couplage du groupe ponctuel et les règles de sélection peuvent s'écrire simplement :

$$\begin{aligned}\Gamma_i \times \Gamma_R \times \Gamma_f \ni \Gamma_1 \\ \Delta S = 0, \pm 1\end{aligned}\tag{3.5}$$

La règle de sélection sur le spin provient directement des propriétés du coefficient 3j dépendant du spin dans l'équation (3.4). Γ_i et Γ_f représentent les symétries spatiales de l'état fondamental et de l'état excité, Γ_R la symétrie des opérateurs de rotation et Γ_1 la représentation totalement symétrique. Il est alors possible d'identifier immédiatement les états électroniques pouvant être couplés entre eux et par quelle partie de l'hamiltonien ($\hat{L}_z \hat{S}_z$ ou $\hat{L}_x \hat{S}_x + \hat{L}_y \hat{S}_y$).

Les règles de sélection (3.5) montrent qu'il est nécessaire de considérer la symétrie de l'opérateur moment angulaire total $\vec{L}$. Le raisonnement basé sur l'hamiltonien spin-orbite multiélectronique dans la partie II utilisait les propriétés des orbitales et donc du moment angulaire de chaque électron $\vec{l}$. Dans cette approche, il est nécessaire de connaître tous les déterminants des fonctions d'onde et notamment celles des états avec $M_S < S$. Le nombre de déterminants peut être relativement important et il devient alors laborieux de déterminer la nature du couplage spin-orbite entre tous ces déterminants. La Figure 3.4 montre les différents couplages entre les déterminants composant les deux fonctions d'ondes $|^4A'_2 M_S = 3/2\rangle$ et $|^4A''_2 M_S = 1/2\rangle$ en symétrie D_{3h} .

$$\begin{aligned}
|{}^4A_2'', M_S = \frac{1}{2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|\overline{d_{xz}} d_{xy} d_{z^2}\rangle + |\overline{d_{xz}} \overline{d_{xy}} d_{z^2}\rangle + |\overline{d_{xz}} d_{xy} \overline{d_{z^2}}\rangle + |\overline{d_{yz}} d_{x^2-y^2} d_{z^2}\rangle + |\overline{d_{yz}} \overline{d_{x^2-y^2}} d_{z^2}\rangle + |\overline{d_{yz}} d_{x^2-y^2} \overline{d_{z^2}}\rangle) \\
|{}^4A_2', M_S = \frac{3}{2}\rangle &= c_1 |\overline{d_{x^2-y^2}} d_{xy} d_{z^2}\rangle + c_2 |\overline{d_{xz}} d_{yz} d_{z^2}\rangle
\end{aligned}$$

Figure 3.4 : couplage spin-orbite entre les différents déterminants composants les états $|{}^4A_2' M_S = 3/2\rangle$ et $|{}^4A_2'' M_S = 1/2\rangle$.

Les coefficients c_1 et c_2 dans la fonction d'onde de l'état fondamental dépendent de l'intensité de l'interaction de configurations. Les couplages entre les déterminants différant par une seule spin-orbitale sont obtenus directement grâce à la matrice (2.22) (certains signes doivent cependant être inversés à cause de l'antisymétrie par permutation des déterminants de Slater). Les couplages entre les différents déterminants ne sont pas nuls mais la somme de ces contributions, qui correspondrait à l'élément de matrice $\langle {}^4A_2' M_S = 3/2 | \hat{H}_{SO} | {}^4A_2'' M_S = 1/2 \rangle$ est bien nulle, en accord avec les règles de sélection (3.5).

Ces règles de sélection ne considèrent que la partie spatiale de la fonction d'onde et n'utilisent donc que les propriétés de symétrie. Les règles de sélection exactes dans la base couplée (après la prise en compte du couplage spin-orbite) indiquent que seuls des états de même symétrie totale (spatiale + spin) peuvent interagir entre eux.¹¹

Les règles précédentes permettent de décrire directement la présence où l'absence des couplages entre les états électroniques représentés sur la Figure 3.3. En symétrie D_{3h} , seuls les états de symétrie E'' et A_1' peuvent être couplés avec l'état fondamental, ce que montre bien les résultats du calcul *ab initio* représentés dans la Figure 3.3. Pour les états de même spin, un couplage par la partie $\hat{L}_x \hat{S}_x + \hat{L}_y \hat{S}_y$ de l'hamiltonien spin-orbite conduit à une contribution positive à D . En symétrie D_{3h} , les opérateurs $\hat{L}_x$ et $\hat{L}_y$ se transforment comme la RI E'' et le produit direct $A_2' \otimes E'' \otimes E'' = A_1' \oplus A_2' \oplus E''$ contient bien la représentation totalement symétrique et explique la contribution positive de l'état ${}^4E''$. En symétrie C_{3v} , ce sont les états de symétrie A_1 et E qui peuvent se coupler respectivement par $\hat{L}_z \hat{S}_z$ et $\hat{L}_x \hat{S}_x + \hat{L}_y \hat{S}_y$ à l'état fondamental 4A_2 expliquant l'apparition d'une contribution négative pour les complexes C_{3v} (Figure 3.3).

III.2.2 Analyse orbitale

L'analyse en termes d'orbitales moléculaires peut également se révéler pertinente. La Figure 3.5 représente schématiquement la levée de dégénérescence des orbitales 3d en symétrie D_{3h} et C_{3v} . Une telle descente en symétrie ne lève pas la dégénérescence des orbitales. En symétrie D_{3h} , les orbitales xy et x^2-y^2 forment une base de la représentation e'' tandis que les orbitales xz et yz forment une base de la RI e' . L'état ${}^4A'_2$ est essentiellement décrit par la configuration électronique fondamentale (Figure 3.5). La première excitation électronique correspondrait au déterminant $|e''e'|$. Les différentes configurations possibles permettent de générer les termes ${}^4A'_1$, ${}^4A'_2$ et ${}^4E''$ qui correspondent aux 3 premiers états excités représentés sur la Figure 3.3. Une analyse uniquement basée sur les orbitales moléculaires conduirait à considérer que ces 3 états excités impliqueraient une transition avec $\Delta m_l = \pm 1$ et contribueraient donc tous positivement à D . Ce n'est évidemment pas le cas comme indiqué dans la 3.3, seul l'état ${}^4E''$ contribue positivement à D .

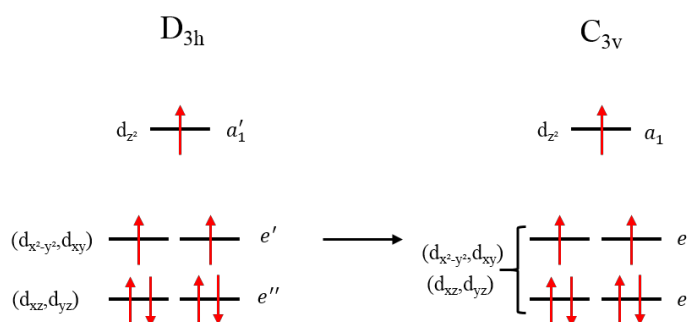


Figure 3.5: schéma des énergies et des symétries des orbitales d en symétries D_{3h} et C_{3v} pour les complexes étudiés dans cette partie.

Une première analyse qualitative consiste à examiner l'évolution de la symétrie et de l'énergie des orbitales quand le complexe passe de la symétrie D_{3h} à la symétrie C_{3v} . Cet abaissement de la symétrie change peu l'énergie relative des orbitales (d_{xz}, d_{yz}) et $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$. En symétrie D_{3h} , ces orbitales (d_{xz}, d_{yz}) et $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$ forment une base des RI e'' et e' respectivement. Le passage à la symétrie C_{3v} montrent que ces quatre orbitales forment une base de la même RI e ; elles peuvent donc s'hybrider. Autrement dit, les orbitales les plus basses en énergie (initialement (d_{xz}, d_{yz})) contiennent désormais un poids non nul des orbitales initialement $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$ et vice versa. Afin d'étudier l'impact de cette hybridation sur le couplage spin-orbite, il est nécessaire d'exprimer les fonctions d'ondes de manière adéquate. Les fonctions d'onde sont décrites comme combinaisons linéaires de plusieurs déterminants de Slater. Lorsque les orbitales sont complexes, il est impossible d'extraire directement des

informations sur l'intensité du couplage spin-orbite. En revanche, lorsque les orbitales utilisées sont les orbitales réelles, il devient possible d'utiliser la matrice (2.22) pour quantifier l'intensité du couplage spin-orbite. A partir des orbitales canoniques et de la composition des déterminants des fonctions d'ondes obtenues au niveau CASSCF, il est possible de ré-exprimer les fonctions d'onde de la sorte. Pour cela, seul le poids des orbitales d dans les orbitales CASSCF est considéré (la covalence est complètement négligée). Les orbitales ne sont pas renormalisées et seulement les déterminants avec un poids supérieur à 0,05 dans la fonction d'onde sont pris en compte. La Figure 3.6 représente les poids des différents déterminants de l'état fondamental ainsi obtenu.

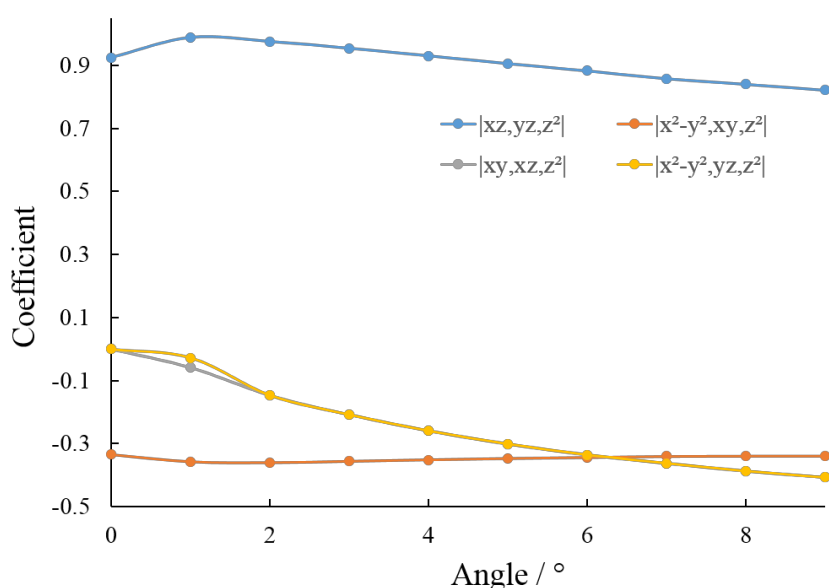


Figure 3.6 : coefficients des déterminants dans la fonction d'onde de l'état fondamental du complexe $[Co(NCH)_3]^{2+}$ en fonction de l'angle γ .

L'abaissement de la symétrie, et donc l'hybridation des deux blocs d'orbitales de symétrie e conduit à l'apparition de deux nouveaux déterminants dans la fonction d'onde. En symétrie D_{3h} , seuls deux déterminants forment une base pour la représentation e' et la fonction d'onde renormalisée s'écrit :

$$\psi_{4A_2'}^{D_{3h}} = 0,94 |d_{x^2-y^2} d_{xy} d_{z^2}| - 0,34 |d_{xz} d_{yz} d_{z^2}|$$

Lors de la distorsion, deux déterminants apparaissent dans la fonction d'onde avec des poids identiques. La fonction d'onde du premier état électronique excité est quant à elle indépendante de la distorsion et peut s'écrire :

$$\psi_{4A'_2}^{D_{3h}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|d_{x^2-y^2} d_{xy} d_{z^2}| + |d_{xz} d_{yz} d_{z^2}|)$$

Il peut être montré que, en symétrie D_{3h} , les différents couplages entre les déterminants de l'état fondamental et de l'état excité s'annulent. En revanche, les deux déterminants qui apparaissent dans l'état fondamental lors de la distorsion vers C_{3v} peuvent se coupler à ceux de l'état excité (par la partie $\hat{l}_z \hat{s}_z$ de l'opérateur spin-orbite), conduisant à l'apparition de la contribution négative à D .

Le raisonnement basé sur les orbitales seulement montre ici ses limites. La principale difficulté rencontrée pour l'étude de ces complexes possédant une symétrie C_{3v} est l'existence de quatre orbitales se transformant selon la même représentation irréductible, et les calculs *ab initio* sont alors incontournables pour obtenir les expressions exactes de ces orbitales et prendre en compte les interactions de configurations. En revanche, dans certains cas cette analyse est pertinente comme, par exemple, dans le cas du complexe de nickel(II) en symétrie C_{4v} présenté dans la partie II. Dans ce cas, et de manière plus générale dans la descente en symétrie ($O_h \rightarrow D_{4h} \rightarrow C_{4v}$), les orbitales appartiennent toutes à des RI différentes et ce problème n'apparaît pas. C'est pourquoi les expressions analytiques (du type des équations (2.23) et (2.24)) qu'il est possible de trouver dans certains articles^{19,20} ou certains livres²¹ sont à considérer avec précaution lors de l'étude de complexes peu symétriques. L'exemple présenté ici montre que de très faibles distorsions peuvent avoir un impact important sur les paramètres d'anisotropie et que l'utilisation d'une symétrie trop grande ou inadaptée pour simplifier l'analyse et la rationalisation des propriétés magnétiques d'un complexe peut conduire à des conclusions erronées.

III.3 Conséquence de la nature quasi-atomique du métal au sein d'un complexe

Les règles de sélection utilisées précédemment sont exactes dans le cadre d'un couplage de type Russell-Saunders. Cependant, on observe que certains couplages sont beaucoup plus faibles que d'autres pour des états de même symétrie. La Figure 3.7 montre toutes les contributions à D et E des 9 quadruplets et 40 doublets excités provenant des transitions d-d pour les complexes **3** et **4**.

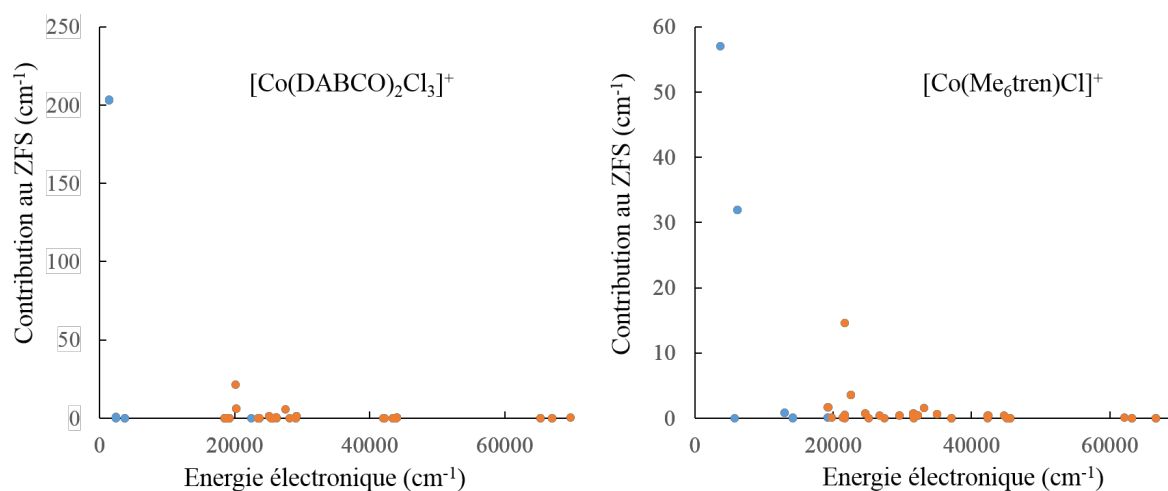


Figure 3.7 : contributions au ZFS des états d-d excités quadruplet (bleu) et doublet (orange) pour les deux complexes $[Co(Me_6tren)Cl]^+$ et $[Co(MDABCO)_2Cl_3]^+$.

Ces calculs ont été réalisés avec le logiciel Orca,²² qui permet d'obtenir directement toutes les contributions de chaque état excité de façon perturbative (ordre 2). Dans ce calcul, l'état $^4E''$ du complexe **4** est beaucoup plus bas que dans le calcul réalisé à l'aide du logiciel Molcas,⁷ aussi sa contribution au ZFS est bien plus grande ici. Ces calculs ont été fait au niveau NEVPT2/SOMF avec des bases de type def2 de Alhrichs (TZVP pour Co, TZVP-f pour C,N et Cl et SVP pour H)²³ et l'hamiltonien de Douglas-Kroll-Hess pour la prise en compte des effets relativistes. Les valeurs de D obtenues sont respectivement de 10,2 et 82,3 cm^{-1} pour **3** et **4**. Cette figure n'ayant qu'un but purement illustratif, ces différences n'impactent pas le raisonnement présenté.

La Figure 3.7 montre également la présence de 2 états doublet très haut en énergie contribuant fortement au ZFS. Le traitement perturbatif du couplage spin-orbite indique que l'intensité de la contribution au ZFS d'un état excité est inversement proportionnelle à la différence d'énergie entre l'état fondamental et cet état excité. Il est donc surprenant d'observer une contribution aussi importante provenant d'états si hauts en énergie. En symétrie C_{3v} , tous les états ayant une symétrie spatiale A_1 ou E devraient être couplés à l'état fondamental. Le groupe ponctuel C_{3v} ne possédant que 3 RI, la plupart des états excités devraient donc théoriquement contribuer au ZFS de l'état fondamental. Or la Figure 3.7 montre clairement que parmi les 49 états excités considérés, seuls 4 sont suffisants pour obtenir une description qualitativement juste du ZFS. Les règles de sélection développées précédemment semblent donc être incomplètes et doivent être étendues si l'on souhaite expliquer les couplages avec ces différents états excités de façon plus précise.

Les complexes de métaux 3d sont connus pour pouvoir exister dans deux états de spin distinct, haut spin (HS) lorsque le champ de ligand est faible et bas spin (BS) lorsque le champ de ligand est fort. Les complexes étudiés ici sont dans leurs états haut spin et l'effet des ligands peut donc être considéré comme une faible perturbation sur l'ion isolé. L'étude du couplage spin-orbite dans des atomes peut donc se révéler utile. Le couplage spin-orbite au sein d'atomes a beaucoup été étudié. Les éléments de matrice de l'opérateur $\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$ sont donnés par :²⁴

$$\langle L S J M_J | \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i | L' S' J' M_J' \rangle = (-1)^{J+S+L'} \delta_{JJ'} \delta_{M_J M_J'} \left\{ \begin{matrix} L' & S' & J \\ S & L & 1 \end{matrix} \right\} \langle L || \vec{l}_i || L' \rangle \langle S || \vec{s}_i || S' \rangle \quad (3.6)$$

Pour l'opérateur spin-orbite complet, la sommation sur tous les électrons permet d'obtenir

$$\langle L S J M_J | \hat{H}_{SO} | L' S' J' M_J' \rangle = (-1)^{J+S+L'} \delta_{JJ'} \delta_{M_J M_J'} \left\{ \begin{matrix} L' & S' & J \\ S & L & 1 \end{matrix} \right\} \zeta \sum_i \langle L || \vec{l}_i || L' \rangle \langle S || \vec{s}_i || S' \rangle \quad (3.7)$$

avec la constante de couplage spin-orbite ζ pouvant être sortie de la somme en raison de la symétrie sphérique de l'atome. L'apparition du coefficient 6j dans cette équation permet d'extraire les règles de sélection du couplage spin-orbite pour un atome dans le cas d'un couplage Russell-Saunders :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta L = \pm 1 \\ \Delta J &= 0 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Un cas particulier de couplage spin-orbite dans un atome est le couplage au sein d'un état électronique tel que $|L' S' J' M_J'\rangle = |L S J M_J\rangle$. Le développement du coefficient 6j dans l'équation (3.7) permet de montrer que l'énergie des états spin-orbites est donnée par :

$$E = A(J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)) \quad (3.9)$$

où A est une constante décrivant l'intensité du couplage spin-orbite. Cette expression de l'hamiltonien permet de retrouver la formule de Landé donnant l'écart énergétique entre deux niveaux J et $J+1$ de $A(2J+1)$. Le couplage spin-orbite avec des états électroniques excités va conduire à un écart par rapport à la règle des intervalles de Landé. Cependant cette règle donne des résultats qualitativement justes et permet d'utiliser l'opérateur équivalent $\hat{H}_{SO}^{eq} = A \vec{L} \cdot \vec{S}$ plus simple que l'opérateur $\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$.

Le but de cette partie est de montrer que ces règles de sélections atomiques continuent d'influer grandement sur l'intensité du couplage spin-orbite au sein d'un complexe. En effet,

les complexes étudiés sont tous dans un état haut spin, c'est-à-dire que le champ de ligand est très faible et ne représente qu'une faible perturbation de l'ion métallique isolé.

Afin de simplifier l'analyse, nous considérons un complexe ayant une symétrie D_{3h} plutôt que C_{3v} . Le complexe modèle $[\text{Co}(\text{NCH})_5]^{2+}$ a été utilisé et l'intensité du champ de ligands a été modulée en modifiant les distances métal-ligands de 2 Å jusqu'à une distance de 3,5 Å à laquelle le métal se comporte quasiment comme un ion isolé. La Figure 3.8 représente le spectre électronique en fonction de la distance pour les états électroniques issus des termes atomiques 4F , 4P et 2G .

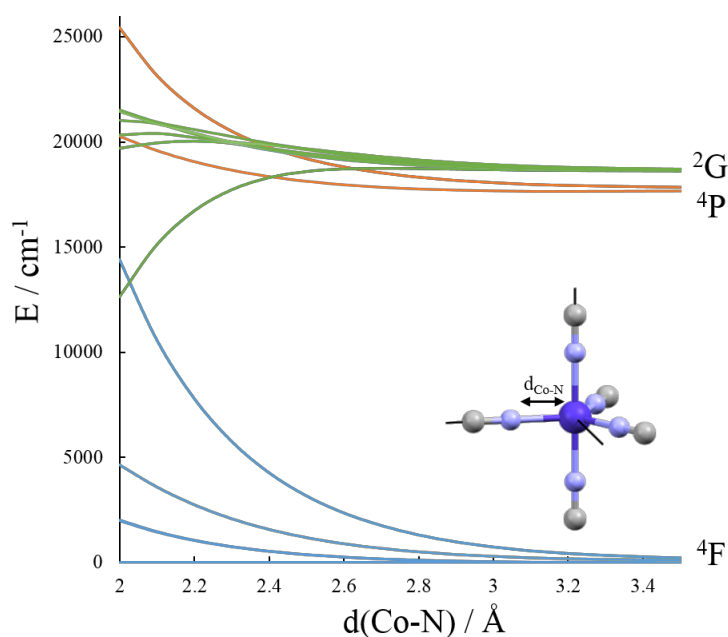


Figure 3.8 : énergies électroniques du complexe $[\text{Co}(\text{NCH})_5]^{2+}$ en fonction de la distance métal-ligand.

A 2 Å, le complexe est toujours dans un état haut spin, on notera qu'un état doublet se rapproche de l'état fondamental. On observe que les états électroniques issus du terme 4P sont séparés des états électroniques provenant du terme 4F . De plus, les états doublets ayant un spin différent, il reste possible de classer les états électroniques du complexe en fonction du terme spectroscopique atomique dont ils sont issus.

On s'intéresse à l'intensité du couplage spin-orbite entre ces différents états électroniques. Dans l'atome isolé, le couplage spin-orbite le plus intense a lieu entre les états issus d'un même terme spectroscopique. Comme nous nous intéressons à l'état fondamental, il est pertinent d'examiner l'effet du couplage spin-orbite entre les états issus du terme 4F . La Figure 3.9 représente le spectre spin-orbite obtenu lorsque seuls les états électroniques issus du terme 4F sont pris en compte dans la matrice d'interaction spin-orbite.

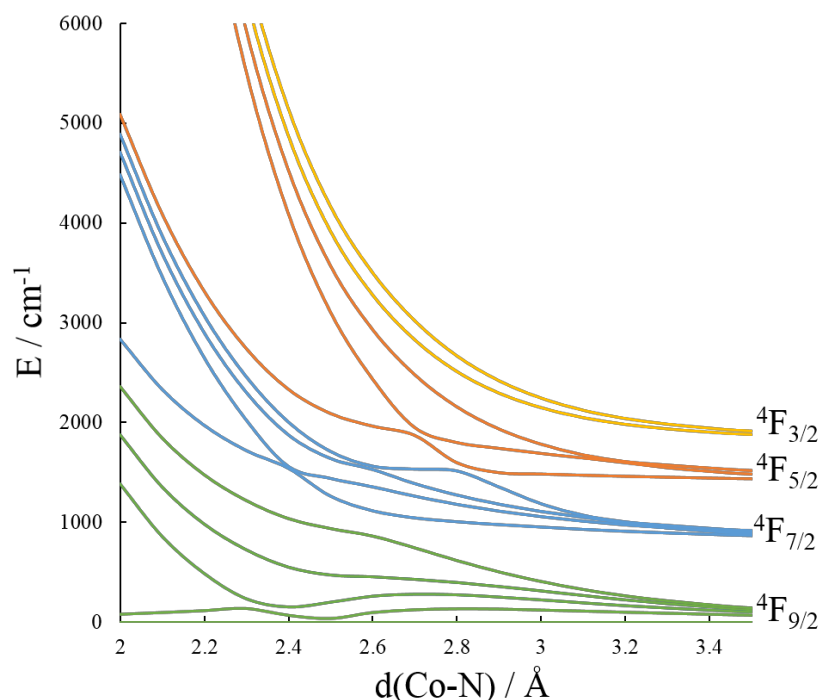


Figure 3.9 : énergie des états spin-orbite provenant de l'état 4F du complexe $[Co(NCH)_5]^2$ en fonction de la distance métal-ligands.

A une distance de 2 Å, on retrouve la séparation énergétique de $2D = 68,6 \text{ cm}^{-1}$ entre les deux doublets de Kramers fondamentaux. Il est intéressant de regarder l'effet du couplage spin-orbite au sein des états excités. Les deux premiers états électroniques excités ${}^4A_1''$ et ${}^4A_2''$ sont couplés par la partie $\hat{L}_z \hat{S}_z$ de l'opérateur spin-orbite. La quasi-dégénérescence de ces deux états électroniques entraîne un couplage spin-orbite intense et une forte levée de dégénérescence des doublets de Kramers issus de ces états (aux énergies entre 1400 et 2800 cm^{-1} à 2 Å). La même remarque peut être faite pour les états électroniques ${}^4E'$ et ${}^4E''$ plus hauts en énergie.

Lorsque le champ de ligand diminue, les états spin-orbite convergent vers les niveaux atomiques 4F_J avec J allant de 9/2 à 3/2. On observe la présence de nombreux croisements évités rendant difficile une corrélation directe entre états moléculaires et atomiques. Dans l'atome, l'état ${}^4F_{9/2}$ est le plus stabilisé (multiplet inversé) en accord avec le fait que la constante de Landé A est négative pour une couche plus qu'à moitié remplie.

Il est désormais possible de quantifier l'effet des états électroniques issus des termes 4P et 2G sur les énergies des états spin-orbite issus du terme 4F . Pour ce faire, le calcul du couplage spin-orbite a été réalisé en considérant successivement les états issus des termes 4F et 4P dans la matrice spin-orbite (que l'on notera 4F - 4P , puis les états 4F et 2G (noté 4F - 2G).

On obtient finalement 3 spectres en fonction de la distance. Le spectre 4F représenté dans la Figure 3.9 servira de référence. Les spectres $^4F-^4P$ et $^4F-^2G$ sont très similaires au spectre 4F étant donné que les états électroniques ajoutés dans la matrice spin-orbite sont très loin en énergie des états de référence issus du terme 4F . Il est alors possible de calculer le décalage énergétique subi par chacun des états entre les spectres 4F et $^4F+^4P$ et entre les spectres 4F et $^4F+^2G$. La somme des valeurs absolues de tous ces décalages est notée $\Delta(^4P)$ et $\Delta(^2G)$ et donne donc une indication sur l'intensité du couplage spin-orbite au deuxième ordre entre les états électroniques issus du terme 4F et ceux provenant des états atomiques excités 4P et 2G . Les paramètres $\Delta(^4P)$ et $\Delta(^2G)$ en fonction de la distance métal ligand sont reportés sur la Figure 3.10.

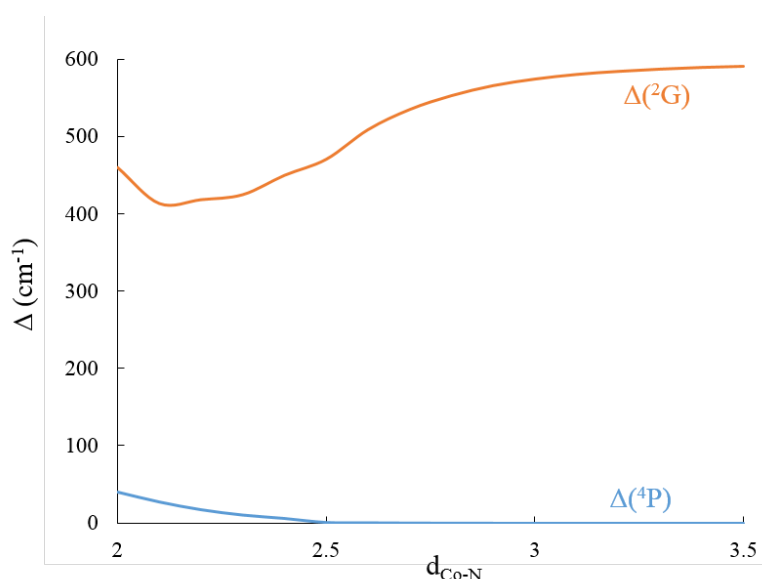


Figure 3.10 : paramètre Δ décrivant l'intensité du couplage spin-orbite avec des états excités en fonction de la distance métal-ligand.

Pour une distance métal-ligand de 3,5 Å (ion isolé), on observe que $\Delta(^4P)$ est égal à 0, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de couplage spin-orbite entre l'état fondamental et l'état excité 4P . C'est cohérent avec les règles de sélection (3.8) car dans ce cas on a $\Delta S = 0$ et $\Delta L = 2$, le couplage est bien interdit. En revanche le couplage spin-orbite est possible entre l'état 4F ($L = 3$, $S = 3/2$) et l'état 2G ($L = 4$, $S = 1/2$) et le paramètre $\Delta(^2G)$ est de l'ordre de 600 cm^{-1} . Lorsque le champ de ligand augmente, $\Delta(^4P)$ augmente légèrement jusqu'à atteindre environ 40 cm^{-1} , tandis que $\Delta(^2G)$ diminue jusqu'à environ 450 cm^{-1} pour une distance métal-ligand de 2 Å. A cette distance, le champ créé par les ligands n'est plus négligeable et il n'est plus possible de le considérer comme une simple perturbation de l'atome isolé. Cependant on observe que les règles de sélection atomique, bien que rigoureusement inadaptées pour la description du

complexe continue d'imposer une importante restriction dans l'intensité du couplage spin-orbite entre les différents états.

Les intensités des couplages représentés dans la Figure 3.7 peuvent finalement s'expliquer rationnellement : le très faible nombre d'états excités contribuant au ZFS s'explique par la réminiscence du caractère atomique du métal au sein du complexe.

Comme il vient d'être montré, les couplages permis dans la molécule mais interdit dans l'atome restent très faibles. Cette explication permet, peut-être, de compléter les observations indiquant que les complexes d^5 (haut-spin) possèdent des valeurs de paramètres d'anisotropie beaucoup plus faible en comparaison à d'autres métaux de transition.¹⁹ En effet, dans ces ions l'état fondamental 6S ne subit pas de couplage spin-orbite et il n'existe aucun état excité de symétrie 4P qui pourrait se coupler à l'état fondamental.

III.4 Règles de sélection : résumé

L'étude des complexes de métaux de transition en chimie repose sur une interprétation en termes d'orbitales moléculaires, qui correspondrait à une approche de type champ fort du champ cristallin. Malheureusement, pour l'étude des propriétés magnétiques de ces complexes, cette approximation est insuffisante. Il est nécessaire de prendre en compte la corrélation électronique et une approche purement orbitale est incomplète. Dans le formalisme de Russell-Saunders où le couplage spin-orbite est traité comme une perturbation de la répulsion électronique, les fonctions d'onde avant couplage spin-orbite peuvent s'écrire sous la forme $|\Gamma \gamma\rangle \otimes |S M_S\rangle$. La symétrie de la molécule (la position des noyaux atomiques) n'influe que sur la partie spatiale $|\Gamma \gamma\rangle$ de la fonction d'onde et la fonction décrivant le spin est isotrope. Le couplage spin-orbite « transfère » l'anisotropie de la partie orbitale à la partie décrivant le spin. Les règles de sélection permettent donc de prédire qualitativement l'intensité de ce transfert d'anisotropie des degrés de liberté orbital au spin, principal responsable des propriétés magnétiques dans les complexes.

L'utilisation des orbitales pour la prédiction de l'anisotropie magnétique ne permet pas non plus de prendre en compte le caractère quasi-atomique du métal au sein d'un complexe haut-spin. L'approche champ faible du champ cristallin est alors pertinente (bien que moins utilisée par les chimistes) et permet de rendre compte de certaines propriétés des complexes 3d.

L'ensemble de ces règles de sélection est résumé dans la Figure 3.11 illustrant les couplages entre états possibles pour un complexe D_{3h} .

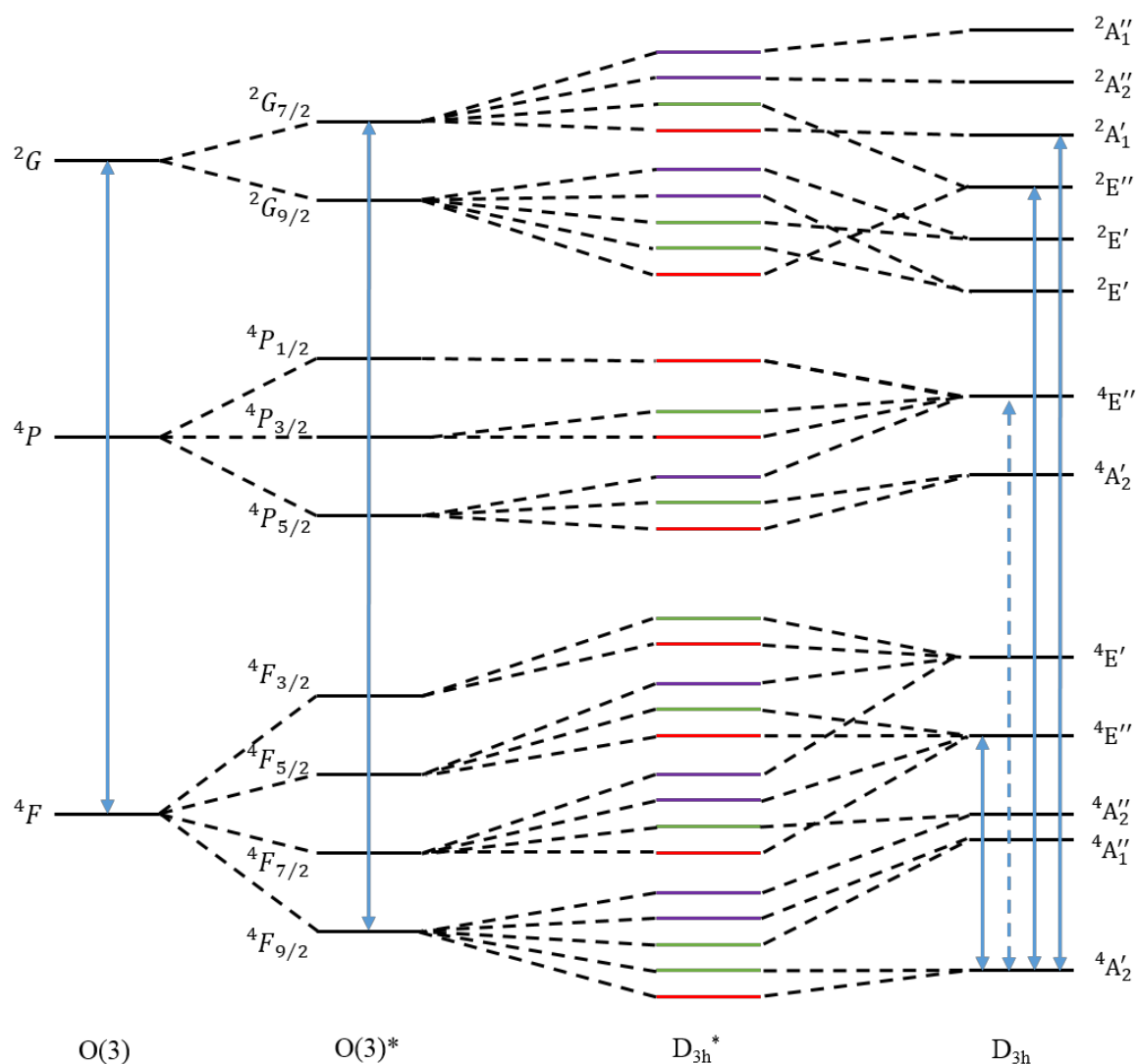


Figure 3.11 : règles de sélection du couplage spin-orbite pour un atome de Co^{2+} isolé et pour un complexe de symétrie D_{3h} .
L'astérisque représente les spectres après couplage spin-orbite et utilisant les notations des groupes doubles.

Les flèches pleines indiquent les couplages autorisés tandis que la flèche en pointillé représente le couplage théoriquement possible d'après les règles de sélection à l'échelle moléculaire mais interdit au niveau atomique, conduisant à un couplage spin-orbite très faible avec l'état fondamental.

Le contrôle des propriétés magnétiques des complexes de métaux de transition à basse température passe essentiellement par le contrôle du ZFS. L'ensemble des règles de sélection présenté ici permet de réduire drastiquement le nombre d'états excités impliqués dans l'apparition du ZFS. Il est alors plus simple d'identifier les paramètres structuraux pertinents.

III.5 Illustration : le complexe $[\text{Co}(\text{DABCO})\text{Cl}_3]^-$

Dans les complexes tétraédriques, le champ créé par les ligands est généralement faible. Le complexe $[\text{Co}(\text{DABCO})_2\text{Cl}_3]^+$ (Figure 3.12) illustre bien cette situation.

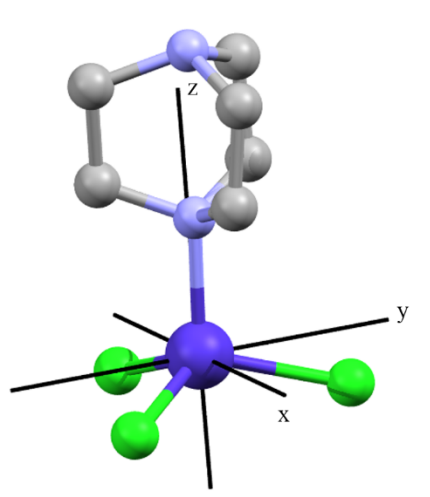


Figure 3.12 : structure cristallographique du complexe $[\text{Co}(\text{DABCO})_2\text{Cl}_3]^+$. Co : bleu foncé, N : bleu clair, C : gris, Cl : vert. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour la clarté.

Ce complexe possède une géométrie C_3 légèrement distordue. Il est également raisonnable de le considérer comme un tétraèdre distordu. Pour ce complexe, le calcul donne $D = 18,34 \text{ cm}^{-1}$ indiquant un plan de facile aimantation. Comme il est légèrement distordu, l'anisotropie transverse est non nulle et $E = 0,95 \text{ cm}^{-1}$. La Figure 3.13 représente le spectre électronique ainsi que les contributions des différents états excités.

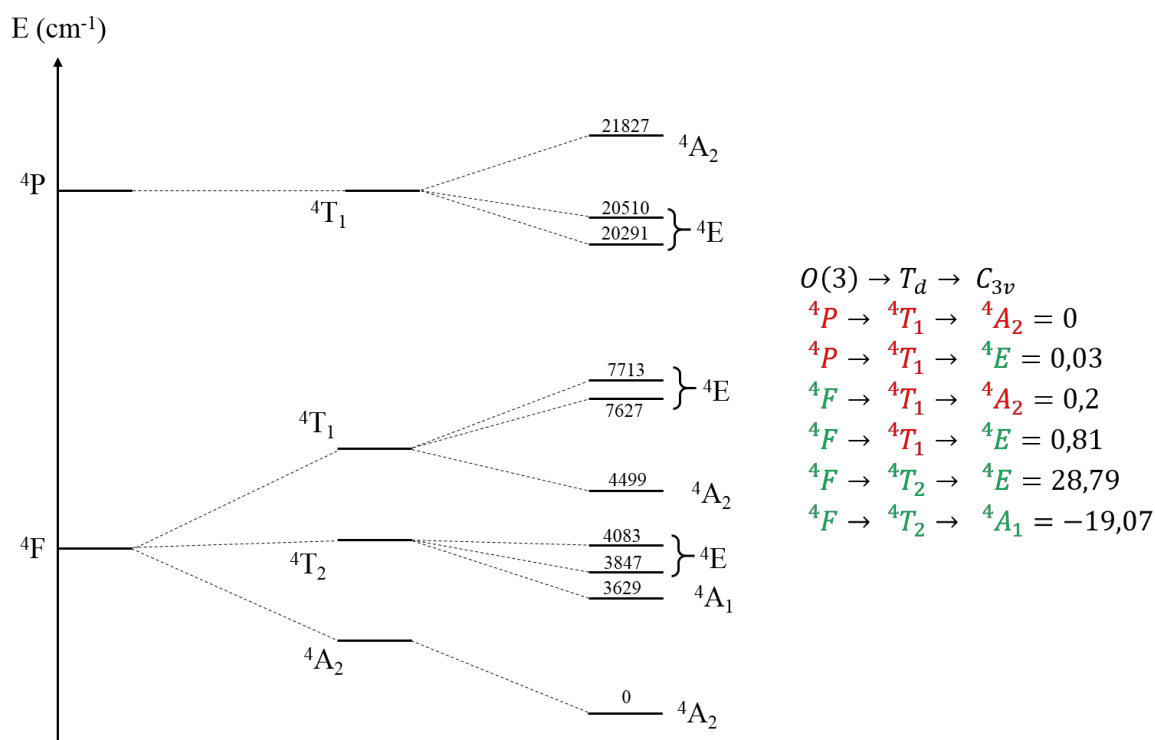


Figure 3.13 : énergies et contributions (en cm^{-1}) des états quadruplet excités du complexe $[\text{Co}(\text{DABCO})_2\text{Cl}_3]^+$. Les traits pointillés indiquent les corrélations possibles lors d'une descente en symétrie $O(3) \rightarrow T_d \rightarrow C_{3v}$.

Pour ce complexe, le champ de ligand étant faible, il est possible de relier les états électroniques issus des termes quadruplets 4P et 4F , séparés de plus de $20\,000\text{ cm}^{-1}$. Il est également possible pour ce complexe de relier les états doublets issus de l'état atomique 2G suffisamment séparés des autres états doublets. Ces états sont à des énergies relatives comprises entre 19800 et 22500 cm^{-1} . Ils contribuent à hauteur de $4,85\text{ cm}^{-1}$ au ZFS total, notamment à cause de 3 états électroniques qu'il est possible de relier aux états 2E et 2A_1 . L'ensemble des autres états doublets ne contribuent qu'à hauteur de $0,9\text{ cm}^{-1}$ à la valeur du paramètre D .

La levée de dégénérescence des termes 4F , 4P et 2G causée par le champ des ligands est respectivement de l'ordre de 8000 , 2000 et 3000 cm^{-1} . La séparation entre états atomiques étant de l'ordre de quelques dizaines de milliers de cm^{-1} , il semble légitime de considérer le champ de ligand comme faible.

En première approximation, ce complexe peut être considéré tétraédrique. Dans ce cas seul les états de symétrie T_2 peuvent se coupler à l'état fondamental. Parmi les quadruplets, seul un état 4T_2 provenant de l'état atomique 4F existe.

Les valeurs de ces différentes contributions permettent de mettre en évidence l'importance de la descente en symétrie dans la prédiction de l'intensité du couplage. Par

exemple l'état $|^4F \rightarrow ^4T_1 \rightarrow ^4E\rangle$ devrait présenter un couplage du même ordre de grandeur que l'état $|^4F \rightarrow ^4T_2 \rightarrow ^4E\rangle$ si l'on considère seulement une symétrie C_{3v} pour la molécule, or il est un ordre de grandeur plus faible. Cette faible contribution peut s'expliquer en utilisant la symétrie approximée tétraédrique montrant que ce couplage est impossible. Parmi les doublets, on retrouve 3 états électroniques qui devraient correspondre aux états $|^2G \rightarrow ^2T_2 \rightarrow ^2E\rangle$ et $|^2G \rightarrow ^2T_2 \rightarrow ^2A_1\rangle$ et qui contribuent respectivement à hauteur de -4,12 et 8,69 cm^{-1} .

L'interaction spin-orbite entre le premier état excité 4A_1 et les deux suivants formant le pseudo 4E ont été calculées séparément. Lorsque ces 3 états excités sont considérés simultanément dans la matrice d'interaction spin-orbite, la contribution au ZFS résultante est de 13,16 cm^{-1} . La somme de ces deux contributions individuelles (Figure 3.13) est de 9,72 cm^{-1} . Cela montre que l'interaction entre ces états excités modifie la valeur du paramètre D d'une quantité non négligeable si l'on souhaite être quantitatif.

Le complexe $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}]^+$ (**3**), de même que le complexe $[\text{Co}(\text{DABCO})_2\text{Cl}_3]^+$ (**4**) sont des complexes de cobalt(II) de symétrie C_3 . Le premier possède un axe de facile aimantation tandis que le second possède un plan de facile aimantation. L'ordre énergétique des 3 premiers états excités responsables de la plus grande partie du ZFS est le même, cependant l'état 4E responsable de la contribution positive est beaucoup plus proche de l'état fondamental pour le complexe **3**, expliquant les différentes anisotropies magnétiques de ces complexes. Cet exemple montre qu'il est également pertinent de tenir compte des symétries intermédiaires entre la symétrie d'un complexe et la symétrie sphérique pour estimer l'intensité du couplage spin-orbite. Pour le complexe $[\text{Co}(\text{DABCO})\text{Cl}_3]^+$, il est pertinent de réaliser une analyse de l'anisotropie grâce à une descente en symétrie $O(3) \rightarrow T_d \rightarrow C_{3v}$ tandis que pour le complexe **3** une analyse par une descente en symétrie du type $O(3) \rightarrow D_{3h} \rightarrow C_{3v}$ est plus pertinente.

III.6 Conclusion

Les règles de sélection utilisées dans cette partie permettent d'analyser rigoureusement le couplage spin-orbite entre états électroniques et d'en déduire qualitativement le signe et l'intensité de l'anisotropie axiale. Les exemples présentés dans cette partie sont tous des complexes de cobalt(II), mais ces règles sont bien évidemment générales et peuvent être utilisées pour n'importe quel ion métallique. La limite d'application étant l'utilisation du couplage de Russell-Saunders. Pour l'étude de complexes de lanthanide, le caractère atomique de l'ion est omniprésent dans la rationalisation des propriétés magnétiques et ces règles de

sélection pourraient également être utiles pour expliquer leurs propriétés magnétiques. Il est intéressant de remarquer qu'elles sont encore valables pour des métaux de transition où le champ de ligand est bien plus important.

Le principal résultat est l'existence de règles de sélection « cachées », c'est-à-dire pas « strictement » valables mais influençant grandement les propriétés magnétiques d'un complexe. Ici, la symétrie du champ de ligands ainsi que sa faible intensité jouent un grand rôle dans l'intensité du couplage spin-orbite entre les différents états excités.

La corrélation entre la structure d'un complexe et ses propriétés magnétiques n'est pas triviale. Bien que les calculs *ab initio* permettent de reproduire ces propriétés avec une grande précision, il est impossible d'en tirer des règles générales qui gouvernent l'anisotropie magnétique d'un complexe. L'utilisation des symétries des complexes et de la théorie des groupes permet d'établir ces règles facilitant la compréhension du comportement magnétique des complexes. Cependant ces règles nécessitent l'abandon d'un formalisme uniquement basé sur les orbitales moléculaires particulièrement apprécié par les chimistes.

III.7 Références

- (1) Yao, X.-N.; Du, J.-Z.; Zhang, Y.-Q.; Leng, X.-B.; Yang, M.-W.; Jiang, S.-D.; Wang, Z.-X.; Ouyang, Z.-W.; Deng, L.; Wang, B.-W.; Gao, S. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 373.
- (2) Zadrozny, J. M.; Xiao, D. J.; Atanasov, M.; Long, G. J.; Grandjean, F.; Neese, F.; Long, J. R. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 577.
- (3) Ruamps, R.; Maurice, R.; Batchelor, L.; Boggio-Pasqua, M.; Guillot, R.; Barra, A. L.; Liu, J.; Bendeif el, E.; Pillet, S.; Hill, S.; Mallah, T.; Guihery, N. *J Am Chem Soc* **2013**, *135*, 3017.
- (4) Gomez-Coca, S.; Cremades, E.; Aliaga-Alcalde, N.; Ruiz, E. *Inorg Chem* **2014**, *53*, 676.
- (5) Marriott, K. E. R.; Bhaskaran, L.; Wilson, C.; Medarde, M.; Ochsenbein, S. T.; Hill, S.; Murrie, M. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6823.
- (6) Ruamps, R.; Batchelor, L. J.; Guillot, R.; Zakhia, G.; Barra, A.-L.; Wernsdorfer, W.; Guihéry, N.; Mallah, T. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3418.
- (7) Aquilante, F.; Autschbach, J.; Carlson, R. K.; Chibotaru, L. F.; Delcey, M. G.; De Vico, L.; Galvan, I. F.; Ferre, N.; Frutos, L. M.; Gagliardi, L.; Garavelli, M.; Giussani, A.; Hoyer, C. E.; Li Manni, G.; Lischka, H.; Ma, D. X.; Malmqvist, P. A.; Muller, T.; Nenov, A.; Olivucci, M.; Pedersen, T. B.; Peng, D. L.; Plasser, F.; Pritchard, B.; Reiher, M.; Rivalta, I.; Schapiro, I.; Segarra-Martí, J.; Stenrup, M.; Truhlar, D. G.; Ungur, L.; Valentini, A.; Vancoillie, S.; Veryazov, V.; Vysotskiy, V. P.; Weingart, O.; Zapata, F.; Lindh, R. *J Comput Chem* **2016**, *37*, 506.
- (8) Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P. A.; Veryazov, V.; Widmark, P. O. *J Phys Chem A* **2004**, *108*, 2851.
- (9) Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P. A.; Veryazov, V.; Widmark, P. O. *J Phys Chem A* **2005**, *109*, 6575.

- (10) Ruamps, R.; Batchelor, L. J.; Guillot, R.; Zakhia, G.; Barra, A. L.; Wernsdorfer, W.; Guihery, N.; Mallah, T. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3418.
- (11) Fedorov, D. G.; Gordon, M. S. In *Low-Lying Potential Energy Surfaces*; Hoffmann, M. R., Dyall, K. G., Eds.; Amer Chemical Soc: Washington, 2002; Vol. 828, p 276.
- (12) Silver, B. L. *Irreducible tensor methods: an introduction for chemists*; Academic Press, 1976.
- (13) Sugano, S. *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*; Elsevier Science, 2012.
- (14) Wigner, E. *Group Theory: And its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra*; Elsevier Science, 2012.
- (15) Altmann, S. L.; Herzog, P. *Point-group theory tables*; Clarendon Press, 1994.
- (16) Butler, P. H. *Point Group Symmetry Applications: Methods and Tables*; Springer US, 2012.
- (17) Griffith, J. S. *The Irreducible Tensor Method for Molecular Symmetry Groups*; Dover Publications, 2006.
- (18) Griffith, J. S. *The Theory of Transition-Metal Ions*; Cambridge University Press, 1961.
- (19) Boča, R. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 757.
- (20) Cirera, J.; Ruiz, E.; Alvarez, S.; Neese, F.; Kortus, J. *Chem.-Eur. J.* **2009**, *15*, 4078.
- (21) Ballhausen, C. J. *Introduction to Ligand Field Theory*; McGraw-Hill, 1962.
- (22) Neese, F. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 73.
- (23) Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3297.
- (24) Weissbluth, M. *Atoms and molecules*; Academic Press, 1978.

Chapitre IV

Influence de la nature des ligands sur l'anisotropie magnétique

IV Influence de la nature des ligands sur l'anisotropie magnétique

Bien que la symétrie joue le principal rôle dans la nature et l'intensité de l'anisotropie magnétique, la nature des ligands a également un impact. En effet, le champ créé par différents ligands peut avoir une influence sur l'énergie des états excités et donc sur l'amplitude de l'anisotropie et même dans certains cas sur sa nature (anisotropie axiale de type Ising conduisant à un axe de facile aimantation ou de type XY conduisant à plan de facile aimantation).¹⁻³

La nature des liaisons de coordination est complexe. Certaines liaisons peuvent présenter un caractère ionique important (par exemple les liaisons impliquant des ligands chargés négativement) tandis que d'autres présentent un caractère covalent plus prononcé (par exemple les liaisons avec des ligands possédant un effet π -accepteur). Il est cependant admis que les propriétés physiques des complexes de métaux de transition sont essentiellement gouvernées par la structure électronique des électrons d du métal. L'approche complètement ionique de la structure électronique des complexes proposée par Bethe⁴ permet d'expliquer, de manière qualitative, une très grande partie des propriétés physiques des complexes. Cependant il est nécessaire d'aller au-delà du modèle électrostatique pour rendre compte de manière quantitative des propriétés physiques et surtout des propriétés chimiques (réactivité). L'approche basée sur la théorie des orbitales moléculaires et par extension les calculs *ab initio* permettent de décrire plus précisément la liaison métal-ligand en prenant en compte la covalence et donc la délocalisation électronique.

Dans le chapitre précédent, les ligands rencontrés étaient soit des ions chlorure soit des amines. Les premiers sont chargés négativement et possèdent un rayon ionique relativement important, tandis que les propriétés de base de Lewis des amines sont dues à une orbitale non liante bien moins diffuse. De plus, les orbitales 3p du chlore peuvent interagir fortement avec les orbitales 3d du métal et perturber grandement le spectre par des interactions π , absent dans le cas de l'amine. L'intensité du champ créé par les différents ligands rencontrés en chimie de coordination est donnée qualitativement par la série spectrochimique, classant les ligands en fonction du champ qu'il crée sur un métal donné. La série spectrochimique a été établie de manière empirique⁵ et permet de comparer rapidement différents complexes.

Cependant, cette approche est insuffisante dès lors qu'il s'agit d'étudier finement l'interaction entre un métal et un ligand. Pour des complexes octaédriques ou de haute symétrie, il est relativement facile d'estimer la nature et l'intensité des interactions σ ou π entre un ligand

et un métal et d'en déduire l'effet sur le spectre électronique. Pour des complexes de plus basse symétrie, l'influence des propriétés des ligands sur la structure électronique du complexe est plus difficile à rationaliser. Le complexe $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}]^+$ présenté dans le chapitre précédent ayant un comportement de molécule aimant, l'objectif est de comprendre l'influence des différents ligands entourant le métal dans le but, entre autres, d'augmenter la barrière de renversement de l'aimantation. Dans ce cas, il est nécessaire de concevoir des complexes de symétrie strictement axiale sans contribution rhombique à l'anisotropie pour minimiser l'effet tunnel magnétique. Ce n'est pas le seul objectif, un autre objectif majeur est de concevoir des complexes possédant une rhombicité contrôlée pour que, sous l'application d'un faible champ magnétique externe, on puisse obtenir des systèmes à deux niveaux adressables par des micro-ondes pouvant jouer le rôle de bit quantique (qubit). Dans tous les cas, il est nécessaire que la composante axiale de l'anisotropie soit la plus grande possible soit pour obtenir une forte barrière de renversement de l'aimantation (bit d'information) soit pour isoler le système à deux niveaux (qubit).

Différents complexes de Co^{II} possédant une symétrie C_{3v} avec différentes sphères de coordination ont été synthétisés, caractérisés et étudiés au sein du laboratoire. Les parties IV.1 et IV.2 présentent respectivement l'effet d'un changement du ligand axial et des ligands équatoriaux pour des complexes C_{3v} . La partie IV.3 étudie l'effet de l'application d'un champ électrique externe sur les propriétés magnétiques du complexe $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}]^+$. La dernière partie étudie l'effet de la seconde sphère de coordination sur les propriétés magnétiques. De nombreux complexes seront présentés dans cette partie. D'autres complexes ont également été étudiés au cours de ma thèse. L'annexe IV.6 regroupe l'ensemble de ces complexes, leurs paramètres structuraux importants et leurs propriétés magnétiques expérimentales et théoriques.

Dans cette partie, les calculs ont été effectués avec la même méthodologie : la structure électronique est obtenue au niveau CAS(7,10)SCF (l'inclusion de la corrélation dynamique au niveau CASPT2 conduit dans la plupart de ces complexes à une surestimation de la valeur de $|D|$ par rapport aux données expérimentales). L'état quadruplet fondamental est obtenu par un calcul *state-specific*, les 9 quadruplets et 40 doublets excités sont obtenus par deux calculs *state-average* avec le même poids pour chaque état (voir partie II.3.1). Des bases de types ANO-RCC^{6,7} avec des contractions TZVP pour le cobalt et les premiers atomes coordonnant et DZP pour les autres atomes ont été utilisées.

IV.1 Influence du ligand axial

Les différents complexes $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{X}]^+$ avec $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ et I ont été synthétisés et leurs propriétés magnétiques étudiées.⁸ Dans la suite, ces complexes seront appelés respectivement **F**, **Cl**, **Br** et **I**. Les mesures d'aimantation ont été réalisées sur tous les composés et la spectroscopie RPE sur les composés **F**, **Cl** et **Br**. À part le complexe **F** très légèrement distordu, les autres complexes possèdent tous une symétrie C_{3v} si on ne considère que la première sphère de coordination et C_3 pour la molécule.

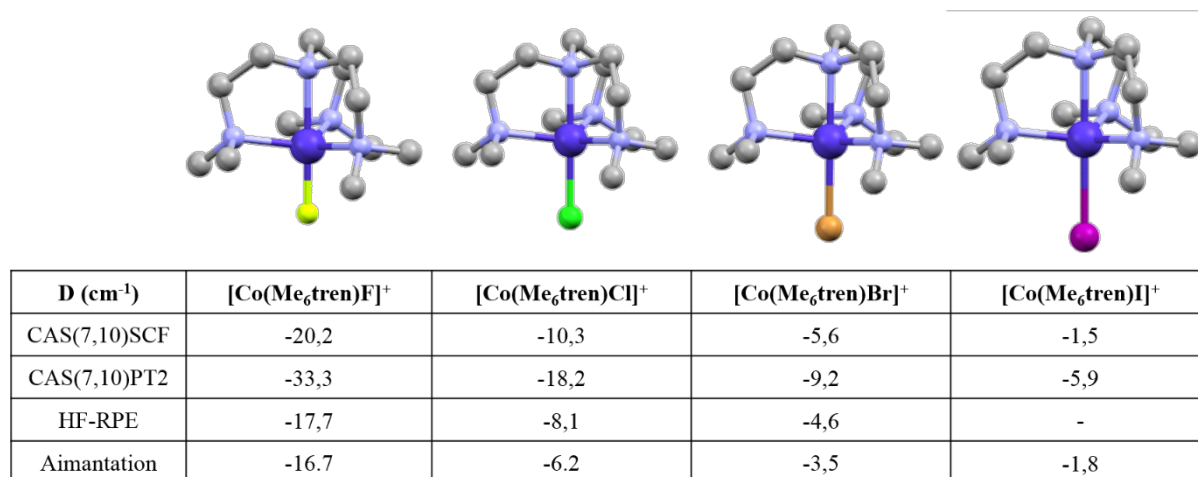


Figure 4.1 : structure cristallographique et paramètres d'anisotropie axiale (expérimentaux et théoriques) des complexes $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{X}]^+$. Co : bleu foncé, N : bleu clair, C : gris, F : jaune, Cl : vert, Br : orange, I : violet. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour la clarté.

La Figure 4.1 présente les structures et les paramètres d'anisotropie expérimentaux et théoriques des quatre complexes **F**, **Cl**, **Br** et **I**. Différents niveaux de calculs ont été testés. Les valeurs des paramètres ZFS calculés au niveau CASPT2 sont plus éloignées des résultats expérimentaux que celles obtenues par les calculs au niveau CASSCF, notamment à cause de la plus faible différence d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excité, conduisant à une contribution négative plus importante ; ainsi les résultats CASSCF seront utilisés dans la suite. On observe que, en allant de l'halogénure le plus léger au plus lourd, le paramètre d'anisotropie axial D est négatif et diminue en valeur absolue. Puisque tous ces complexes ont la même symétrie (à part le **F** qui est très légèrement distordu), cette variation du paramètre D est uniquement due à la nature du ligand axial. Le complexe **F** légèrement distordu présente une anisotropie rhombique très faible $E = 0,3 \text{ cm}^{-1}$ pour le calcul CASSCF ($0,8 \text{ cm}^{-1}$ au niveau CASPT2 et $0,08 \text{ cm}^{-1}$ par la spectroscopie RPE). Comme il a été montré dans le chapitre III, l'amplitude de la levée de dégénérescence en champ nul dans ces complexes est essentiellement

due au couplage entre l'état fondamental et deux des trois premiers états excités ainsi qu'avec un état doublet haut en énergie. L'énergie et la contribution des états excités à l'anisotropie axiale sont représentés sur la Figure 4.2 (voir aussi l'annexe)

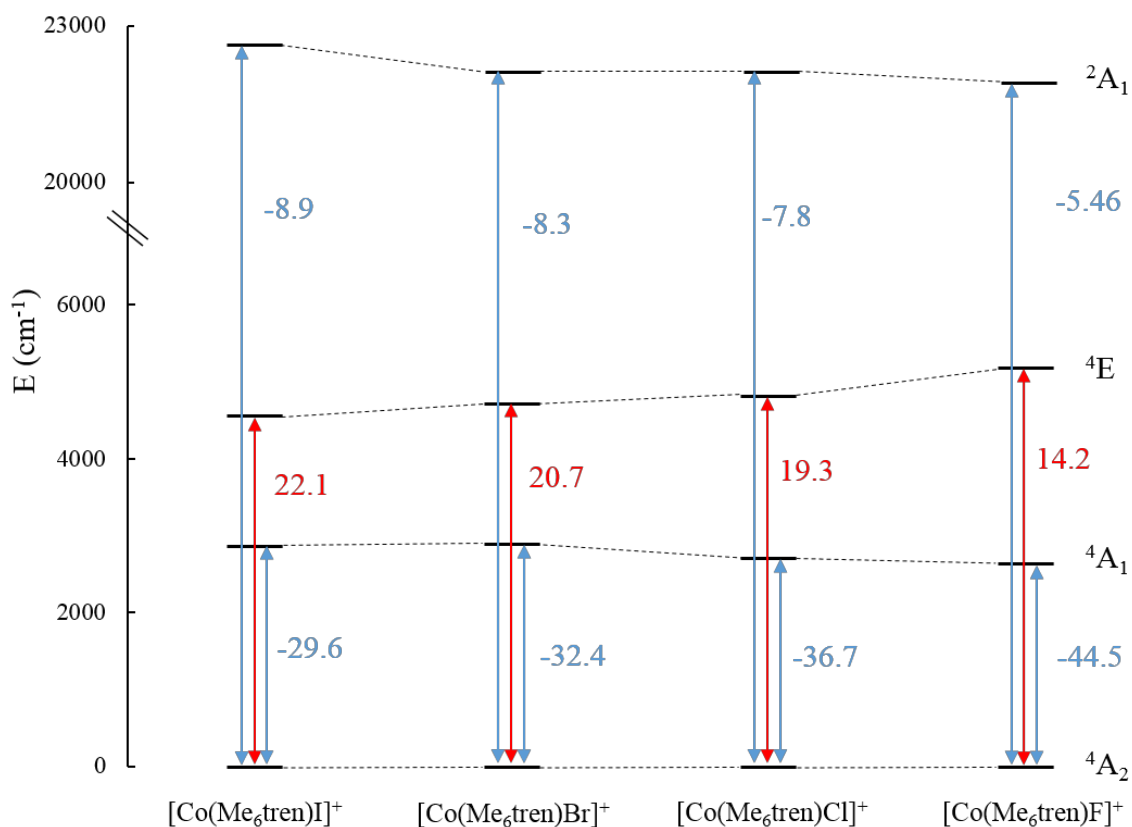


Figure 4.2 : Energies et contributions des principaux états excités des complexes $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{X}]^+$.

Le premier état excité $^4\text{A}_1$ contribue négativement au paramètre D , comme attendu. En allant du fluorure à l'iodure, la séparation énergétique entre l'état fondamental et ce premier état excité augmente légèrement, passant de 2646 à 2871 cm^{-1} (la même évolution est observée au niveau CASPT2) tandis que sa contribution négative passe de -44,5 à -29,6 cm^{-1} . Inversement, le troisième état excité ^4E (le deuxième état excité $^4\text{A}_2$ n'est pas représenté sur la Figure 4.2 car il ne se couple pas avec l'état fondamental par l'opérateur spin-orbite) se rapproche en énergie de l'état fondamental, passant de 5200 à 4561 cm^{-1} et sa contribution positive augmente de 14,2 à 22,1 cm^{-1} . Sachant qu'au deuxième ordre de la théorie des perturbations la contribution de chaque état excité au paramètre D est inversement proportionnelle à sa différence d'énergie avec l'état fondamental, nous constatons que les contributions des états excités suivent qualitativement cette tendance. Cependant, ces différences d'énergie varient relativement peu d'un complexe à l'autre, notamment si on considère le premier état excité. Le critère énergétique seul semble donc insuffisant pour

expliquer l'évolution des contributions de ces états excités au paramètre D , qui augmentent de 50% (en valeur absolue) en passant de **I** à **F** tandis que la différence d'énergie 4A_2 - 4A_1 diminue seulement de moins de 10%. L'intensité de ces contributions doit donc dépendre de l'amplitude du couplage spin-orbite qui peut être déterminée en analysant les fonctions d'onde des états électroniques et les valeurs des éléments de matrice de l'opérateur spin-orbite.

Comme il a été montré au chapitre III, la contribution négative au paramètre D du premier état excité est due à l'hybridation des deux groupes d'orbitales de symétrie e . En négligeant la covalence et en ne considérant que les 5 orbitales d, il est possible de réécrire les fonctions d'onde comme combinaisons linéaires de déterminants de Slater composés des orbitales réelles (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2}), permettant ainsi d'analyser l'intensité du couplage spin-orbite entre deux états à l'aide de la matrice 2.22. Ces fonctions d'onde renormalisées sont données dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 : composition des coefficients des fonctions d'onde de l'état fondamental 4A_2 et des états excités 4A_1 et 4E pour les complexes $[Co(Me_6tren)X]^+$.

4A_2	$ d_{x^2-y^2} d_{xy} d_{z^2} $	$ d_{xz} d_{yz} d_{z^2} $	$ d_{xz} d_{xy} d_{z^2} $	$ d_{x^2-y^2} d_{yz} d_{z^2} $
$[Co(Me_6tren)I]^+$	-0,75	-0,32	0,41	-0,41
$[Co(Me_6tren)Br]^+$	-0,72	-0,33	0,43	-0,43
$[Co(Me_6tren)Cl]^+$	-0,69	-0,31	0,46	-0,46
$[Co(Me_6tren)F]^+$	-0,61	-0,38	0,48	-0,48

4A_1	$ d_{xy} d_{yz} d_{z^2} $	$ d_{x^2-y^2} d_{xz} d_{z^2} $
$[Co(Me_6tren)I]^+$	$-1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$
$[Co(Me_6tren)Br]^+$	$-1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$
$[Co(Me_6tren)Cl]^+$	$-1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$
$[Co(Me_6tren)F]^+$	-0,75	-0,69

4E	$ d_{xz} d_{xy} d_{z^2} $	$ d_{x^2-y^2} d_{yz} d_{z^2} $	$ d_{yz} d_{xy} d_{x^2-y^2} $
$[Co(Me_6tren)I]^+$	0,61	-0,61	-0,51
$[Co(Me_6tren)Br]^+$	0,61	-0,61	-0,51
$[Co(Me_6tren)Cl]^+$	0,62	-0,62	-0,48
$[Co(Me_6tren)F]^+$	0,60	-0,65	-0,46

La fonction d'onde du premier état excité ne varie pas quel que soit le ligand axial, de même que la fonction d'onde de l'état 4E qui semble très peu affectée par le changement de ce ligand axial. Ce comportement est similaire à celui observé lors de la distorsion du complexe modèle $[\text{Co}(\text{NCH})_5]^{2+}$ (Figure 3.2). On observe une symétrie parfaite dans les fonctions d'onde pour tous les complexes sauf pour $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{F}]^+$ à cause de la faible distorsion par rapport à la symétrie C_{3v} idéale. En revanche, la fonction d'onde de l'état fondamental évolue en fonction du ligand axial. Tout comme pour le complexe modèle $[\text{Co}(\text{NCH})_5]^{2+}$, la contribution négative du premier état excité est due à la présence des deux déterminants $|d_{xz} d_{xy} d_{z^2}|$ et $|d_{x^2-y^2} d_{yz} d_{z^2}|$. D'une certaine façon, les poids de ces déterminants permettent de quantifier l'éloignement par rapport à la symétrie D_{3h} , où leurs poids seraient nuls. Le Tableau 4.1 montre clairement que la contribution de ces deux déterminants (qui apparaissent dans la fonction d'onde pour la symétrie C_{3v}) augmente quand on passe de **I** à **F**.

La principale question est donc de comprendre quels sont les facteurs qui déterminent l'amplitude de l'hybridation entre les deux groupes d'orbitales (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$) et (d_{xz} , d_{yz}) ou en d'autres termes l'amplitude de la contribution des déterminants $|d_{xz} d_{xy} d_{z^2}|$ et $|d_{x^2-y^2} d_{yz} d_{z^2}|$. La nature chimique du ligand axial (chargé ou non, intensité des interactions σ et π , etc...) de même que la distance entre le ligand et le métal sont les deux paramètres à considérer. Bien que la structure du ligand Me_6tren soit quasiment identique pour tous ces complexes, de faibles différences existent. Des complexes modèles $[\text{Co}(\text{NCH})_4\text{X}]^{2+}$ ont donc été utilisés pour que le seul paramètre variable soit la nature chimique du ligand axial ou la longueur de sa liaison avec le Co. Les atomes d'azote des ligands NCH sont placés à 2,1 Å du cobalt et l'angle entre les ligands équatoriaux et le plan xy est fixé à 9°. Dans les complexes **F**, **Cl**, **Br** et **I**, les distances métal-halogène sont respectivement de 1,91 ; 2,28 ; 2,46 et 2,67 Å. Une étude similaire sur des complexes de Co de symétrie pseudo- C_{3v} ,¹ où les groupes diméthylamine du Me_6tren avaient été remplacés par des groupements pyridine, indique qu'avec le ligand axial acétonitrile, le paramètre d'anisotropie axiale est positif ($D = 9,7 \text{ cm}^{-1}$) avec une distance Co-N de 2,04 Å. Les complexes possédant des ligands axiaux anioniques (halogénures ou azoture) possèdent tous un paramètre D négatif, tandis que pour le même type de complexe avec un ligand axial neutre, le paramètre D est positif.

Le calcul du paramètre D des complexes modèles pour différents ligands axiaux à différentes distances du métal a donc été effectué et les résultats sont représentés dans la Figure 4.3.

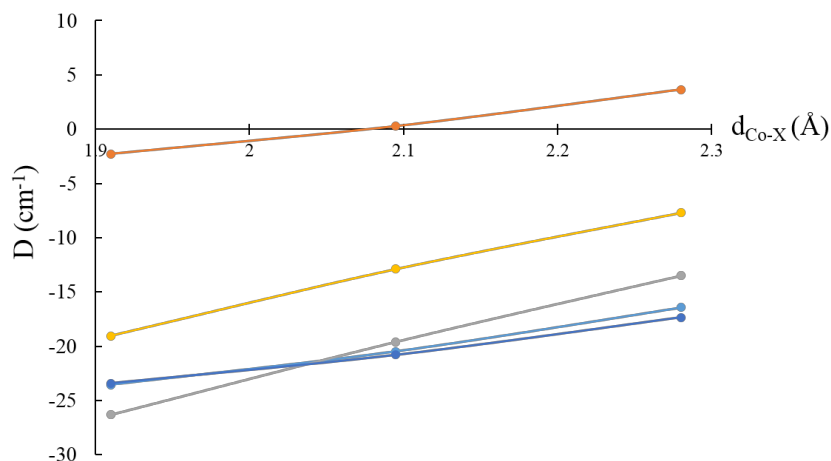


Figure 4.3 : paramètres D calculés pour les complexes $[\text{Co}(\text{NCH})_4\text{X}]^{2+}$ avec différentes distances Co-X. Ligand X : NCH (orange), charge ponctuelle (jaune), F (gris), Cl (bleu clair), Br (bleu foncé).

Il faut noter que certaines distances Co-ligands utilisées ici ne peuvent évidemment pas exister pour des complexes réels, cependant elles permettent de séparer l'effet de la distance de celui de la nature chimique du ligand.

Pour les ligands chargés négativement, le paramètre D est négatif pour toutes les distances et diminue en valeur absolue lorsque la distance augmente. Par contre, pour le ligand neutre, le paramètre D est négatif pour les distances M-ligand courtes, diminue en valeur absolue quand la distance augmente et devient positif pour une distance proche de 2,1 Å, comme il a été observé dans la référence ¹ où les ligands équatoriaux étaient différents (pyridine au lieu de diméthylamine). Pour une longueur de liaison donnée, les ligands halogénures donnent un D plus négatif et, de façon assez surprenante, les valeurs de D sont assez indépendantes de l'halogénure choisi et ce malgré leurs tailles très différentes. Avec une charge ponctuelle de -1 u. a., D est légèrement moins négatif qu'avec les halogénures. Il est intéressant de noter que les courbes sont quasiment identiques pour les ligands Cl^- et Br^- .

Afin de mieux comprendre ces résultats, l'intensité du couplage spin-orbite entre l'état fondamental et le premier état excité a été étudiée en détail. La Figure 4.4 représente l'énergie du premier état excité et la valeur de l'élément de matrice

$\langle {}^4A_2, M_S = 3/2 | \hat{H}_{SO} | {}^4A_1, M_S = 3/2 \rangle$ en fonction de la distance pour les différents cas étudiés.

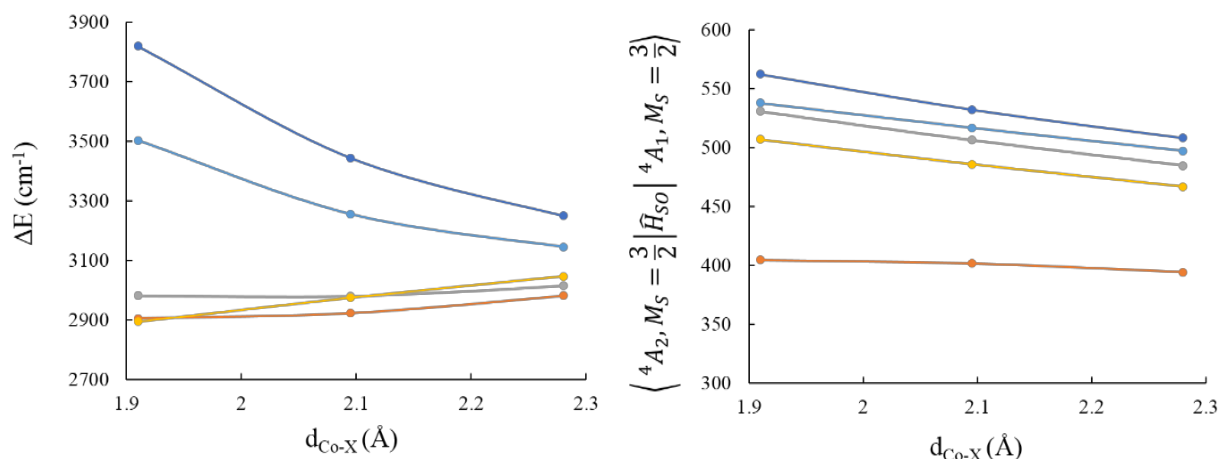


Figure 4.4 : (gauche) énergie du premier état excité des complexes $[Co(NCH)_4X]^{2+}$ en fonction de la distance Co-X ; (droite) intensité du couplage spin-orbite entre l'état fondamental et le premier état excité. NCH (orange), charge ponctuelle (jaune), F (gris), Cl (bleu clair), Br (bleu foncé).

Lorsque la distance augmente, la séparation ${}^4A_2 - {}^4A_1$ diminue pour Cl et Br tandis qu'elle augmente faiblement pour F, NCH et la charge ponctuelle. Cette différence d'énergie entre états électroniques est en partie liée à la différence d'énergie entre les deux groupes d'orbitales e (voir Figure 3.5). Il est difficile de rationaliser simplement ces évolutions énergétiques. En effet, les énergies relatives des différentes orbitales dépendent de la répartition de la densité de charge très différente pour ces différents ligands mais également de l'intensité des interactions σ et π et de l'hybridation des orbitales ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy}) et (d_{xz} , d_{yz}) entre elles. Ces interactions étant interdépendantes et différentes pour chaque ligands et distances, les énergies relatives des orbitales et de ces deux états électroniques ne peuvent être commentées. Il est néanmoins intéressant de noter le comportement asymptotique des énergies lorsque la distance augmente. La limite correspondant à l'absence de ligand axial semble être quasiment atteinte pour des distances de l'ordre de 2,3 Å. Comme attendu, les champs de ligands très faibles observés pour les halogénures lourds (brome et iode) sont la conséquence des distances importantes entre ces anions et le métal.

Les éléments de matrice de l'hamiltonien spin-orbite (Figure 4.4, droite) montrent quant à eux une différence importante entre les ligands chargés négativement et le ligand NCH neutre. Cet élément de matrice est, comme dans la partie II.2.2, corrélé aux poids des deux déterminants

$|d_{xz} d_{xy} d_{z^2}|$ et $|d_{x^2-y^2} d_{yz} d_{z^2}|$ apparaissant dans la fonction d'onde de l'état fondamental. Ces poids n'ont pas été extraits ici, mais ils sont en partie reliés à l'hybridation des deux groupes d'orbitales ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy}) et (d_{xz} , d_{yz}). Le poids des orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{xy} dans les orbitales moléculaires de symétrie e les plus stables est donné dans la Figure 4.5.

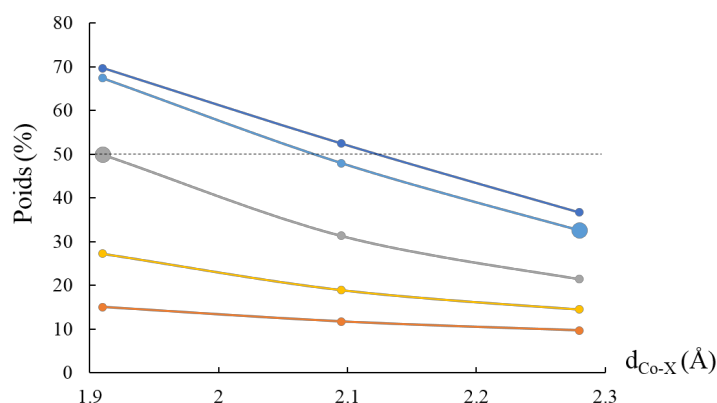


Figure 4.5 : poids des OA (x^2-y^2/xy) dans les OMs de symétrie e les plus stables en fonction de la distance Co-X. NCH (orange), charge ponctuelle (jaune), F (gris), Cl (bleu clair), Br (bleu foncé). Les points plus gros représentent les distances Co-X dans les complexes $[Co(Me_6tren)X]^+$

L'hybridation des orbitales e entre elles est une mesure de l'éloignement par rapport à une symétrie D_{3h} où il n'y a aucune hybridation. Pour les deux orbitales de symétrie e les plus hautes en énergie, on observe l'hybridation inverse. On observe que le ligand NCH (faiblement π -accepteur) est celui où l'hybridation est la plus faible. Pour la charge ponctuelle n'ayant aucune covalence avec le métal, l'hybridation est légèrement plus importante. Enfin, pour les halogénures fortement π donneurs, on observe une inversion de l'énergie des deux blocs d'orbitales, notamment lorsque le chlore et le brome sont très proches du métal. En effet, un effet π -donneur du ligand axial tend à déstabiliser les orbitales (d_{xz} , d_{yz}) par rapport aux orbitales ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy}).

Finalement, il est possible d'apporter une conclusion non exhaustive quant aux différents comportements magnétiques de ces complexes. Le ligand NCH conduit à une valeur du paramètre D faible à cause de la faible contribution négative du premier état excité. Cette faible contribution n'est pas due à une différence d'énergie plus grande entre ces états (Figure 4.4) mais à un couplage spin-orbite moins intense qui provient d'une faible hybridation des orbitales ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy}) et (d_{xz} , d_{yz}). Pour les ligands halogénures et la charge ponctuelle, l'intensité du couplage spin-orbite entre les deux premiers états excités est du même ordre de grandeur pour tous les complexes à une distance donnée (Figure 4.4). En revanche les énergies relatives

de ces états varient fortement d'un ligand à l'autre conduisant aux variations de la contribution négative du premier état excité et par extension à la valeur de D totale.

Les deux complexes $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{N}_3]^+$ et $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{NCS}]^+$ ont également été étudiés. Ces complexes étant légèrement distordus ils n'ont pas été présentés ici. Leurs valeurs de D calculées sont respectivement de $-12,0$ et $-8,7 \text{ cm}^{-1}$ et les distances Co-N sont de $2,02$ et $1,99 \text{ \AA}$ (voir annexe IV.6). Bien que les ligands acétonitrile (ou l'équivalent NCH utilisés pour les modèles), N_3^- et NCS^- possèdent différentes structures électroniques, ces observations sont une autre indication que la charge formelle du ligand axial joue un rôle important dans l'intensité de l'anisotropie magnétique.

IV.2 Influence des ligands équatoriaux

Une autre possibilité pour moduler l'anisotropie magnétique des complexes de symétrie trigonale est d'agir sur le champ créé par les trois ligands équatoriaux. Deux études dans la littérature montrent que le remplacement des groupements diméthylamine du ligand Me_6tren par des groupements triazole⁹ ou des groupements pyridine¹ conduit à une évolution du paramètre d'anisotropie D au sein de la série similaire à celle du ligand Me_6tren , mais avec des valeurs différentes. Cette observation montre que la symétrie joue le rôle principal pour la détermination de la nature de l'anisotropie magnétique axiale. Néanmoins, la nature des ligands équatoriaux peut moduler cette anisotropie. Dans l'étude sur l'influence de la nature du ligand axial présentée dans la partie IV.1 pour les complexes avec le ligand tétradente Me_6tren , la symétrie des complexes du Co(II) était strictement C_{3v} , sauf pour celui avec le ligand axial F^- où elle était légèrement plus basse. Une distorsion dans le plan équatorial conduit à l'apparition d'une composante rhombique à l'anisotropie due à l'abaissement de la symétrie. Nous montrons dans cette partie que l'abaissement de la symétrie a un effet majeur sur l'amplitude de l'anisotropie axiale. En effet, une distorsion importante dans le plan équatorial augmente la contribution négative du premier état excité et conduit donc à une anisotropie axiale de type Ising plus grande.

Afin d'augmenter l'amplitude de l'anisotropie axiale des complexes trigonaux, une stratégie simple consiste à diminuer l'écart énergétique entre l'état fondamental (4A_2) et le premier état excité (4A_1) contribuant négativement à l'anisotropie axiale, tout en augmentant celui entre l'état fondamental et l'état 4E responsable d'une contribution positive à D . Il a été montré dans la partie précédente que de nombreux autres facteurs ont une importance, mais ce

raisonnement qualitatif permet une analyse simple de l'intensité du ZFS, facilement interprétable en termes d'interaction orbitale entre le métal et les ligands.

Comme montré précédemment, le premier état excité (4A_1) est obtenu par des excitations au sein des deux blocs d'orbitales de symétrie e . Le troisième état excité (4E) implique quant à lui des excitations entre les orbitales e mais également vers l'orbitale d_{z^2} . En négligeant le phénomène d'hybridation des orbitales e , le problème se résume donc à diminuer la séparation énergétique des orbitales ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy}) et (d_{xz} , d_{yz}) pour augmenter la contribution négative, et à augmenter l'énergie de l'orbitale d_{z^2} pour diminuer la contribution positive comme le montre la figure ci-dessous.

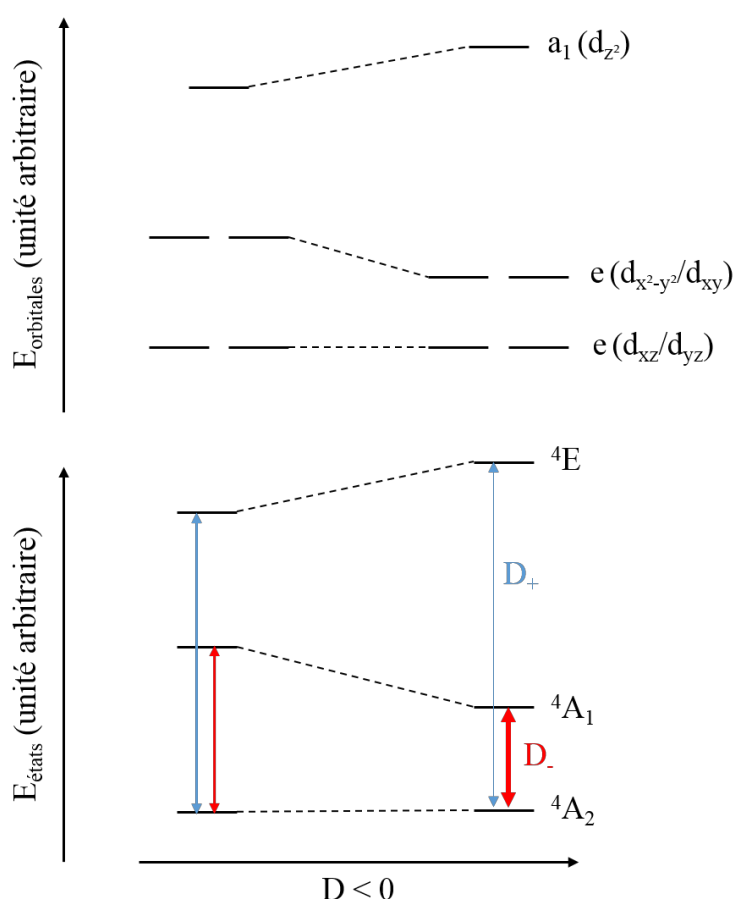


Figure 4.6 : énergies des orbitales (haut) et des états électroniques (bas) lors d'une diminution du champ de ligand dans le plan xy conduisant à une augmentation de $|D|$.

Une série de complexes de Co^{II} possédant une structure trigonale similaire aux complexes $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{X}]^+$, où les fonctions amine en position équatoriale du ligand Me_6tren sont remplacées par des fonctions thioether, a été synthétisée et étudiée. Les atomes de soufre

ont été fonctionnalisés soit par un groupement isopropyl soit par un groupement tertibutyl. Le champ de ligand créé par les atomes de soufre est plus faible que celui créé par des amines, notamment à cause de la plus grande longueur des liaisons M–S par rapport aux liaisons M–N. La diminution du champ de ligand dans le plan équatorial devrait donc conduire à un abaissement de l'énergie du premier état excité 4A_1 , donc à une augmentation de la contribution négative au paramètre D et par conséquent à une augmentation de l'anisotropie magnétique de type Ising.

IV.2.1 Les composés $[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{iPr}})\text{X}](\text{BPh}_4)$

Pour illustrer cette idée, les complexes $[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{iPr}})\text{X}]^+$ (avec $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) ont été étudiés.¹⁰ Pour chacun de ces complexes, les structures cristallographiques révèlent l'existence de deux molécules aux géométries non équivalentes au sein de la maille élémentaire. Une des structures de chaque complexe est représentée dans la Figure 4.7.

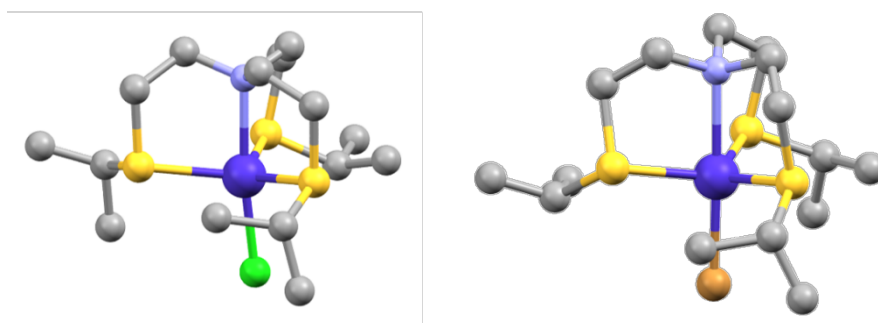


Figure 4.7 : schéma des structures cristallographiques des complexes $[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{iPr}})\text{Cl}]^+$ (gauche) et $[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{iPr}})\text{Br}]^+$ (droite). Co : bleu foncé, N : bleu clair, C : gris, Cl : vert, Br : orange, S : jaune. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour la clarté.

Il est important de noter qu'une différence structurale importante existe entre la série de complexes basée sur le ligand Me_6tren et celle comprenant les ligands soufrés. Les atomes d'azote des complexes $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{X}]^+$ possèdent chacun deux groupements méthyl, tandis que les atomes de soufre des ligands NS_3^{iPr} NS_3^{tBu} ne portent chacun qu'un seul groupement (iPr ou tBu) ; l'encombrement stérique dans le plan équatorial est donc plus important pour le ligand Me_6tren que pour les autres ligands malgré le volume plus important des groupements iPr et tBu par rapport au méthyl. Cet encombrement stérique moins important dû aux ligands soufrés conduit, à notre avis, à la possibilité de présence d'une légère distorsion dans le plan équatorial par rapport à la stricte symétrie d'ordre 3 conduisant à une anisotropie rhombique. Les calculs ont été effectués pour les quatre complexes des composés $[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{iPr}})\text{X}](\text{BPh}_4)$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) et les résultats sont résumés dans le Tableau 4.2.

Tableau 4. : paramètres d'anisotropie expérimentaux et théoriques et énergie électronique des deux états ayant la plus grande influence sur les propriétés magnétiques pour les complexes $[Co(NS_3^{iPr})X]^+$; toutes les valeurs sont en cm^{-1} .

	Aimantation		Calculs <i>ab initio</i>					
Composés	D	E	D	E	D (Moy.)	$E (^4A_1)$	$E (^4E)$	
$[Co(NS_3^{iPr})Br]BPh_4$	-21.7	3	-13.69	1.45	-15.79	3007.66	4907.14	5183.44
			-17.89	0.60		2934.27	5059.79	5277.73
$[Co(NS_3^{iPr})Cl]BPh_4$	-19,9	1,5	-22.71	2.06	-17.83	2718.69	4938.23	5657.11
			-12.96	1.02		3221.02	5162.93	5370.92

L'ajustement des données magnétiques (susceptibilité et aimantation) obtenues par magnétométrie SQUID par l'hamiltonien de spin $\mathcal{H} = \beta \mathbf{S} \cdot \bar{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{B} + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2)$ a été effectuée par Feng Shao (ICMMO-LCI). On observe un paramètre D plus négatif pour ces deux complexes que pour les complexes $[Co(Me_6tren)X]^+$, en accord avec le raisonnement simple présenté précédemment. Les calculs semblent sous-estimer légèrement $|D|$ et montrent que le ligand Cl^- conduit à une anisotropie plus faible que pour Br^- . Les calculs sous-estiment légèrement l'anisotropie par rapport aux valeurs expérimentales.. Cependant les écarts sont très faibles et les résultats des calculs peuvent être considérés comme raisonnables.

Il est intéressant d'observer que l'énergie relative du premier état excité est plus faible pour ces complexes que pour leurs équivalents azotés (au même niveau de calcul, $E(^4A_1) = 3348.5 \text{ cm}^{-1}$ pour Cl^- et 3525.7 cm^{-1} pour Br^- pour les complexes $[CoMe_6trenX]^+$ au lieu de 3000 cm^{-1} pour les complexes à base de soufre). La diminution du champ de ligands dans le plan équatorial (ligands soufrés comparés aux ligands aminés)) conduit, donc, à une augmentation de l'amplitude de l'anisotropie axiale. Ces deux complexes n'ont pas été étudiés plus en détail, mais ils permettent de montrer la validité de l'hypothèse de départ basée sur un raisonnement simple utilisant seulement un diagramme d'énergie des orbitales moléculaires intuitif pour le chimiste.

IV.2.2 Les composés $[Co(NS_3^{tBu})X](ClO_4)$

Les composés où les atomes de soufre sont fonctionnalisés par des groupements tertibutyl ont été étudiés plus finement.¹¹ Des structures cristallographiques ont été obtenues pour les cristaux de $[Co(NS_3^{tBu})X](ClO_4)$ avec $X = Cl, Br$ et NCS . Une vue structurale de ces complexes est représentée sur la Figure 4.8.

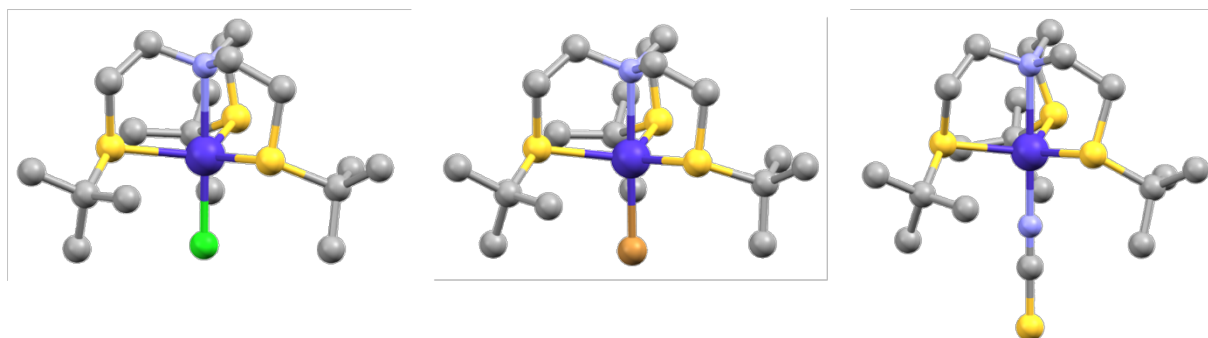


Figure 4.8 : vue structurale des complexes $[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{tBu}})\text{Cl}]^+$ (gauche), $[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{tBu}})\text{Br}]^+$ (milieu) et $[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{tBu}})\text{NCS}]^+$ (droite).
Co : bleu foncé, N : bleu clair, C : gris, Cl : vert, Br : orange, S : jaune. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour la clarté.

Deux molécules aux géométries non équivalentes sont présentes dans la maille du composé avec le ligand Br⁻. Les propriétés magnétiques de ces composés ont été étudiées par magnétométrie SQUID et obtenues par des calculs *ab initio*. Les résultats sont résumés dans le Tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Paramètres d'anisotropie expérimentaux et théoriques des complexes $[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{tBu}})\text{X}]^+$ (X = Cl, Br et NCS) ;
toutes les valeurs sont en cm^{-1} .

	$[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{tBu}})\text{Cl}]^+$	$[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{tBu}})\text{Br}]^+$ (a)	$[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{tBu}})\text{Br}]^+$ (b)	$[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{tBu}})\text{NCS}]^+$
D_{exp}	-21,4	-20,2		-11,0
D_{calc}	-17,1	-18,0	-21,7	-13,18
D_{calc} (moyenne)		-19,8		
E_{calc}	0,24	0,8	2,0	0

Comme pour les complexes présentés dans la partie IV.2.1, les complexes avec les ligands Br⁻ et Cl⁻ présentent une anisotropie axiale de type Ising plus importante que leurs équivalents avec le ligand Me₆tren et les différences relatives, concernant l'anisotropie, entre ces 3 complexes sont faibles. Ces trois complexes présentent tous une distorsion par rapport à une stricte symétrie axiale. Cette distorsion a un effet direct sur l'existence d'une anisotropie rhombique mais également sur l'intensité de l'anisotropie axiale. La Figure 4.9 représente l'énergie des orbitales 3d (haut) de ces complexes ainsi que l'énergie des premiers états électroniques (bas).

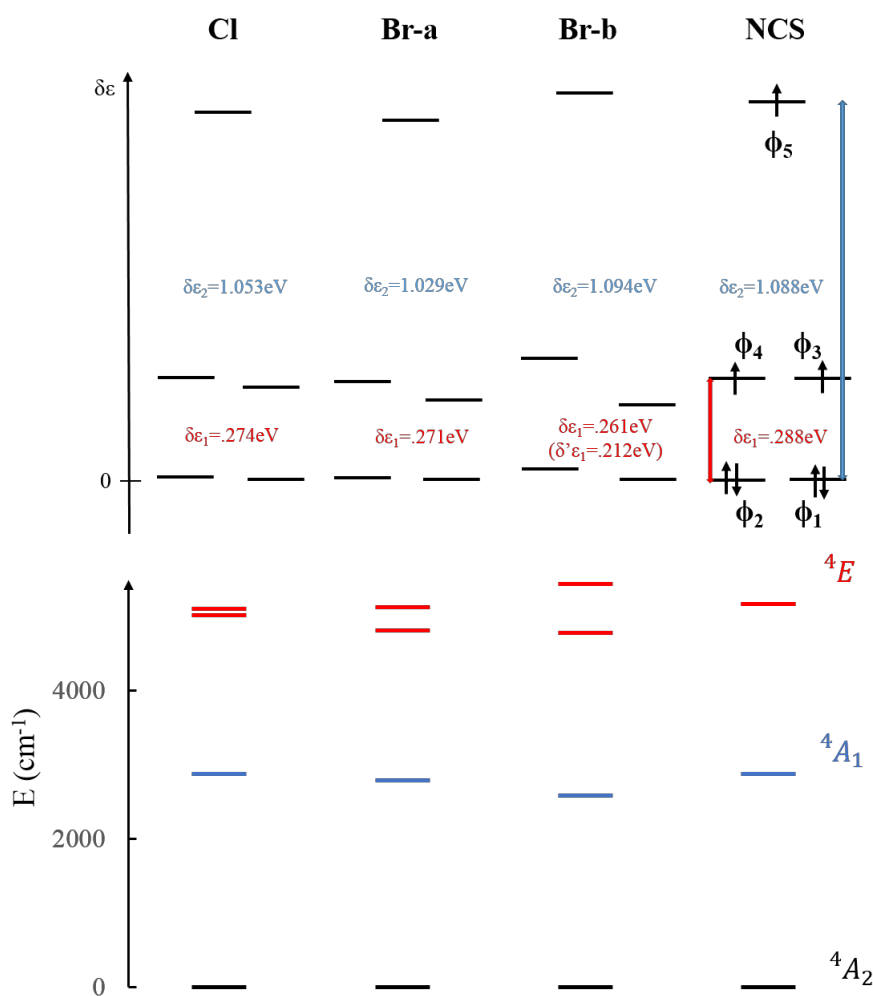


Figure 4.9 : énergie relative des orbitales 3d (haut) et énergies des premiers états quadruplets (bas) pour les complexes $[Co(NS_3^{tBu})X]^+$, ($X = Cl, NCS, Br_a$ et Br_b).

L'amplitude de la distorsion par rapport à une symétrie C_3 s'observe directement par la levée de dégénérescence des orbitales de symétrie e ou la levée de dégénérescence de l'état électronique de symétrie 4E . La Figure 4.9 montre clairement le lien entre les levées de dégénérescence des orbitales e et celle de l'état 4E , rationalisant l'intensité de l'anisotropie rhombique.

Pour les complexes avec les ligands Cl^- et Br^- , il a été montré dans la partie IV.2.1 que la différence d'amplitude entre les valeurs de l'anisotropie axiale des deux complexes était essentiellement due à la différence d'énergie entre leur état fondamental (4A_2) et le premier état excité (4A_1), cela est vérifié pour les 3 complexes étudiés dans cette partie. Pour une symétrie axiale, cette différence d'énergie s'explique en partie par la différence d'énergie entre les 4 orbitales de symétrie e . La Figure 4.3 montre que la distance entre le métal et le ligand axial joue un rôle important dans cette différence d'énergie. Pour les deux complexes

$[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{tBu}})\text{Br}]^+$, les distances Co-Br sont quasiment identiques (respectivement 2,383 et 2,361 Å). En revanche, les distorsions dans le plan équatorial sont différentes pour ces deux complexes. Les angles S-Co-S sont respectivement de (122,81° ; 122,28° ; 109,71°) et (122,81° ; 116,83° ; 114,07°) pour $[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{tBu}})\text{Br}_a]^+$ et $[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{tBu}})\text{Br}_b]^+$. Le premier complexe est moins distordu que le second. Cette distorsion dans le plan xy conduit à une levée de dégénérescence plus grande des orbitales ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy}) pour le complexe le plus distordu. Le poids de ces orbitales est important dans les orbitales moléculaires (OM) ϕ_3 et ϕ_4 et faible dans les orbitales ϕ_1 et ϕ_2 . La levée de dégénérescence est plus grande dans le composé Br_b que pour Br_a , par conséquent, l'écart énergétique entre les deux orbitales ϕ_2 et ϕ_3 est plus faible, conduisant à un abaissement de l'énergie relative du premier état excité par rapport à l'état fondamental, et donc à une contribution négative à D plus importante pour le composé possédant la distorsion dans le plan équatorial (Br_b) la plus importante. Donc, la distorsion dans le plan équatorial par rapport à une symétrie axiale au sein des complexes $[\text{Co}(\text{NS}_3^{\text{tBu}})\text{X}]^+$, avec $\text{X} = \text{Cl}$ et Br , conduit à une augmentation de l'anisotropie axiale par rapport aux complexes avec le ligand Me_6tren , en plus de l'apparition d'une anisotropie rhombique.

Le complexe avec le ligand isothiocyanate possède une symétrie parfaitement axiale. On observe également pour ce complexe une augmentation en valeur absolue de D par rapport au complexe $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{NCS}]^+$ (-11 au lieu de -7 cm^{-1}). La distance Co- N_{NCS} étant identique pour les deux complexes, et la distorsion du complexe $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{NCS}]^+$ relativement faible, la diminution de l'amplitude du paramètre $|D|$ peut être presque exclusivement attribuée au champ équatorial plus faible créé par le ligand NS_3^{tBu} par rapport au ligand Me_6tren .

Donc, le raisonnement « simple et intuitif » effectué précédemment basé sur l'idée que la substitution de N par S qui conduit à des longueurs de liaison M-S plus longues que M-N peut conduire à une augmentation de l'amplitude de l'anisotropie axiale est juste. Néanmoins la distorsion dans le plan équatorial joue un rôle important. L'addition de ces deux effets a finalement conduit à une valeur du paramètre D supérieure en valeur absolue à 20 cm^{-1} pour les complexes à base de soufre avec le Br^- comme ligand axial.

L'absence de symétrie dans la plupart de ces complexes rend les fonctions d'onde beaucoup plus compliquées que celles des complexes symétriques. L'hybridation des orbitales 3d est plus importante et les fonctions d'onde présentent un caractère multidéterminantal plus prononcé. Il n'est donc pas possible d'exprimer les fonctions d'onde de manière simple comme pour des complexes symétriques (Tableau 4.1).

IV.3 Vers un contrôle de l'anisotropie locale par un champ électrique

Les complexes de métaux de transition sont pour la plupart chargés. Les cristaux moléculaires de ces complexes comportent donc des contre-ions. Ces ions créent un champ électrique pouvant influencer sur la structure électronique voire même la nature de l'anisotropie magnétique de ces complexes.¹² Dans tous les calculs présentés dans ce travail, l'effet des contre-ions n'a jamais été pris en compte. Dans la plupart des cas, l'effet de ces contre-ions peut être supposé comme faible. Par exemple, dans le composé $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$, les anions perchlorates sont situés à une distance relativement importante de l'ion métallique (les atomes de chlore de l'anion ClO_4^- les plus proches sont à une distance de 6,02 Å du cobalt). De plus, dans ce complexe, la symétrie trigonale et la disposition des anions perchlorates autour des complexes est telle que la résultante du champ électrique créé par les différents anions au niveau de l'atome de cobalt est faible. L'inclusion des contre-ions dans le calcul n'est pas simple. Pour conserver la symétrie axiale, il faut ajouter soit 3 ClO_4^- (à 6,02 Å du cobalt), soit 6 ClO_4^- (en ajoutant les seconds plus proches voisins à 6,76 Å du cobalt), soit 8 ClO_4^- (en ajoutant les deux ClO_4^- situés le long de l'axe z du complexe à 7,44 et 9,15 Å du cobalt (Figure 4.10)). L'ajout de 8 contre-ions revient à ajouter 400 électrons au système (le complexe n'en comprenant que 164), allongeant considérablement le temps de calcul et pouvant causer des problèmes de convergence à cause des distances importantes entre les molécules.

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'effet de champs électriques externes homogènes sur les propriétés d'anisotropies magnétiques de complexes de métaux de transitions. Pour un complexe ayant une structure donnée, la prise en compte d'un champ électrique extérieur homogène s'obtient seulement par l'ajout de l'opérateur Stark $\hat{H}_{\text{Stark}} = -\vec{E} \cdot \sum_i q_i \cdot \vec{r}_i = -\vec{E} \cdot \vec{\mu}$ dans l'hamiltonien total. Ce dernier étant monoélectronique, cet ajout ne pose aucun problème méthodologique et n'augmente pas le temps de calcul.

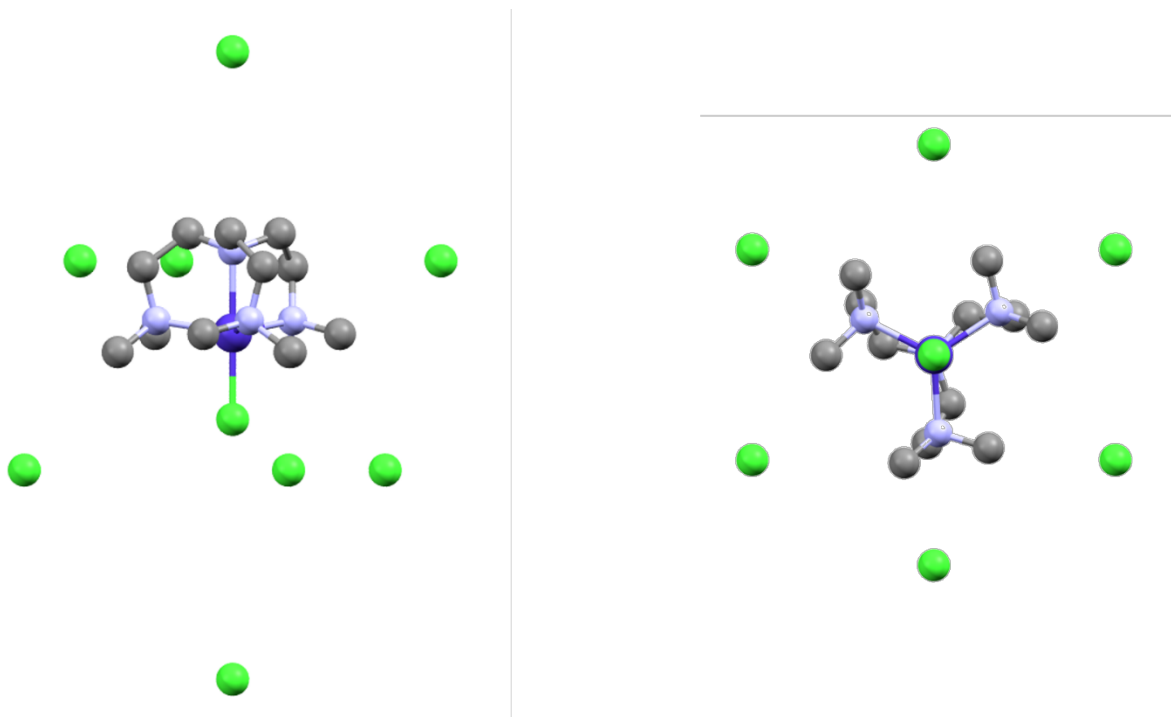


Figure 4.10 : disposition des anions perchlorate autour du complexe de $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}]^+$ dans le cristal de $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$. Vue selon les axes cristallographiques b (gauche) et c (droite). Co : bleu foncé, N : bleu clair, C : gris, Cl : vert. Les atomes d'hydrogène et d'oxygène ne sont pas représentés pour la clarté.

IV.3.1 Ordres de grandeurs

Les champs électriques créés par les protons et les électrons à l'échelle d'un atome ou d'une molécule sont particulièrement intenses. La comparaison de ces champs électriques avec ceux rencontrés à une échelle macroscopique n'est pas pertinente. Cependant il est intéressant, pour d'éventuelles applications, de s'intéresser aux ordres de grandeurs des champs électriques apparaissant dans divers phénomènes physiques.

Dans le système international, le champ électrique $\vec{F}$ s'exprime en V.m^{-1} et est défini par $\vec{F} = -\vec{\nabla}V$ (pour un système stationnaire) où V est le potentiel scalaire créé par une densité de charge. Pour décrire la physique de molécules, les unités SI ne sont pas adaptées et le champ électrique sera par la suite donné en unité atomique ($1 \text{ u.a.} = 5,142 \cdot 10^{11} \text{ V.m}^{-1}$). L'unité atomique pour le champ électrique est définie comme le champ électrique créé par une charge élémentaire à une distance de $0,53 \text{ \AA}$ (rayon de Bohr). Schématiquement, c'est le champ ressenti par un électron dans un état $1s$ de l'hydrogène créé par le proton.

L'intensité de ces champs les rend difficiles à appréhender. En particulier, lors d'expériences, les champs appliqués sont souvent faibles et incomparables avec les champs intenses au cœur des systèmes moléculaires. Un exemple macroscopique est le condensateur plan infini : entre deux plaques infinies séparées par 1 cm et soumises à une différence de potentiel de 220 V, le champ électrique homogène entre ces deux plaques est de $2,2 \cdot 10^4 \text{ V.m}^{-1} = 4,3 \cdot 10^{-7} \text{ u.a.}$ Une autre donnée permettant de comparer des champs électriques à l'échelle macroscopique est le champ disruptif de différents matériaux. Le champ disruptif est défini comme le champ électrique à partir duquel un matériau isolant devient conducteur. Pour l'air, ce champ est de l'ordre de $3 \cdot 10^6 \text{ V.m} = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ u.a.}$ et dépend de divers paramètres (humidité, pression, etc ...). Le diamant est un très bon isolant, il possède un champ disruptif de l'ordre de $2 \cdot 10^9 \text{ V.m}^{-1} = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ u.a.}$ ¹³ La Figure 4.11 représente ces différences d'ordre de grandeur sur une échelle logarithmique, de même que les valeurs de champs électriques données dans quelques articles expérimentaux et théoriques traitant de l'effet de champ électrique sur des atomes ou des molécules.

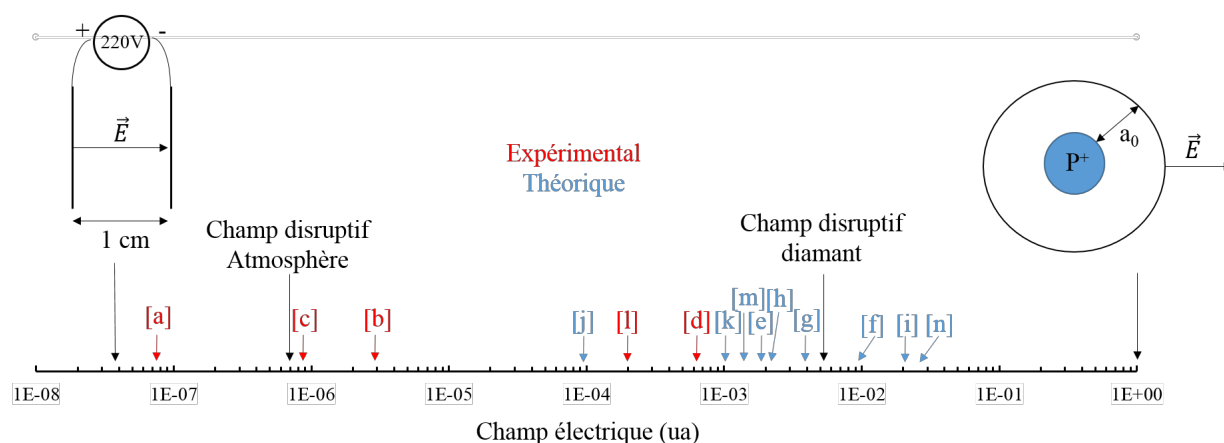


Figure 4.11 : amplitude des champs électriques rencontrés à l'échelle macroscopique et microscopique ; les lettres correspondent aux valeurs de champs électriques données dans les références ¹⁴(a), ¹⁵(b), ¹⁶(c), ¹⁷(d), ¹⁸(e), ¹⁹(f), ²⁰(g), ²¹(h), ²²(i), ²³(j), ²⁴(k), ²⁵(l), ²⁶(m) et ²⁷(n).

IV.3.2 Ionisation

Une question cruciale pour la manipulation de molécules isolées par un champ électrique est la limite d'ionisation. En effet, il est nécessaire de distinguer les expériences où un courant circule (par exemple dans des expériences impliquant un microscope électronique ou des transistors moléculaires) de celles n'impliquant pas le déplacement d'électrons. Nous nous intéressons ici au deuxième cas, c'est-à-dire que la structure électronique de la molécule est préservée. Pour un matériau, cette limite est définie par le champ disruptif, que l'on peut

déterminer expérimentalement. Pour une molécule, cette question est bien plus compliquée. Pour un atome ou une molécule, le potentiel ressenti par les électrons est modifié par le champ électrique externe. L'énergie séparant les états liés des états du continuum est abaissée. Le champ critique à partir duquel un état lié devient un état du continuum est donné pour un atome hydrogénoïde par $\vec{F}_{crit} = Z^3/16n^4$.^{28,29} En utilisant une description simple d'un ion de Co^{II} où l'énergie des électrons 3d est donnée par le modèle de Slater ($Z_{eff}(\text{Co}^{II}, 3d) = 6,9$), le champ critique pour ioniser les électrons de valence est de $\sim 0,25$ u.a. Cette estimation néglige la stabilisation de l'état fondamental par effet Stark et l'effet tunnel, négligeable lorsqu'on se situe loin de la limite d'ionisation.

Pour des champs faibles (de l'ordre du kV.cm⁻¹) le taux d'ionisation est négligeable pour les états faiblement excités.³⁰ La plupart des études sur l'ionisation d'atomes par des champs statiques utilisent donc des états de Rydberg (grand n) afin que le champ critique requis puisse être atteint. La création de champs électriques très intenses peut être réalisée grâce à des lasers pulsés, et les phénomènes d'ionisation/recombinaison sont à la base de la spectroscopie attoseconde.³¹ La problématique de l'ionisation est évitée dans les calculs réalisés dans ce travail car i) les calculs sont indépendants du temps et un traitement correct du phénomène d'ionisation nécessite des traitements thermodynamique et cinétique adaptés et ii) les bases d'orbitales atomiques utilisées sont centrées sur les atomes empêchant le départ d'un électron.

Dans cette partie, nous nous sommes limités à des champs électriques de 10⁻² u.a., correspondant au champ électrique à une distance de 10 Bohr ($\sim 5,3$ Å) d'un proton. Ce champ, qui peut sembler relativement faible, est néanmoins suffisant pour modifier la fonction d'onde d'un système ainsi que sa structure. Dans la partie suivante, nous décomposons ces deux effets (modification de la géométrie et des fonctions d'onde électroniques) ayant un impact sur la structure électronique et donc sur les propriétés magnétiques du complexe.

IV.3.3 Effet du champ électrique seul

Deux orientations du champ électrique $\vec{F}$ ont été choisies : suivant l'axe de symétrie C_3 de la molécule (axe z) et suivant la direction x dans le plan équatorial. Dans chaque situation, le champ a été varié par pas de 0,001 u.a. (21 points par courbe).

IV.3.3.a Champ parallèle à l'axe d'ordre 3 (axe z)

Lorsque le champ électrique est appliqué le long de l'axe C_3 de la molécule, la symétrie n'est pas abaissée et l'anisotropie reste donc axiale. La Figure 4.12 présente le spectre électronique de basse énergie et les paramètres de ZFS en fonction du champ appliqué.

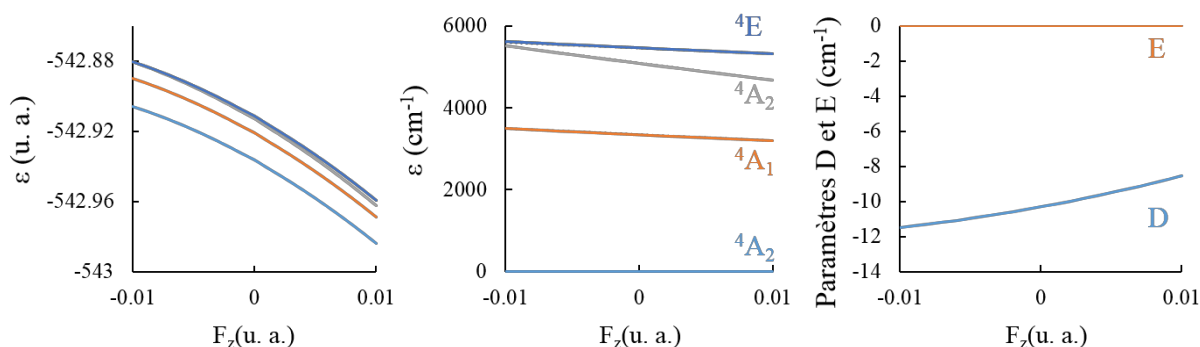


Figure 4.12 : variation en fonction de l'intensité du champ électrique de l'énergie absolue (gauche) et relative (milieu) des premiers états électroniques et des paramètres D (bleu) et E (orange) du complexe $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}]^+$; le champ électrique est appliqué selon l'axe z .

Le complexe $([\text{CoMe}_6\text{tren})\text{Cl}^+)$ est chargé et possède un moment dipolaire important, orienté selon $+z$. Les orbitales d étant fortement localisées sur le métal, les moments dipolaires des différents états sont très similaires (environ 9 Debye). Les énergies absolues montrent qu'aux intensités du champ électrique appliqué, le système reste dans un régime Stark linéaire (Figure 11-milieu) bien que l'on note une inflexion pour un champ fort, caractéristique de la polarisabilité de la molécule.

L'anisotropie magnétique de ce complexe est en partie contrôlée par la différence d'énergie entre l'état fondamental et les premiers états excités. Pour des champs faibles (régime linéaire), les différences d'énergies en fonction du champ sont reliées aux différences entre les moments dipolaires des états considérés et le moment dipolaire de l'état fondamental. Le Tableau 4.4 donne les pentes des droites que forment les énergies relatives des états excités en fonction du champ électrique et la différence des moments dipolaires $\Delta\mu_z$ de ces états par rapport à l'état fondamental ; on observe un très bon accord.

Tableau 4.4 : pente des énergies relatives des états excités et différences de moments dipolaires entre les états excités et l'état fondamental.

Etat électronique	Pente $\varepsilon = f(F)$	$\Delta\mu_z(\text{u.a.} * 219474,63)$
4A_1	-14950	-15313
4A_2	-41836	-37840
4E	-14930	-14113

Les 2 premiers états excités correspondent à des excitations au sein des 4 orbitales de symétrie e . La différence de moment dipolaire est clairement corrélée à la population dans le

bloc e de plus haute énergie. Pour l'état fondamental il n'y a que 2 électrons ; pour le premier état excité il y en a 2,95 et 3,54 pour le troisième. Le dernier état représenté 4E possède un moment dipolaire équivalent à celui du premier état excité, mais comme il implique l'orbitale d_{z^2} , la comparaison de son moment dipolaire avec celui de l'état fondamental est plus compliquée.

Les contributions des états 4A_1 et 4E au ZFS n'ont pas été extraites pour ces calculs. Il serait raisonnable de penser qu'avec des champs peu intenses comme ceux appliqués ici, les fonctions d'onde sont peu modifiées et les contributions évoluent de façon inversement proportionnelle aux différences d'énergies. Cependant on observe que D diminue en valeur absolue alors que la différence d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excité (qui contribue négativement à D) diminue (passe de 3505 cm^{-1} à 3205 cm^{-1}) lorsque F_z passe de $-0,01\text{ u.a.}$ à $+0,01\text{ u.a.}$ Cette contradiction montre qu'il ne suffit pas seulement de considérer les différences d'énergies pour avoir une description quantitative mais qu'il faut également une description précise des fonctions d'onde et des éléments de matrice de l'hamiltonien spin-orbite.

IV.3.3.b Champ perpendiculaire à l'axe d'ordre 3 (axe x)

Bien que les axes x et y ne soient pas équivalents dans cette molécule trigonale, les calculs ont montrés que les résultats étaient sensiblement équivalents pour les deux orientations du champ, c'est pourquoi ne seront présentés ici que les résultats pour un champ appliqué selon l'axe x (Figure 4.13).

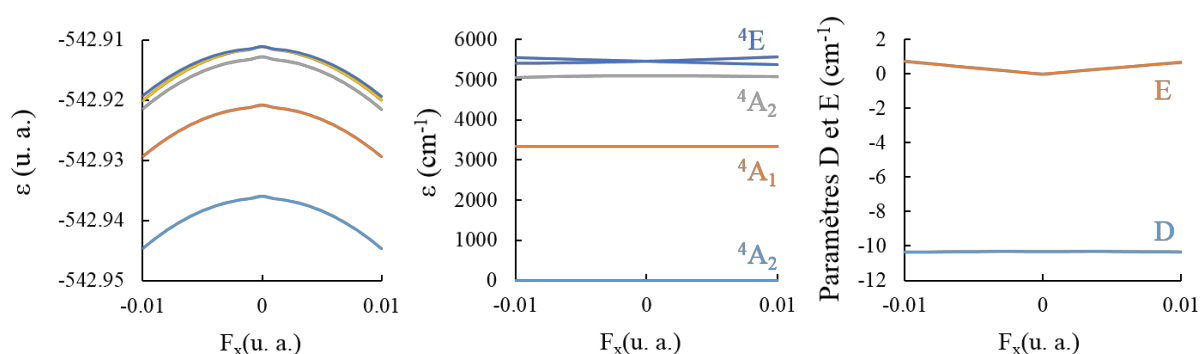


Figure 4.13 : variation de l'énergie absolue (gauche) et relative (milieu) des premiers états électroniques et des paramètres D (bleu) et E (orange) (droite) du complexe $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}]^+$; le champ électrique est appliqué selon l'axe x .

A cause de la symétrie d'ordre 3 de la molécule, les composantes μ_x et μ_y des moments dipolaires sont nulles pour tous les états électroniques. L'effet Stark sera alors quadratique (2^{ème} ordre) et l'énergie des états en fonction du champ sera une parabole avec un maximum pour

$F_x = 0$. La Figure 4.13 représente les différences d'énergies entre les états électroniques excités et l'état fondamental. L'énergie des états non dégénérés 4A_1 et 4A_2 ne varie pas par rapport à celle de l'état fondamental. En effet, les différences d'énergie proviennent des différences de polarisabilité α de ces états qui sont très faibles, et varient en $\Delta\alpha_{xx}F_x^2$ avec F_x très faible. La symétrie du complexe est abaissée, contrairement au cas précédent où l'axe d'ordre 3 était conservé. On observe donc la levée de dégénérescence de l'état 4E . Cette levée de dégénérescence est la cause principale de l'apparition de l'anisotropie rhombique : les couplages par les composantes $\hat{L}_x\hat{S}_x$ et $\hat{L}_y\hat{S}_y$ de l'opérateur spin-orbite entre l'état fondamental et les deux états issus du 4E ne sont plus équivalents, d'où l'apparition d'une différence entre les composantes D_{xx} et D_{yy} du tenseur D .

Si la symétrie axiale est brisée, même des champs électriques faibles ($< 10^{-3}$ a.u.) permettent d'observer l'apparition d'une anisotropie rhombique mesurable par RPE. Cet effet a déjà été mesuré dans des matériaux piézoélectriques où un complexe de Mn^{II} a été dilué dans une matrice diamagnétique piézoélectrique ; l'application d'un champ électrique permet de contrôler la dynamique de la relaxation du spin dans les complexes du Mn^{II} .¹⁶

IV.3.4 Effet du champ électrique sur la structure

L'application d'un champ électrique sur un matériau possédant une structure avec une symétrie axiale induit une déformation structurale sur le matériau, c'est l'effet piézoélectrique. La distorsion structurale peut être quantifiable au niveau atomique et dans le cas de matériaux moléculaires, elle peut l'être au niveau moléculaire. Nous avons donc effectué des calculs de type DFT (Density Functional Theory) afin d'estimer l'amplitude et la nature de la distorsion structurale sur le complexe $[Co(Me_6tren)Cl]^+$ sous l'effet d'un champ électrique externe. Le champ électrique a été appliqué parallèle et perpendiculaire à l'axe d'ordre 3 de la molécule.

IV.3.4.a Champ parallèle à l'axe d'ordre 3 (axe z)

Pour déterminer la distorsion du complexe sous l'application d'un champ électrique parallèle à l'axe z, il est nécessaire d'imposer une contrainte sur la symétrie. Puisque la molécule possède un moment dipolaire (en plus d'être chargée), un champ dans le sens $-z$ va obligatoirement conduire à « retourner » la molécule. En imposant la conservation de la symétrie C_3 , ce retournement n'est plus possible. L'optimisation de la structure en champ nul modifie la géométrie par rapport à la structure cristalline. La structure électronique ainsi que les propriétés magnétiques en champ nul sont donc légèrement différentes de celles présentées

dans le chapitre précédent. La Figure 4.14 montre l'évolution de certains paramètres structuraux en fonction du champ électrique.

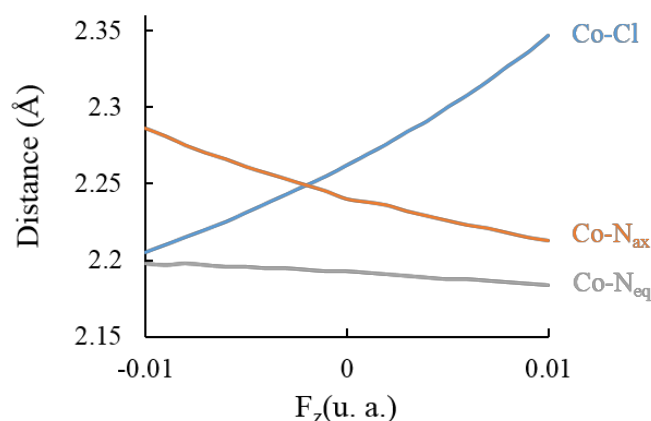


Figure 4.14 : variation des longueurs de liaison en fonction du champ électrique appliqué selon l'axe z.

Les variations les plus importantes dans la structure du complexe sous l'effet du champ électrique appliqué selon l'axe +z concernent les distances entre le cobalt et les ligands axiaux, comme on pouvait le supposer. Pour des valeurs du champ variant entre -0,01 et +0,01 u.a., ces distances changent d'environ 0,1 Å, pouvant entraîner de grandes variations dans les propriétés magnétiques. Les angles varient peu ; par exemple l'angle Cl-Co-N_{eq} varie de moins de 1.5° sur la gamme des champs appliqués.

Il est intéressant de séparer l'effet du champ électrique sur la géométrie et son effet sur la structure électronique (fonctions d'onde). La Figure 4.15 représente le résultat des calculs au niveau CASSCF (sans champ électrique suivant +z) sur les structures optimisées (sous champ électrique suivant +z) par calcul DFT (uB3LYP/6-311g*).

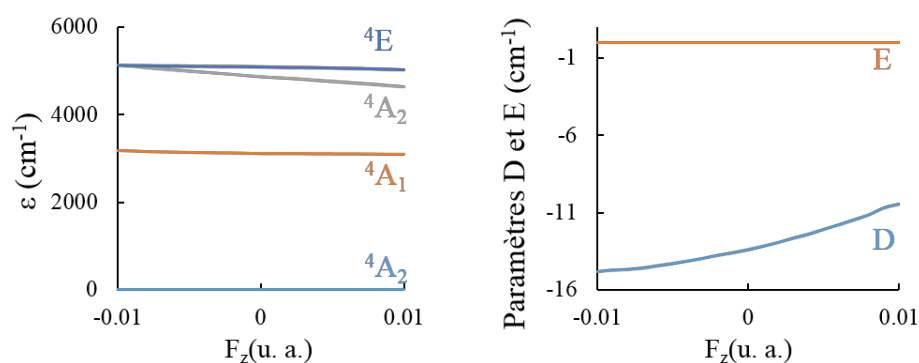


Figure 4.15 : calculs théoriques (CASSCF) sur les structures déformées optimisées par DFT après application du champ électrique suivant +z : variation de l'énergie relative des premiers quadruplets excités (gauche) et valeurs de D et E (droite).

Les énergies des états électroniques et les valeurs des paramètres d'anisotropie ZFS varient de la même façon que pour le calcul précédent. Lorsque le champ électrique est rajouté dans le calcul CASSCF (Figure 4.16), on observe que le paramètre D varie plus qu'en l'absence de champ. L'effet de la distorsion structurale et du champ électrique sur les fonctions d'onde électroniques vont dans le même sens, plus le champ électrique est intense dans la direction $+z$, plus l'anisotropie diminue. Plus le champ est fort dans la direction $+z$, plus la contribution (en valeur absolue) à D du premier état excité est faible, bien que la différence d'énergie ${}^2A_2 - {}^2A_1$ diminue, tandis que la contribution positive de l'état 4E augmente. Les contributions des états excités sont importantes et le champ électrique ne les modifie que faiblement. La valeur du paramètre D étant faible, de faibles variations relatives des contributions conduisent à une variation importante du paramètre D .

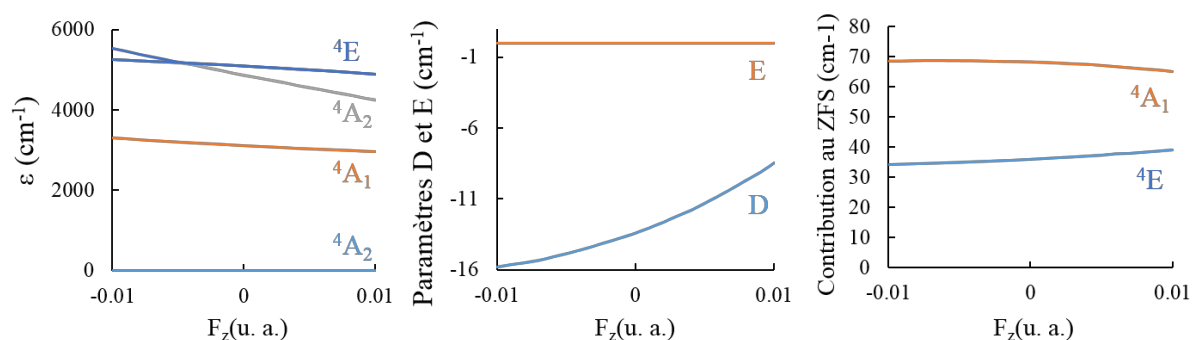


Figure 4.16 : variation des énergies relatives des premiers quadruplets excités (gauche) et valeurs de D (bleu) et E (orange) (milieu) et valeurs absolues des contributions des états 4A_1 (orange) et 4E (bleu) au ZFS pour les structures déformées par le champ électrique selon l'axe z avec champ électrique externe ajouté dans le calcul CASSCF.

IV.3.4.b Champ perpendiculaire à l'axe d'ordre 3 (axe x)

Lorsque le champ électrique est perpendiculaire à l'axe C_3 de la molécule et donc à son moment dipolaire, la rotation de la molécule est empêchée en fixant les positions du cobalt et de l'azote axial. La Figure 4.17 représente les principales déformations causées par le champ électrique sur la structure de la molécule.

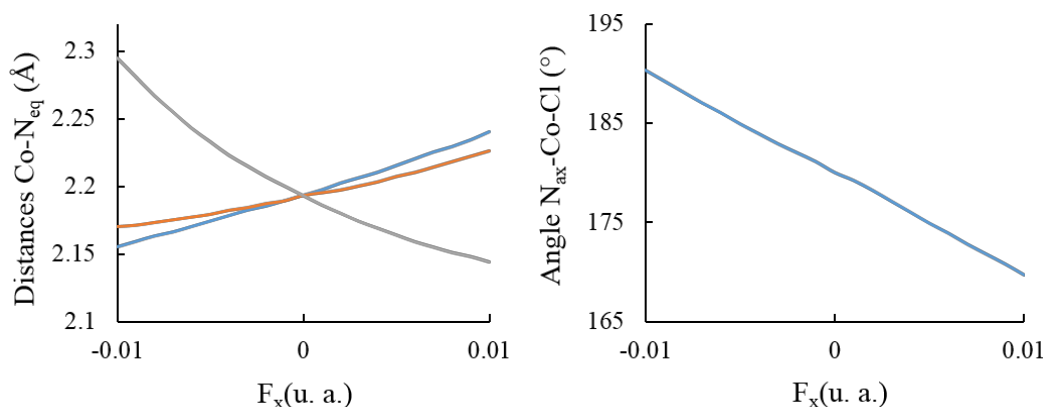


Figure 4.17 : paramètres structuraux du complexe soumis à un champ électrique dans la direction x .

L'angle $\text{Cl-Co-N}_{\text{ax}}$, initialement à 180° , varie de $\pm 10^\circ$ pour un champ de $\pm 0,01$ u.a. De plus, les liaisons Co-N_{eq} sont allongées ou raccourcies, créant une forte anisotropie dans le plan xy . Les deux liaisons Co-N_{eq} qui devraient être équivalentes évoluent différemment car la structure du complexe est C_3 et non pas C_{3v} : les atomes de carbone de la deuxième sphère de coordination ne sont donc pas équivalents.

La Figure 4.18 montre l'effet de la distorsion sur les énergies électroniques et le ZFS.

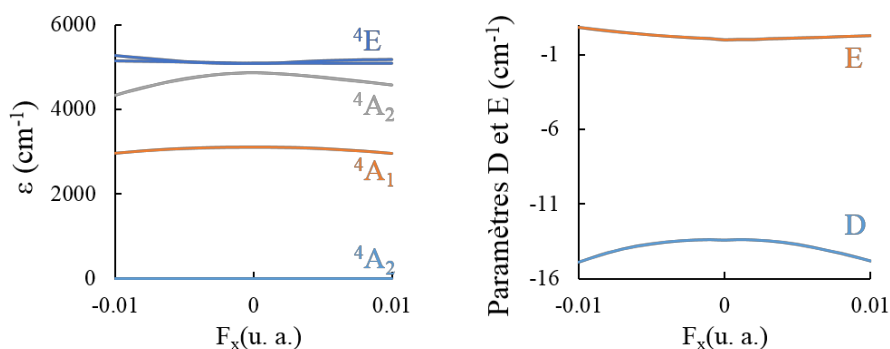


Figure 4.18 : variation de l'énergie relative des premiers quadruplets excités (gauche) et valeurs de D et E (droite) pour les structures déformées par le champ électrique selon l'axe x mais sans champ électrique dans le calcul CASSCF.

La distorsion du complexe est différente en fonction du sens d'application du champ électrique. Les énergies des différents états électroniques évoluent donc différemment en fonction du sens du champ. On observe également que l'anisotropie axiale varie fortement en comparaison au cas sans distorsion.

L'ajout du champ électrique dans le calcul CASSCF donne des résultats similaires (Figure 4.19).

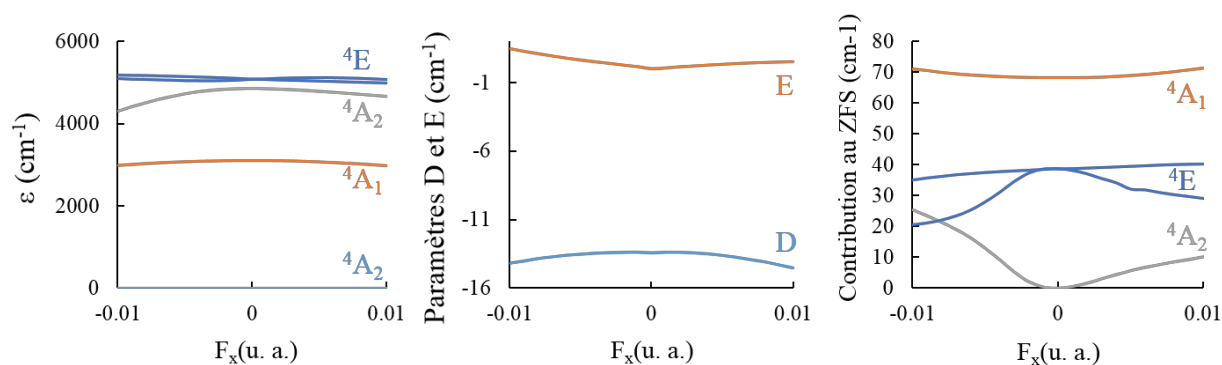


Figure 4.19 : énergie relative des premiers quadruplets excités (gauche) et valeurs de D et E (milieu) et valeurs absolues des contributions en valeur absolue des états 4A_1 (bleu), 4A_1 (orange) et 4E (jaune) au ZFS pour les structures déformées par le champ électrique selon l'axe x avec champ électrique externe ajouté dans le calcul CASSCF.

Les contributions des deux états issus du terme 4E ne sont plus équivalentes en présence du champ électrique selon l'axe x , conduisant à l'apparition d'une anisotropie rhombique. On observe également l'apparition du couplage spin-orbite entre l'état fondamental et le second état excité 4A_1 . Pour un champ appliqué dans la direction $+x$, D évolue peu et l'anisotropie rhombique augmente avec le champ électrique.

Les résultats présentés ici permettent de quantifier l'effet d'un champ électrique externe sur les propriétés magnétiques de complexes de Co^{II} de symétrie trigonale. Deux effets distincts ont été mis en évidence : 1) le champ électrique agit sur les fonctions d'onde électroniques *via* l'effet Stark, induisant des variations dans l'intensité du couplage spin-orbite et par conséquent des propriétés magnétiques, 2) le champ électrique distord la structure de la molécule, conduisant à une modification plus importante encore de la structure électronique et des propriétés magnétiques. Ces deux effets, pour la molécule étudiée ici, semblent avoir les mêmes conséquences et permettent de moduler les propriétés d'anisotropie magnétique du complexe dans des proportions qui seraient mesurable par magnétométrie et par Résonance Paramagnétique Electronique.

Les champs électriques pourraient donc être utilisés pour contrôler très finement l'anisotropie d'un complexe, ce qui permettrait de moduler les énergies d'un système à deux niveaux pouvant servir de bit quantique sans appliquer un champ magnétique.

IV.4 Le complexe $[\text{Co}(\text{cage})\text{N}_3]^{4+}$: influence de la seconde sphère de coordination

Dans le chapitre suivant, des complexes binucléaires étudiés au cours de cette thèse seront présentés. Un de ces complexes est un dimère de Co^{II} où les deux atomes de cobalt

possèdent une symétrie locale C_3 très similaire aux complexes étudiés dans cette partie. Pour ce complexe, les deux atomes de cobalt sont pontés par un ligand azoture N_3^- et par un ligand cryptant possédant deux sites de coordination composés de deux motifs tren reliés entre eux par trois cycles benzéniques. Un complexe mononucléaire similaire au complexe binucléaire a pu être obtenu grâce à la protonation des 3 amines d'un des deux sites de coordination, bloquant l'arrivée d'un second métal. La structure de ce complexe de formule $[Co(cage)N_3]^{4+}$, où « cage » représente le ligand macrocyclique, est représentée dans la Figure 4.20 (c).

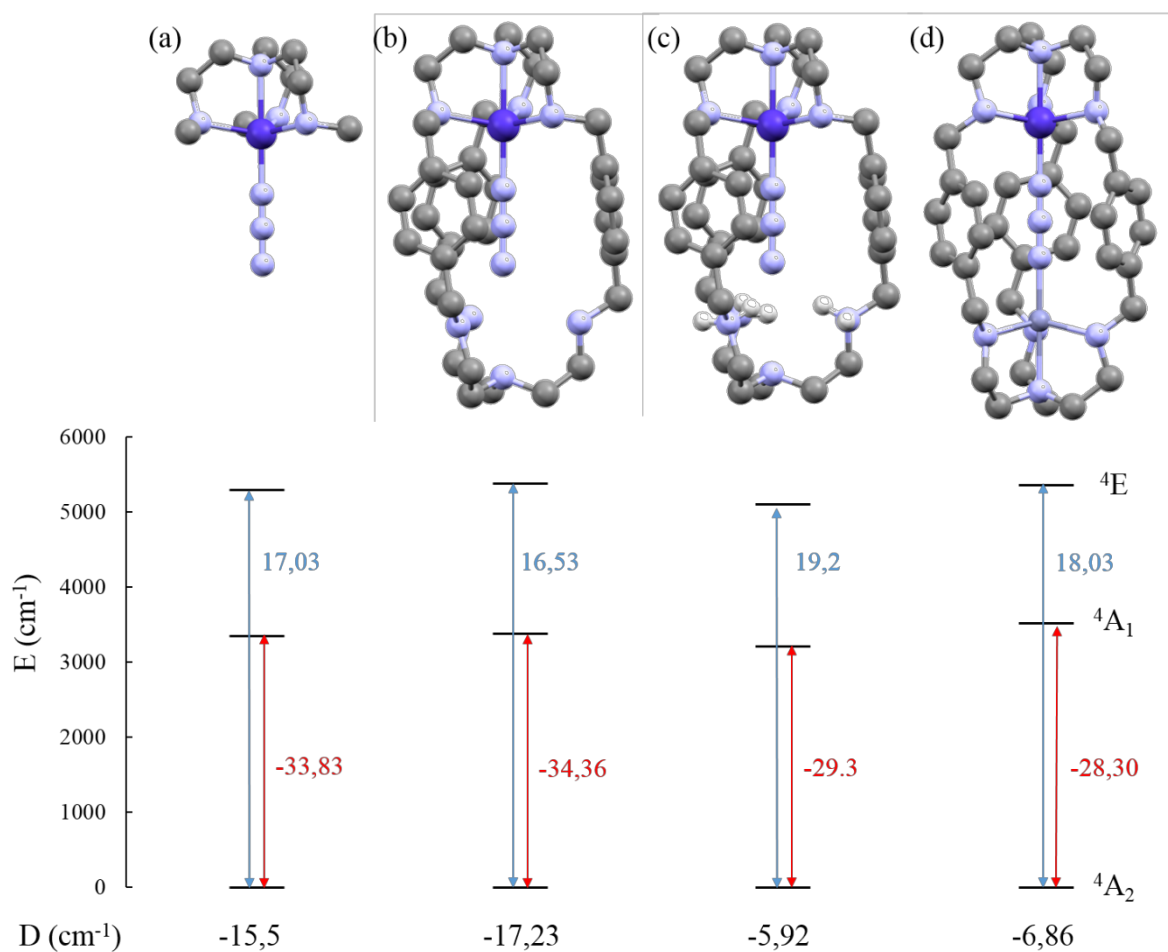


Figure 4.20 : (haut) structures des complexes étudiés. Les hydrogènes ne sont pas représentés sauf sur les groupements ammonium chargés positivement (composé c). (bas) énergies et contributions (en cm^{-1}) des quadruplets 4A_1 et 4E et paramètres D calculés. Co : bleu foncé, N : bleu clair, C : gris. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour la clarté.

Le calcul du paramètre D du composé (c) indique qu'il est deux fois plus faible (en valeur absolue) que la valeur calculée pour le composé $[Co(Me_6tren)N_3]^+$ ($D_{calc} = -12,03 \text{ cm}^{-1}$). Les différences structurales (voir annexe IV.6) autour des deux atomes de cobalt sont trop faibles pour pouvoir expliquer une telle différence du paramètre D . Des calculs ont été effectués

sur différents complexes afin de déterminer l'origine du changement de l'amplitude de l'anisotropie magnétique. Ces complexes sont représentés sur la Figure 4.20 :

- (a) $[\text{Co}(\text{cage})\text{N}_3]^+$ sans la partie inférieure du ligand macrocyclique
- (b) $[\text{Co}(\text{cage})\text{N}_3]^+$ avec les groupements ammonium déprotonés de la partie inférieure du ligand macrocyclique
- (c) $[\text{Co}(\text{cage})\text{N}_3]^{4+}$
- (d) Structure du dimère $[\text{Co}_2(\text{cage})\text{N}_3]^{3+}$ avec un atome de zinc à la place d'un des atomes de cobalt

Les valeurs calculées du paramètre D (Figure 4.20-bas) montrent que les composés (a) et (b) possèdent une anisotropie axiale près de trois fois supérieure à celle des composés (c) et (d). Les énergies et les contributions au paramètre D des quadruplets excités sont représentées sur la Figure 4.20. Les énergies relatives des quadruplets excités varient peu d'un complexe à l'autre. En revanche, la contribution positive du deuxième état excité (4E) est plus faible pour les composés (a) et (b) que pour les deux composés (c) et (d); de plus la contribution négative est plus grande (en valeur absolue) pour les composés (a) et (b) que pour les deux autres. Ces deux effets contribuent dans le même sens pour conduire à des valeurs du paramètre D plus faibles pour les complexes (c) et (d) et donc une anisotropie axiale plus faible pour ces deux complexes. On peut noter que l'ensemble des doublets contribuent peu. Des composés (a) à (d), l'ensemble des doublets contribue à hauteur de -0,5 ; -0,83 ; 1,36 et 0,86 cm^{-1} respectivement. La principale différence entre les complexes (a) et (b) et les complexes (c) et (d) est la présence ou non d'une densité de charge positive de l'autre côté du ligand N_3^- pour les derniers. Dans le cas du complexe (c), les trois amines sont chargées positivement et pour le complexe (d), le zinc joue le rôle d'une charge $2+$. Le ligand N_3^- étant fortement polarisable, la densité électronique sur le ligand peut fortement varier d'un complexe à l'autre. Le Tableau 4.5 donne la densité de charge sur les 3 atomes d'azote du ligand azoture, calculée pour l'état fondamental. Pour les complexes (a) et (b), la charge positive du cobalt entraîne une charge ponctuelle négative importante sur l'atome d'azote coordonné au Co^{II} . Pour les complexes (c) et (d), la présence d'une charge positive à l'opposé du cobalt déplace la densité électronique vers l'atome d'azote terminal du ligand N_3^- réduisant la charge partielle sur l'atome d'azote lié au cobalt. La diminution de cette densité de charge provoque une diminution de l'anisotropie magnétique, en

accord avec les conclusions de la partie IV.1 où l'on a examiné l'effet de la substitution d'un ligand chargé par un ligand neutre.

Tableau 4.5 : densité de charge sur les atomes d'azote du ligands N_3^- pour l'état électronique fondamental dans les complexes $[Co(cage)N_3]^{4+}$.

Co ————— N ————— N ————— N			
(a)	-0,699	0,400	-0.416
(b)	-0.691	0,394	-0,387
(c)	-0.394	0,486	-0,809
(d)	-0,524	0,492	-0.634

La composition des orbitales moléculaires de symétrie e (Tableau 4.6) permet d'illustrer l'effet de la polarisation du ligand azoture sur la structure électronique du complexe.

Tableau 4.6 : compositions des orbitales moléculaires de symétrie e dans les complexes $[Co(cage)N_3]^{4+}$.

Orbitale	e_1		e_2	
Poids	$(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$	(d_{xz}, d_{yz})	$(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$	(d_{xz}, d_{yz})
(a)	42,0	58,0	58,5	41,5
(b)	47,8	52,2	52,3	47,7
(c)	21,2	77,4	79,7	21,2
(d)	25,1	74,9	75,0	25,0

Pour les composés (a) et (b), la charge partielle plus importante sur l'atome d'azote lié au Co^{II} conduit à une hybridation plus importante des orbitales que pour les complexes (c) et (d). La plus haute orbitale moléculaire occupée et la plus basse orbitale moléculaire vide du ligand azoture étant des orbitales de symétrie π , la présence d'une charge modifiera surtout le système π et donc l'hybridation des orbitales e .

Les fonctions d'onde de l'état fondamental de ces quatre structures ont été extraites et comme attendu, plus l'hybridation $(d_{xy}, d_{x^2-y^2})/(d_{xz}, d_{yz})$ est importante, plus le poids des déterminants régissant la contribution négative (à droite dans le Tableau 4.7) augmente et celui des déterminants responsables de la contribution positive (à gauche dans le Tableau 4.7) diminue.

Tableau 4.7 : fonctions d'ondes de l'état fondamental des complexes $[\text{Co}(\text{cage})\text{N}_3]^{4+}$ exprimées avec les orbitales usuelles.

	d_{z^2}				
	d_{xz} / d_{yz}				
	$d_{x^2-y^2} / d_{xy}$				
(a)	-0,645	-0.350	-0.579	0.579	
(b)	-0,633	-0,352	-0.487	0,487	
(c)	-0,723	-0.326	-0.431	0.431	
(d)	-0,733	-0.263	-0.443	0.443	

La comparaison des composés (a) et (b) indique également que la présence des groupements benzéniques du ligand macrocyclique n'a quasiment aucun impact sur l'anisotropie magnétique, malgré les interactions π que l'on peut supposer à partir de la structure cristalline entre ces groupements et le ligand N_3^- pontant.

IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre, l'influence de la nature des ligands sur les propriétés magnétiques de complexes de Co^{II} de symétrie C_{3v} ou déformés a été étudiée. Pour des complexes de relativement basse symétrie comme ceux étudiés ici, les calculs *ab initio* sont nécessaires pour analyser et comparer les effets des différents ligands. Pour les complexes $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{X}]^+$, l'anisotropie axiale augmente pour le ligand halogénure le plus léger (F^-) qui possède la densité de charge la plus grande. Cet effet ne peut être compris qu'en observant la forme de la fonction d'onde de l'état électronique fondamental qu'il est difficile de prévoir en se basant seulement sur la théorie des orbitales moléculaires. Elle est due à un mélange plus grand des orbitales de symétrie e qui conduit à une augmentation de la contribution négative au paramètre D et donc à une plus forte anisotropie axiale.

Le remplacement des ligands amine du ligand Me_6tren se trouvant dans le plan équatorial des complexes par des atomes de soufre induit un champ de ligand plus faible et conduit à une augmentation de l'anisotropie. L'amplitude de l'anisotropie axiale dans ces complexes augmente également avec la distorsion dans le plan équatorial, tout comme la rhombicité. Donc, le complexe qui aurait l'anisotropie axiale la plus forte serait un complexe avec les ligands soufrés et le ligand F^- en position axiale. Nous n'avons, malheureusement, pas réussi à synthétiser un tel complexe. Le complexe qui aurait l'anisotropie axiale la plus faible

serait avec le ligand Me₆tren et l'iodure ou un ligand neutre en position axiale. Le complexe [Co(Me₆tren)I]⁺ a été préparé et possède une valeur du paramètre *D* égale à -1,8 cm⁻¹. La synthèse et la caractérisation d'un complexe [Co(Me₆tren)L]²⁺ où L est un ligand neutre (CH₃CN, par exemple) devrait est en cours.

Nous avons aussi montré dans cette partie que des champs électriques externes permettent la modulation les propriétés magnétiques d'un complexe isolé. Des champs relativement faibles pourraient permettre d'induire des différences des paramètres d'anisotropie mesurables en RPE.

Enfin, l'effet de la seconde sphère de coordination a été étudié sur le composé [Co(cage)N₃]⁴⁺. Dans ce complexe, la présence de 3 groupements ammonium chargés positivement polarisent le ligand N₃⁻. Cela conduit à une diminution de la charge partielle sur l'azote lié au Co^{II} et donc à un plus faible mélange des orbitales de symétrie *e* induisant une contribution moins négative au paramètre *D* et donc à une anisotropie axiale plus faible qu'en absence des charges positives. Une interprétation possible au niveau des interactions orbitales entre le métal et le ligand axial est que la diminution de la densité de charge négative de l'atome lié au Co^{II} conduirait à une diminution de l'effet π donneur du ligand axial et donc à un mélange plus faible avec les orbitales d du métal et par conséquent à un mélange plus faible entre les orbitales de symétrie *e* du complexe. Mais cette interprétation plausible reste à démontrer.

IV.6 Annexe : liste des complexes étudiés

Tableau 3.8 : paramètres structuraux des différents complexes de Co^{II} étudiés.

Complexes	Groupe d'espace	Geom	D _{Co-X} / Å	D _{Co-L(eq)} / Å	D _{Co-N(as)} / Å	∠N-Co-N / °	∠X-Co-N / °
[Co(Me ₆ tren)F]ClO ₄ - pur	P21/n		1.906	2,134 ; 2,149 ; 2,132	2.203	116,9 ; 117,3 ; 119,2	178.7
[Co(Me ₆ tren)F]ClO ₄ - dilué	P21/n		2.006	2,073 ; 2,120 ; 2,187	2.125	120,8 ; 116,1 ; 120,5	177
[Co(Me ₆ tren)Cl]ClO ₄	P3c		2.282	2.152	2.176	117,73	180
[Co(Me ₆ tren)Br]ClO ₄	P213		2.459	2.137	2.21	117,62	180
[Co(Me ₆ tren)Br]Br	P213		2.451	2.134	2.209	117,77	180
[Co(Me ₆ tren)I]ClO ₄	P213		2.666	2.141	2.201	117,79	180
[Co(Me ₆ tren)N ₃]ClO ₄	P21/n		2.015	2,126 ; 2,147 ; 2,124	2.2	119,2 ; 117,2 ; 117,3	177.8
[Co(Me ₆ tren)]ClO ₄	Pca21	1	1.985	2,137 ; 2,123 ; 2,125	2.174	120,6 ; 116,7 ; 117,1	178
		2	2.001	2,115 ; 2,127 ; 2,119	2.185	118,7 ; 116,2 ; 119,5	178.7
[Co(NS ₃ ^{tBu})Br]BPh ₄	P121/c	1	2.401	2,391 ; 2,382 ; 2,383	2.356	121,4 ; 113,4 ; 118,1	177.8
		2	2.4	2,381 ; 2,390 ; 2,390	2.232	116,4 ; 120,8 ; 117,1	174.2
[Co(NS ₃ ^{iPr})Cl]BPh ₄	P-1	1	2.255	2,412 ; 2,391 ; 2,388	2.263	108,2 ; 122,1 ; 1,24	173.6
		2	2.265	2,362 ; 2,365 ; 2,378	2.408	116,4 ; 113,4 ; 121,4	175.8
[Co(NS ₃ ^{tBu})Cl]ClO ₄	P21/c		2.264	2,404 ; 2,397 ; 2,389	2.287	118,88 ; 118,60 ; 116,56	179
[Co(NS ₃ ^{tBu})Br]ClO ₄	P21/c	1	2.383	2,412 ; 2,411 ; 2,407	2.274	122,81 ; 116,83 ; 114,07	178.9
		2	2.361	2,435 ; 2,416 ; 2,385	2.231	122,81 ; 122,28 ; 109,71	175
[Co(NS ₃ ^{tBu})(NCS)]ClO ₄	P213		2	2.38	2.345	117,58	180
[Co(NS ₃ ^{tBu})Cl]PF ₆	P21/n	2	2.259	2,418 ; 2,417 ; 2,400	2.24	121,44 ; 116,53 ; 116,20	177.4
		1	2.272	2,390 ; 2,388 ; 2,365	2.355	120,00 ; 116,31 ; 116,06	179.3
[Co(NS ₃ ^{tBu})Br]PF ₆	P21/n	1	2.421	2,388 ; 2,387 ; 2,362	2.337	120,80 ; 116,19 ; 116,03	179.3
		2	2.402	2,413 ; 2,411 ; 2,394	2.235	121,61 ; 116,66 ; 116,23	177.6
[Co(cage)N ₃]Cl	P213		2.024	2.167	2.29	116,6	180
[Co(cage)N ₃]Cl	Pbca		1.984	2,122 ; 2,134 ; 2,117	2.274	115 ; 116,9 ; 118,1	178.6
[Co(cage)N ₃]NO ₃	P21/n		1.988	2,087 ; 2,134 ; 2,148	2.286	118,2 ; 114 ; 117,5	177.8
[CoZn(cage)N ₃]Cl	P32		2.045	2.133	2.287	116,17	180

Tableau 4.9 : paramètres d'anisotropies expérimentaux et calculés pour les complexes de Co^{II} étudiés et énergies calculées des premiers états électroniques excités. Valeurs en cm^{-1} .

Complexes	Geom	g	D_{exp} / cm^{-1}	D_{calc}	$D_{calc}(Moyenne)$	E	ΔE_1	ΔE_2	ΔE_3	ΔE_4
[Co(Me6tren)F]ClO ₄ - pur			-16.7	-20.23		0.27	3298.28	5626.916	5833.174	5869.766
[Co(Me6tren)F]ClO ₄ - dilué			-19.62	-15.7		1.68	2859.242	4245.81	5027.705	5721.513
[Co(Me6tren)Cl]ClO ₄		2.24	-8.1	-10.3		0	3348.448	5092.875	5454.74	5456.63
[Co(Me6tren)Br]ClO ₄		2.25	-4.6	-5.55		0	3525.727	5133.602	5347.928	5349.68
[Co(Me6tren)Br]Br		2.22	-2.4	-4.95		0	3462.11	4962.641	5303.239	5303.839
[Co(Me6tren)I]ClO ₄			-1.8	-1.52		0	3490.768	4802.244	5178.657	5180.049
[Co(Me6tren)N ₃]ClO ₄				-12.03		0.24	3355.743	5237.056	5624.545	5828.6
[Co(Me6tren)(NCS)]ClO ₄	1		-3,0	-9.55	-8.75	0.70	3320.524	4885.094	5633.003	5891.949
	2			-7.95		0.77	3406.551	4968.167	5599.819	5848.089
[Co(NS ₃ ^{tBu})Br]BPh ₄	1	2.34	-22.25	-13.68	-15.78	1.45	3007.659	4499.007	4907.142	5183.444
	2			-17.89		0.58	2934.27	4578.36	5059.79	5277.73
[Co(NS ₃ ^{tBu})Cl]BPh ₄	1	2.33	-19,87	-22.71	-17.8335	2.05	2718.694	4589.493	4938.234	5657.119
	2			-12.95		1.02	3221.023	4905.981	5162.937	5370.92
[Co(NS ₃ ^{tBu})Cl]ClO ₄		2.295	-21.43	-17.78		0.24	2885.604	4528.688	5028.903	5116.229
[Co(NS ₃ ^{tBu})Br]ClO ₄	1	2.29	-20.25	-17.75	-19.58	0.8	2798.626	4289.206	4818.938	5134.259
	2			-21.41		2	2590.707	4120.815	4786.738	5452.44
[Co(NS ₃ ^{tBu})(NCS)]ClO ₄		2.39	-10.97	-13.83		0	2884.581	4264.239	5177.876	5180.875
[Co(NS ₃ ^{tBu})Cl]PF ₆	2	2.31	-12.52	-20.05	-16.885	0.29	1641.482	1940.583	4395.508	4466.019
	1			-13.72		0.4	3067.792	4684.18	5083.23	5107.102
[Co(NS ₃ ^{tBu})Br]PF ₆	1	2.27	-15.72	-10.5	-15.095	0.57	3050.303	4428.403	4931.715	5008.772
	2			-19.69		0.86	2789.277	4339.008	4924.427	5159.862
[Co(cage)N ₃]Cl			-7.1	-5.92		0	3212.364	4621.63	5108.514	5109.293
[Co(cage)N ₃]Cl				-6.03		0.41	3504.105	5120.569	5453.608	5594.642
[Co(cage)N ₃]NO ₃				-5.83		0.82	3548.647	5167.849	5320.877	5771.782
[CoZn(cage)N ₃]Cl				-6,86		0	3518.446	5274.379	5367.740	5377.321

IV.7 Références

- (1) Woods, T. J.; Ballesteros-Rivas, M. F.; Gomez-Coca, S.; Ruiz, E.; Dunbar, K. R. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 16407.
- (2) Schweinfurth, D.; Krzystek, J.; Atanasov, M.; Klein, J.; Hohloch, S.; Telser, J.; Demeshko, S.; Meyer, F.; Neese, F.; Sarkar, B. *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 5253.
- (3) Krzystek, J.; Park, J. H.; Meisel, M. W.; Hitchman, M. A.; Stratemeier, H.; Brunel, L. C.; Telser, J. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 4478.
- (4) Bethe, H. *Annalen der Physik* **1929**, *395*, 133.
- (5) Ryutaro, T. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1938**, *13*, 388.
- (6) Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P. A.; Veryazov, V.; Widmark, P. O. *J Phys Chem A* **2004**, *108*, 2851.
- (7) Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P. A.; Veryazov, V.; Widmark, P. O. *J Phys Chem A* **2005**, *109*, 6575.
- (8) Ruamps, R.; Batchelor, L. J.; Guillot, R.; Zakhia, G.; Barra, A. L.; Wernsdorfer, W.; Guihery, N.; Mallah, T. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3418.
- (9) Schweinfurth, D.; Sommer, M. G.; Atanasov, M.; Demeshko, S.; Hohloch, S.; Meyer, F.; Neese, F.; Sarkar, B. *J Am Chem Soc* **2015**, *137*, 1993.
- (10) Shao, F.; Cahier, B.; Guihery, N.; Riviere, E.; Guillot, R.; Barra, A. L.; Lan, Y. H.; Wernsdorfer, W.; Campbell, V. E.; Mallah, T. *Chemical Communications* **2015**, *51*, 16475.
- (11) Shao, F.; Cahier, B.; Rivière, E.; Guillot, R.; Guihéry, N.; Campbell, V. E.; Mallah, T. *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 1104.
- (12) Maurice, R.; Vendier, L.; Costes, J.-P. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 11075.
- (13) Geis, M. W. *MRS Proceedings* **2011**, *162*.
- (14) Cherifi, R. O.; Ivanovskaya, V.; Phillips, L. C.; Zobelli, A.; Infante, I. C.; Jacquet, E.; Garcia, V.; Fusil, S.; Briddon, P. R.; Guiblin, N.; Mougín, A.; Unal, A. A.; Kronast, F.; Valencia, S.; Dkhil, B.; Barthelemy, A.; Bibes, M. *Nature materials* **2014**, *13*, 345.
- (15) Thiele, S.; Balestro, F.; Ballou, R.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W. *Science* **2014**, *344*, 1135.
- (16) George, R. E.; Edwards, J. P.; Ardavan, A. *Phys Rev Lett* **2013**, *110*, 027601.
- (17) Chiba, D.; Sawicki, M.; Nishitani, Y.; Nakatani, Y.; Matsukura, F.; Ohno, H. *Nature* **2008**, *455*, 515.
- (18) Baadji, N.; Piacenza, M.; Tugsuz, T.; Della Sala, F.; Maruccio, G.; Sanvito, S. *Nature materials* **2009**, *8*, 813.
- (19) Davari, N.; Åstrand, P. O.; Ingebrigtsen, S.; Unge, M. *Journal of Applied Physics* **2013**, *113*, 143707.
- (20) Diefenbach, M.; Kim, K. S. *Angewandte Chemie* **2007**, *46*, 7640.
- (21) Goswami, T.; Misra, A. *Chemistry* **2014**, *20*, 13951.
- (22) Hu, J.; Wu, R. *Physical Review Letters* **2013**, *110*.
- (23) Islam, M. F.; Noss, J. F.; Canali, C. M.; Pederson, M. *Physical Review B* **2010**, *82*.
- (24) Palii, A.; Clemente-Juan, J. M.; Tsukerblat, B.; Coronado, E. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3598.
- (25) Boxer, S. G. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 2972.
- (26) Droghetti, A.; Sanvito, S. *Physical Review Letters* **2011**, *107*, 047201.
- (27) Cardona-Serra, S.; Clemente-Juan, J. M.; Gaita-Arino, A.; Suaud, N.; Svoboda, O.; Coronado, E. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 9621.
- (28) Smirnov, M. B.; Krainov, V. P. *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **1997**, *85*, 447.
- (29) Bethe, H. A.; Salpeter, E. E. *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*; Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- (30) Littman, M. G.; Kash, M. M.; Kleppner, D. *Physical Review Letters* **1978**, *41*, 103.

- (31) Krausz, F.; Ivanov, M. *Reviews of Modern Physics* **2009**, *81*, 163.

Chapitre V

Composés binucléaires

V Composés Binucléaires

La première proposition d'utiliser une molécule aimant dans le domaine de l'information quantique était faite en 2001 par Leuenberger et Loss¹ pour implémenter l'algorithme de factorisation de Shor et l'algorithme de recherche de Grover au sein du complexe de Mn_{12} .²⁻⁴ Depuis, d'autres méthodes pour utiliser ce type de molécules comme base d'un ordinateur quantique ont été proposées.⁵⁻⁸ A ce jour, il existe un exemple de molécule aimant ($Tb(pc)_2^-$) caractérisé au niveau de la molécule unique et où les auteurs montrent qu'il est possible d'adresser ces niveaux quantiques par un champ électrique.⁹ Il s'agit des niveaux obtenus par couplage hyperfin entre le spin électronique effectif de l'état fondamental de la molécule avec son spin nucléaire ($I = 3/2$) conduisant à quatre niveaux. Récemment, ces auteurs ont montré qu'il était possible d'implémenter l'algorithme de Grover en utilisant les quatre niveaux de la molécule.¹⁰ Cette implémentation a été possible car la molécule possède plusieurs niveaux qui peuvent être adressés. Plus généralement, le développement d'un ordinateur quantique nécessite l'élaboration de diverses portes logiques quantiques, nécessitant pour la plupart d'au moins deux et certainement plusieurs q-bit interagissant entre eux.^{11,12}

Les complexes binucléaires de métaux de transition sont des candidats potentiels pour l'élaboration d'ordinateurs quantiques.¹³ L'exemple le plus simple d'un système à deux niveaux pouvant servir de bit quantique est un seul électron pouvant exister simultanément dans deux états de spin $|\uparrow\rangle$ ou $|\downarrow\rangle$ (états de superposition). Les complexes mononucléaires de Cu^{II} (d^9 , $S = 1/2$) sont un exemple très simple de tels systèmes. L'interaction antiferromagnétique entre les deux électrons permettrait d'obtenir un système où les deux spins locaux sont intriqués, c'est-à-dire qu'il est impossible d'agir sur l'un sans modifier l'autre. L'état singulet $(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$ d'un dimère de Cu^{II} s'apparente donc à un système de deux q-bits couplés.¹⁴

Le spin des différents centres métalliques pouvant jouer le rôle de bits quantiques, leurs couplages permettraient, donc, de créer des systèmes de N q-bits si les N électrons sont couplés de manière antiferromagnétiques.¹⁵ Il est donc nécessaire de contrôler l'interaction d'échange entre les électrons des centres métalliques. Il faudrait être capable de créer des systèmes où l'interaction d'échange entre les électrons est connue et contrôlée (en agissant sur les géométries et les propriétés électroniques des ligands par voie chimique), tout en étant capable d'agir sur cette interaction par le biais de stimuli extérieurs comme des champs électriques ou magnétiques.

Les complexes étudiés dans cette partie présentent tous un couplage antiferromagnétique (afin d'assurer l'intrication des spins locaux) et assez faible. Leurs propriétés magnétiques ont été étudiées expérimentalement et théoriquement. Les ligands de type cage présentés dans la partie IV.4 permettent la synthèse de composés binucléaires avec des distances métal-métal relativement importantes^{16,17} conduisant à des interactions d'échange faible. La cavité du ligand cage permet d'accueillir les centres métalliques et des ligands pontants. Dans ce chapitre, les ligands pontants utilisés sont les ligands azoture, nitrato et imidazolato. Des complexes avec des ligands chlorures ou fluorures ont également été synthétisés.

Les calculs *ab initio* sur des composés binucléaires peuvent se révéler beaucoup plus compliqués que sur les complexes mononucléaires étudiés précédemment. Le nombre d'électrons augmente considérablement, augmentant le temps de calcul. Dans les complexes étudiés ici, l'interaction d'échange est en général plus faible que l'anisotropie locale des centres métalliques. Comme cette interaction est d'origine purement électrostatique, le traitement de la corrélation électronique doit être extrêmement précis. Dans les chapitres précédents traitant de l'anisotropie de complexes mononucléaires, le choix de la méthode de calcul de la structure électronique avait un impact limité sur le spectre et sur la levée de dégénérescence en champ nul. Pour estimer précisément l'amplitude de l'interaction d'échange, il est nécessaire de considérer la corrélation dynamique et l'effet d'un grand nombre de configurations excitées. Pour des complexes binucléaires de la taille de ceux étudiés dans ce chapitre, de tels calculs DDCI sont inenvisageables. La méthode DFT (Density Functional Theory) permet en revanche de traiter des systèmes beaucoup plus étendus, tels que ceux présentés ici. L'interaction d'échange est donc calculée par DFT, tandis que les anisotropies locales des centres magnétiques sont obtenues par la méthode présentée précédemment basée sur des méthodes post-Hartree-Fock, en fragmentant le complexe binucléaire en fragments mononucléaires. Il est clair que cette approche ne permet pas d'accéder à l'anisotropie d'échange et donc ne permet pas une description complète et exacte de l'anisotropie magnétique au sein des complexes binucléaires.

V.1 Le complexe $[\text{Co}_2(\text{cage})\text{N}_3]^{3+}$

Le complexe $[\text{Co}_2(\text{cage})\text{N}_3]^{3+}$ est un dimère de cobalt(II) où les deux centres métalliques possèdent une symétrie locale C_{3v} analogue aux complexes rencontrés dans le chapitre précédent. Le complexe appartient rigoureusement au groupe ponctuel D_3 , ou D_{3h} si seulement

les atomes d'azote de la première sphère de coordination sont considérés. La structure cristalline de ce complexe est représentée dans la Figure 5.1.

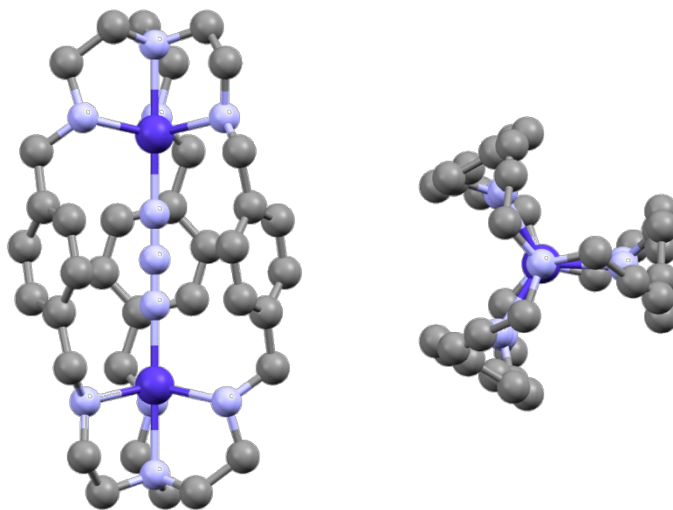


Figure 5.1 : structure du complexe $[Co_2(cage)N_3]^{3+}$ orienté selon les axes cristallins *a* (gauche) et *c* (droite). Co : bleu foncé, N : bleu clair, C : gris. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour la clarté.

Les propriétés magnétiques de ce complexe ont été mesurées par magnétométrie SQUID.¹⁸ Les mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température ainsi que les mesures d'aimantation en fonction du champ à différentes températures indiquent la présence d'un couplage antiferromagnétique entre les deux centres magnétiques. A cause de la symétrie du complexe, les deux atomes de cobalt sont équivalents, les paramètres d'anisotropie locaux sont identiques pour les deux centres métalliques et l'échange anisotrope est négligé. L'hamiltonien de spin utilisé pour ajuster les données magnétiques s'en trouve simplifié (équation 5.1) :

$$\hat{H}_{spin} = \beta S_a \cdot g_a \cdot B + \beta S_b \cdot g_b \cdot B + S_a \cdot D_a \cdot S_a + S_b \cdot D_b \cdot S_b - J S_a \cdot S_b \quad (5.1)$$

Les deux premiers termes représentent l'interaction Zeeman, les deux termes suivant décrivent les anisotropies locales des deux atomes de cobalt et le dernier terme l'échange isotrope. Les mesures d'aimantation donnent les valeurs suivantes : $D_a = D_b = D = -5,35 \text{ cm}^{-1}$, $J = -6,6 \text{ cm}^{-1}$, $g_{para} = g_{bpara} = 2,03$ et $g_{aperp} = g_{bperp} = 2,43$ où D est le paramètre d'anisotropie axiale des deux centres métalliques. Le paramètre d'anisotropie rhombique E est nul dans ce cas puis que la symétrie locale est strictement axiale.

Les paramètres d'anisotropie locale des deux atomes de cobalt ont été calculés et sont présentés dans la partie IV.4. L'influence d'un centre métallique sur les propriétés de l'autre centre a été mise en évidence. Les valeurs du paramètre D donnée dans la partie IV.4 diffèrent légèrement de celles donnés dans l'article où ont été publiés ces résultats.¹⁸ Dans ce dernier, la fonction d'onde et l'énergie du quadruplet fondamental sont celles provenant du calcul *state-average* utilisé pour obtenir les 9 états quadruplets excités, alors que les résultats présentés dans la partie IV utilisent un calcul *state-specific* pour obtenir l'état fondamental. Cette dernière méthode conduit à une meilleure définition de la fonction d'onde de l'état fondamental et d'après le principe variationnel à une stabilisation de cet état. L'écart énergétique entre états fondamentaux et états excités est donc plus grande que pour un calcul *state-average* et $|D|$ est légèrement plus faible.

V.1.1 Etude de l'interaction d'échange par DFT

Afin d'analyser l'interaction d'échange entre les deux ions cobalt(II), des calculs DFT ont été effectués. Dans le formalisme de la DFT tel que développé par Kohn et Sham,¹⁹ la fonction d'onde est composée d'un seul déterminant. Pour des composés magnétiques (à couches ouvertes), les fonctions d'onde sont intrinsèquement multidéterminantales pour les états de multiplicité de spin inférieure à la multiplicité maximale et les fonctions d'onde ne sont plus des fonctions propres de l'opérateur $\hat{S}^2$. Les calculs DFT effectués sont alors des calculs à symétrie (de spin) brisée (*Broken Symmetry*, BS-DFT).²⁰⁻²² Pour le complexe $[\text{Co}_2(\text{cage})\text{N}_3]^{3+}$, les énergies des états électroniques $|M_S = 3\rangle$ et $|M_S = 0\rangle$ correspondant respectivement aux spin locaux ($M_{sa} = 3/2$, $M_{sb} = 3/2$) et ($M_{sa} = 3/2$, $M_{sb} = -3/2$) ont été calculées. En supposant que ces énergies sont celles associés à un hamiltonien d'Ising ($\hat{H}_{\text{Ising}} = -J\hat{S}_{za}\cdot\hat{S}_{zb}$), il est alors possible d'extraire une valeur du paramètre d'échange J . La fonctionnelle wB97XD²³ a été utilisée car elle reproduit assez bien l'interaction d'échange dans les composés métalliques étudiés ici. Une base de type TZVP²⁴ a été utilisée pour tous les atomes.

Le paramètre de l'interaction d'échange J calculé par la méthode BS-DFT est de $-8,2 \text{ cm}^{-1}$. Ce résultat est très proche de la valeur expérimentale ($-6,6 \text{ cm}^{-1}$). Il est intéressant d'analyser qualitativement les orbitales impliqués dans l'interaction d'échange. Les orbitales magnétiques sur chaque centre cobalt(II) sont les orbitales d_{z^2} de symétrie a_1 ainsi que les deux orbitales de symétrie e de plus haute énergie. En ce qui concerne le ligand azoture, les orbitales impliquées dans l'échange sont les 2 orbitales dégénérées les plus hautes occupées (HO) qui forment le système π de la molécule ainsi que la HO-1, décrivant schématiquement les deux

doublets non-liants des atomes d'azote. Par des arguments de symétrie, les orbitales d_{z^2} des métaux ne peuvent se combiner qu'avec l'orbitale σ du ligand, tandis que les orbitales d_{xz} et d_{yz} peuvent se combiner aux deux orbitales formant le système π de l'azoture. L'orbitale σ (HO - 1) de l'azoture est très basse en énergie comparée à la HO. L'écart avec l'orbitale d_{z^2} étant important, l'interaction antiferromagnétique impliquant les électrons des orbitales d_{z^2} sera faible. La force de l'interaction entre les électrons des orbitales e est proportionnelle au poids des orbitales d_{xz} et d_{yz} dans ces orbitales. Comme montré dans la partie IV.4, ce poids est de l'ordre de 25% dans les complexes mononucléaires. Ce poids relativement faible entraîne une interaction antiferromagnétique peu intense. La Figure 5.2 schématise ces interactions entre orbitales et représente les orbitales moléculaires centrés sur l'un des atomes de cobalt pour l'état $M_S = 0$.

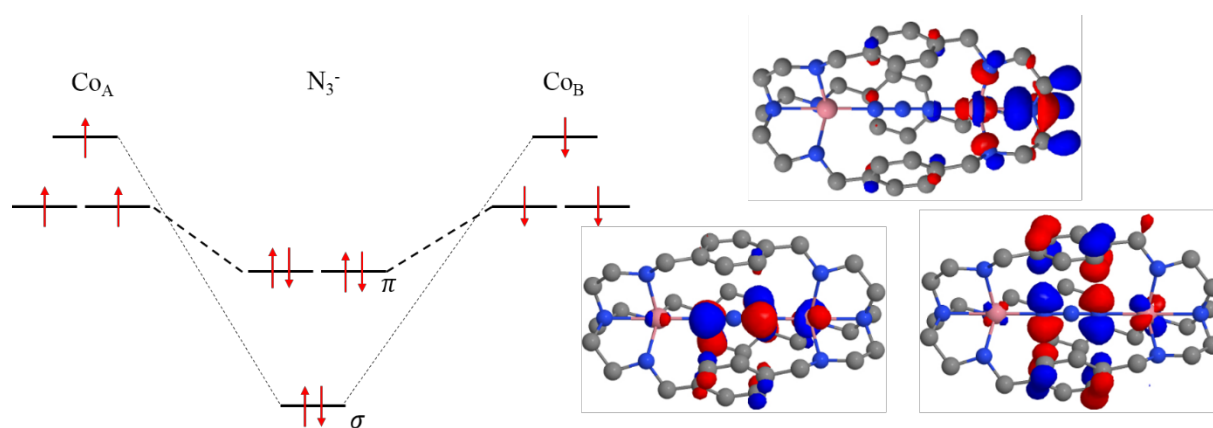


Figure 5.2 : schéma de l'interaction entre les orbitales magnétiques des deux atomes de cobalt et du ligand azoture (gauche) et représentation des orbitales magnétiques β pour l'état $M_S = 0$ (droite).

La DFT tend à surestimer la délocalisation électronique sur les ligands.²⁵ Les orbitales représentées dans la Figure 5.2 confirment que les orbitales d_{z^2} n'interagissent que très peu avec le ligand azoture et que l'échange est gouvernée par les interactions de type π . De plus, on observe que les orbitales π du ligand azoture interagissent fortement avec les benzènes du ligand cage, réduisant l'intensité de l'interaction d'échange. Le même calcul où les groupements benzéniques sont enlevés du ligand cage donne $J = -5,56 \text{ cm}^{-1}$. L'absence de la densité de spin (Figure 5.3) sur les benzènes montre que l'échange ne passe pas par le ligand cage, mais que ce dernier modifie légèrement l'intensité de l'interaction d'échange Co-N₃-Co.

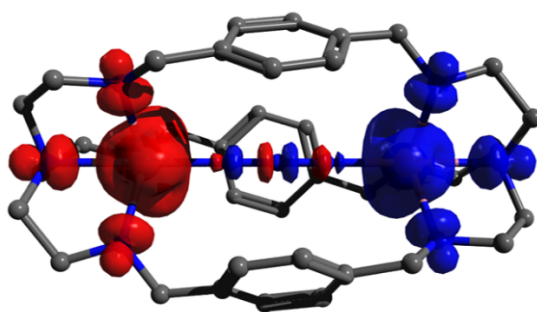


Figure 5.3 : Distribution de la densité de spin calculée pour l'état $M_S = 0$.

Les propriétés magnétiques du complexe $[\text{Co}_2(\text{cage})\text{N}_3]^{3+}$ sont particulièrement difficiles à étudier car D et J sont tous deux très faibles et du même ordre de grandeur. La Figure 5.4 représente l'évolution du spectre de l'énergie des états de spin en fonction de J (pour D fixe) et D (pour J fixe).

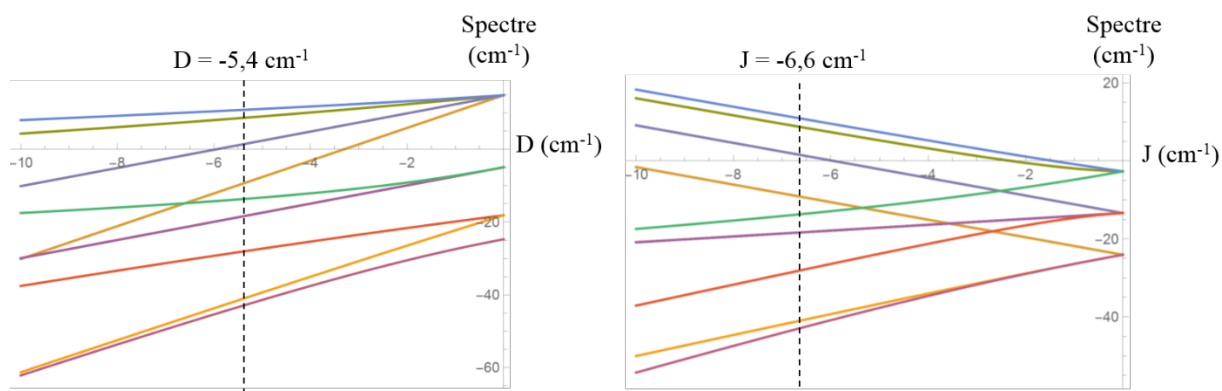


Figure 5.4 : évolution du spectre des états de spin en fonction de D pour J fixé à $-6,6 \text{ cm}^{-1}$ (gauche) et en fonction de J pour D fixé à $-5,35 \text{ cm}^{-1}$ (droite).

Ces deux figures permettent deux analyses distinctes. Sur la figure de gauche, lorsque D est nul, on observe le comportement classique d'un couplage antiferromagnétique. La base adaptée est alors la base couplée $|S, M_S\rangle$ qui correspondrait à l'approximation $|J| \gg |D|$. Pour $D = 0$ et $J < 0$, l'état fondamental est l'état $|0, 0\rangle$ qui est diamagnétique. Le premier état excité $|1, M_S\rangle$ est triplement dégénéré. Lorsque l'anisotropie locale augmente, l'état $|1, 0\rangle$ (en orange sur la figure) se rapproche de l'état fondamental. La séparation $|0, 0\rangle - |1, 0\rangle$ n'est que de $1,9 \text{ cm}^{-1}$ pour $D = -5,4 \text{ cm}^{-1}$ et il ne peut pas être négligé même à très basse température. Le spin de cet état étant aligné dans le plan xy , il contribuera à l'aimantation dès lors que le champ n'est pas suivant l'axe z . Les états $|1, 0\rangle$ et $|1, 0\rangle$ sont à $14,8 \text{ cm}^{-1}$ de l'état fondamental et ils contribueraient faiblement à l'aimantation aux températures inférieures à 10 K .

Sur la figure de droite, lorsque $J = 0$, les deux spins locaux sont indépendants et préférentiellement alignés le long de l'axe z (D est négatif). En l'absence de couplage c'est la

base découplée $\{m_1 m_2\}$ qui serait la plus adaptée. L'état fondamental est dégénéré quatre fois et correspond aux états $\left\{\frac{\pm 3}{2} \frac{\pm 3}{2}\right\}$. Dans ce cas et en l'absence de couplage, le spin est préférentiellement le long de l'axe z. Lorsque l'échange augmente, le poids des états $\left\{\frac{\pm 1}{2} \frac{\pm 3}{2}\right\}$, $\left\{\frac{\pm 3}{2} \frac{\pm 1}{2}\right\}$ et $\left\{\frac{\pm 1}{2} \frac{\pm 1}{2}\right\}$ initialement à 0 ne peut qu'augmenter dans la fonction d'onde. Dans les 2 états les plus bas en énergie de la figure de gauche, il peut être montré que seuls les états $\left\{\frac{\pm 1}{2} \frac{\pm 1}{2}\right\}$ apparaissent dans les fonctions d'onde. Cette modification entraîne la diminution du spin selon l'axe z (états $\left\{\frac{\pm 3}{2} \frac{\pm 3}{2}\right\}$) et l'augmentation du spin dans le plan xy (états $\left\{\frac{\pm 1}{2} \frac{\pm 1}{2}\right\}$).

Ces raisonnements sur les premiers états seulement apportent des réponses complémentaires. Dans le cas $|J| \gg |D|$, l'anisotropie locale rapproche le premier état excité de l'état fondamental transformant le système diamagnétique en un système possédant un spin (apporté par le premier état excité) aligné dans le plan xy. Quand $|J| \ll |D|$, le spin est initialement selon l'axe z (car les D locaux sont négatifs). L'interaction d'échange introduit dans la fonction d'onde des états $\left\{\frac{\pm 1}{2} \frac{\pm 1}{2}\right\}$ et indique que les spins locaux ne sont plus seulement alignés selon l'axe z mais possèdent également une composante dans le plan xy.

V.2 Le complexe $[\text{Ni}_2(\text{cage})\text{Im}]^{3+}$

Un ligand cryptant similaire à celui utilisé dans le complexe précédent a également été utilisé pour former un complexe binucléaire de nickel(II).²⁶ Dans ce ligand, les groupements benzène du macrocycle sont liés en position *meta* au lieu de la position *para* dans le ligand précédent. Le ligand pontant dans ce complexe est le ligand imidazolato (Im). La structure cristallographique du complexe $[\text{Ni}_2(\text{cage})\text{Im}]^{3+}$ est représentée dans la Figure 5.5.

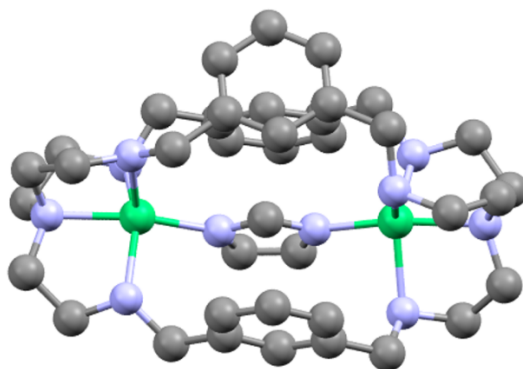


Figure 5.5 : structure cristallographique du complexe $[\text{Ni}_2(\text{cage})\text{Im}]^{3+}$. Ni : vert, N : bleu clair, C : gris. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour la clarté.

La structure locale autour des atomes de Nickel est distordue et les deux atomes de Nickel ne sont pas équivalents. La même méthode que précédemment a été utilisée : l'échange est calculé par DFT et les anisotropies locales par WFT. Les résultats expérimentaux et théoriques sont résumés dans le Tableau 5.1.²⁶

Tableau 5.1. Paramètres de l'hamiltonien de spin expérimentaux et théoriques du complexe $[\text{Ni}_2(\text{cage})\text{Im}]^{3+}$; valeurs en cm^{-1} .

	D_a	E_a	D_b	E_b	J
Paramètres extraits de l'ajustement des données d'aimantation	-30,7	3,4	-24,5	7,2	-3,8
Paramètres obtenus par les calculs	-91,6	2,8	-33,8	8,3	-3,9

V.2.1 Etude de l'interaction d'échange

Les valeurs expérimentales et calculées du paramètre d'échange J sont en très bon accord. L'interaction d'échange entre les deux ions nickel(II) est antiferromagnétique et relativement faible. La grande distance entre les deux atomes de nickel permet d'expliquer la très faible intensité de l'interaction d'échange. Sur la Figure 5.6 sont représentées les orbitales magnétiques et la densité de spin calculées pour l'état $M_S = 0$.

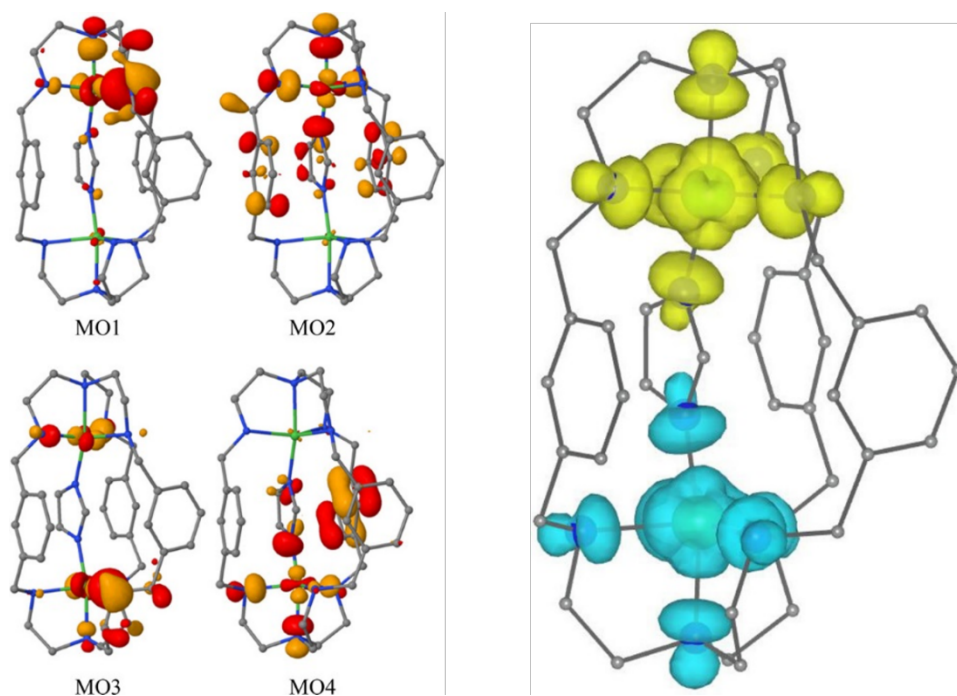


Figure 5.6 : représentations des orbitales magnétiques α centrées sur Ni_a (haut) et β centrées sur Ni_b (bas) (gauche) et densité de spin pour l'état $M_s = 0$ (droite).

L'interaction antiferromagnétique entre les deux ions nickel(II) est la résultante de l'interaction entre les électrons célibataires situés dans les orbitales représentés dans la Figure 5.6. L'extension de ces orbitales sur le ligand pontant imidazole est très faible et la DFT tend à surestimer ces poids. La seule contribution non négligeable serait celle entre les orbitales MO2 et MO4, qui conduirait à une faible contribution antiferromagnétique. Les contributions ferromagnétiques étant généralement plus faibles que les contributions antiferromagnétiques, on observe donc un couplage résultant antiferromagnétique très faible, notamment à cause de la distance entre les deux atomes de nickel.

Le calcul DFT indique également qu'il n'y a aucune densité de spin sur les benzènes du ligand cage. Cela montre que le ligand cage ne participe pas à l'interaction d'échange.

V.2.2 Etude de l'anisotropie locale

Contrairement au complexe binucléaire $[Co_2(cage)N_3]^{3+}$, la seconde sphère de coordination semble avoir peu d'influence sur les valeurs de l'anisotropie locale du complexe binucléaire de Ni(II). Les valeurs données dans le Tableau 2.1 sont celles des monomères simples obtenus en supprimant l'un ou l'autre des atomes de Ni dans le calcul, la partie de la cage associée ainsi que les benzènes. Au niveau CASSCF, les valeurs de D calculées pour le monomère et pour le dimère Ni-Zn diffèrent respectivement de 9,7% et 6,6% pour Ni_a et Ni_b . Contrairement aux complexes précédents, les calculs CASPT2 produisent de meilleurs résultats

par rapport aux calculs CASSCF qui surestiment D . Dans cette partie, les énergies électroniques sont donc obtenues au niveau CASPT2.

Les deux ions nickel(II) présentent des anisotropies très différentes. Dans la géométrie trigonale imposée par le ligand cage, les atomes de Ni^{II} ne sont pas stables et subissent une distorsion Jahn-Teller. Ni_a est faiblement distordu par rapport à une géométrie C_{3v} . L'anisotropie axiale est donc importante (pour un complexe exactement C_{3v} , D serait de l'ordre de la constante de couplage spin-orbite $\zeta_{\text{Ni(II)}} = 630 \text{ cm}^{-1}$) et la rhombicité est faible ($E/D = 0,03$). Ni_b possède une distorsion plus importante, réduisant l'anisotropie axiale et augmentant la rhombicité ($E/D = 0,24$). Alors que pour Ni_b les valeurs expérimentales et théoriques semblent en bon accord, l'anisotropie axiale est grandement surestimée pour Ni_a . La Figure 5.7 représente les énergies des premiers états électroniques ainsi que les énergies relatives des orbitales d pour ces deux complexes.

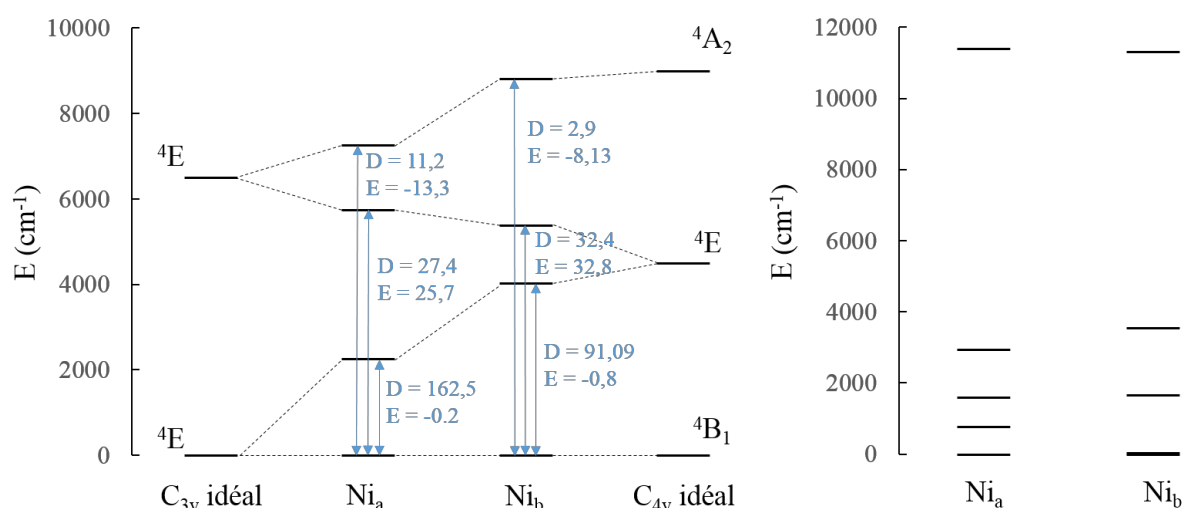


Figure 5.7 : énergies et contributions au ZFS des premiers états électroniques des monomères Ni_a et Ni_b (gauche) et énergies relatives des orbitales moléculaires des monomères Ni_a et Ni_b (droite).

Pour Ni_a , le premier état excité est très proche de l'état fondamental. Si la symétrie était exactement C_{3v} , ces deux états seraient dégénérés conduisant à une très grande anisotropie. Cet état contribue négativement à D et l'intensité de cette contribution dépend fortement de l'énergie de cet état par rapport à l'état fondamental. Une faible sous-estimation de cette différence d'énergie conduit à une importante surestimation de la contribution négative à D , probablement responsable de l'écart entre les valeurs expérimentales et calculées.

Le monomère Ni_b étant plus distordu, on se rapproche de la structure électronique d'un complexe de symétrie C_{4v} . Le premier état électronique étant plus haut en énergie que pour Ni_a , la contribution négative est plus faible.

Les contributions données dans la Figure 5.7 sont valables lorsque les complexes sont orientés dans leurs systèmes d'axes magnétiques, représentés dans la Figure 5.8.

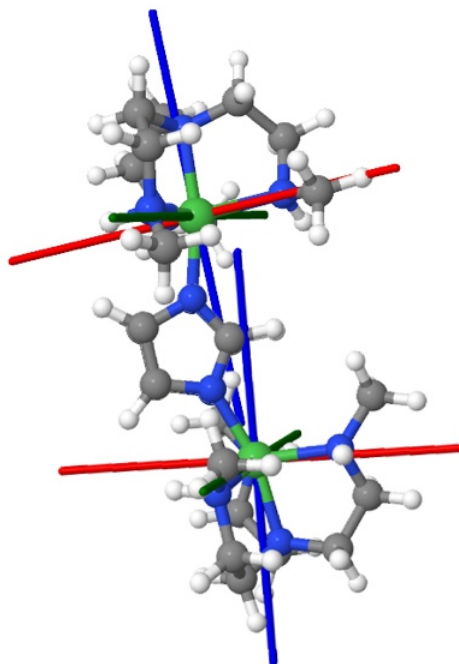


Figure 5.8 : orientations des systèmes d'axes magnétiques pour les monomère a (bas) et b (haut) ; x (rouge), y (vert) et z (bleu).

Pour les deux monomères, l'axe principal z est orienté selon l'axe pseudo- C_3 de chaque complexe. Pour Ni_b , il aurait été envisageable d'observer le basculement de l'axe principal vers l'axe pseudo- C_4 de la pseudo pyramide à base carrée étant donné l'intensité de la distorsion. D aurait alors été positif. Le rapport E/D est très grand (0,24) pour ce complexe. Le renversement du système d'axe magnétique se produirait si ce ratio dépassait 1/3. Ces deux monomères n'ayant aucune symétrie, les contributions de chaque état excité sont données à titre indicatif et un raisonnement du type de celui appliqué au complexe $[Co(TMC)N_3]^+$ (chapitre II) devrait être appliqué pour une analyse plus rigoureuse. Lors de la distorsion entre des symétries C_{3v} et C_{4v} telle que présentée dans la Figure 5.7, la déformation s'accompagne d'un basculement de l'axe principal qui doit être gardé en tête si l'on souhaite utiliser le raisonnement entièrement basé sur la symétrie présenté dans le chapitre II. Les symétries très basses de ces deux monomères rendent l'analyse des fonctions d'onde et donc de l'intensité du couplage spin-orbite entre les différents états électroniques beaucoup plus compliquée. Cette étude n'apportant pas d'informations pertinentes, elle ne sera pas présentée ici.

V.3 Le complexe $[\text{Ni}_4(\text{cage})(\text{NO}_3)_3(\text{OH}_2)_2]^{5+}$

Le dernier complexe étudié est un tétranucléaire de nickel(II).²⁷ La synthèse d'un complexe binucléaire équivalent au complexe $[\text{Ni}_2(\text{cage})\text{Im}]^{3+}$ où l'imidazolato pontant est remplacé par un ligand nitrato conduit à la cristallisation d'un complexe tétranucléaire où les deux dimères (à pont NO_3^-) sont aussi pontés par le ligand nitrato (Figure 5.9).

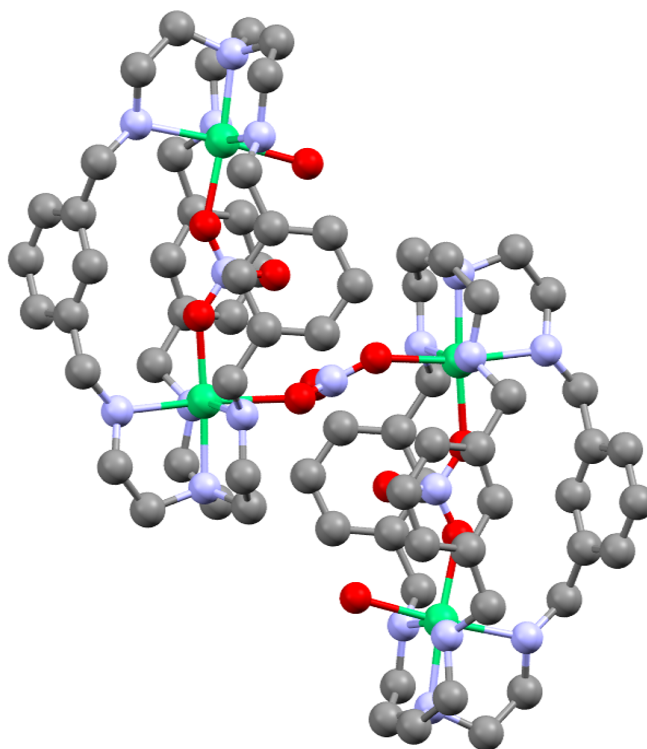


Figure 5.9 : Structure cristallographique du complexe $[\text{Ni}_4(\text{cage})(\mu^2\text{-NO}_3)_3(\text{OH}_2)_2]^{5+}$. Ni : vert, N : bleu clair, C : gris, O : rouge. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour la clarté.

Ce complexe tétranucléaire possède un centre d'inversion au niveau de l'atome d'azote du nitrato central qui pont les deux entités binucléaires. Contrairement aux deux complexes binucléaires précédents, les centres métalliques sont hexacoordonnés avec une molécule d'eau dans la sphère de coordination de chacun des ions nickel(II) terminaux. La même méthode que précédemment a été utilisée : l'interaction d'échange entre les centres métalliques est étudiée par la méthode BS-DFT et les paramètres d'anisotropie locale sont obtenus par des calculs CASPT2/SO-RASSI.

V.3.1 Etude de l'interaction d'échange

La symétrie du complexe indique qu'il y a deux couplages distincts à calculer représentés dans la Figure 5.10.

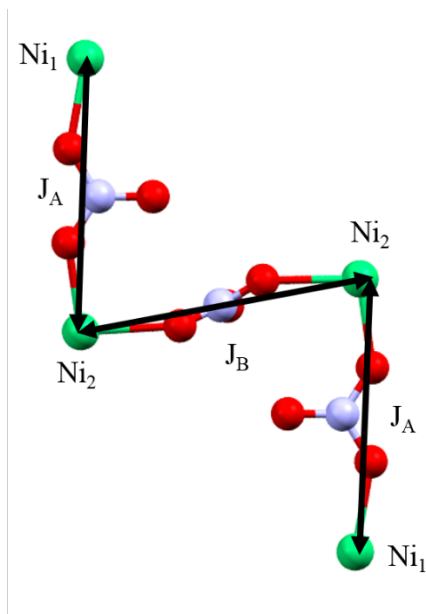


Figure 5.10 : schéma des interactions d'échange dans le complexe $[Ni_4(cage)(NO_3)_3(OH_2)_2]^{5+}$.

Les résultats expérimentaux et théoriques pour ce complexe sont résumés dans le Tableau 5.2.²⁷

Tableau 5.2 : paramètres de l'hamiltonien de spin expérimentaux et théoriques du complexe $[Ni_4(cage)(\mu^2-NO_3)_3(OH_2)_2]^{5+}$; valeurs en cm^{-1} .

	J_A	J_B	D_1	E_1	D_2	E_2
Paramètres extraits de l'ajustement des données d'aimantation	-14	-0.1	3,6	1,0	11,5	1,4
Paramètres obtenus par les calculs	-15,7	1,0	-4,0	1,0	9,3	1,0

L'accord entre les paramètres d'échange expérimentaux et théoriques est très bon. La très faible valeur de l'échange interdimère (J_B) est due à la très grande distance entre les Ni_2 et les atomes d'oxygène du ligand nitrato pontant. Ces distances sont respectivement de 2,22 et 2,31 Å (ce sont les valeurs pour une position donnée du ligand nitrato puisque NO_3^- est désordonné entre deux positions, ces deux distances devraient être équivalentes à cause de la présence du centre d'inversion) alors que les distances Ni- NO_3 au sein de dimère (J_A) sont de

2,05 et 2,08 Å. Cette augmentation de la distance conduit à des interactions orbitales plus faibles et par conséquent à une interaction d'échange très faible.

Au sein de l'entité binucléaire l'interaction d'échange (J_A) est antiferromagnétique et plus intense. L'analyse de la densité de spin pour l'état $M_S = 0$ (Figure 5.11) indique l'absence de couplage par les ponts benzéniques. Cela a été vérifié par un calcul où les benzènes ont été retirés du ligand cage. Dans ce cas, l'interaction d'échange J_A vaut $-14,6 \text{ cm}^{-1}$. L'écart par rapport à la valeur donnée dans le Tableau 5.2 provient sûrement de l'absence d'interaction π entre le nitrate et les benzènes du ligand cage, conduisant à une légère modification de la structure électronique du ligand pontant et donc de l'interaction d'échange entre les deux ions nickel(II).

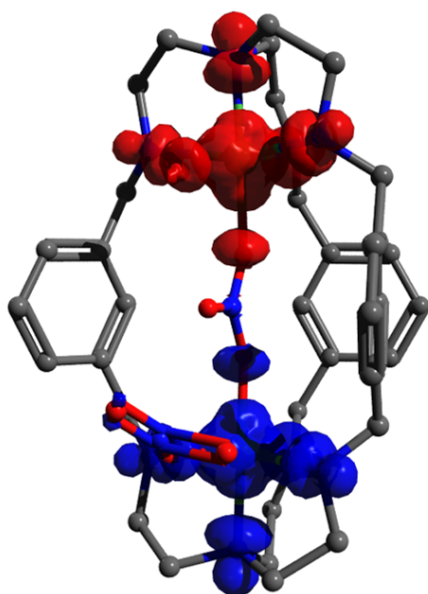


Figure 5.11 : densité de spin pour l'état $M_S = 0$ de l'entité binucléaire A.

Les orbitales magnétiques obtenues sont fortement délocalisées sur les ligands, et notamment sur les benzènes du ligand cage. Néanmoins le poids de ces orbitales (Figure 5.12) sur le ligand nitrato est faible et la distance importante entre les deux atomes de nickel conduit à une interaction d'échange faible.

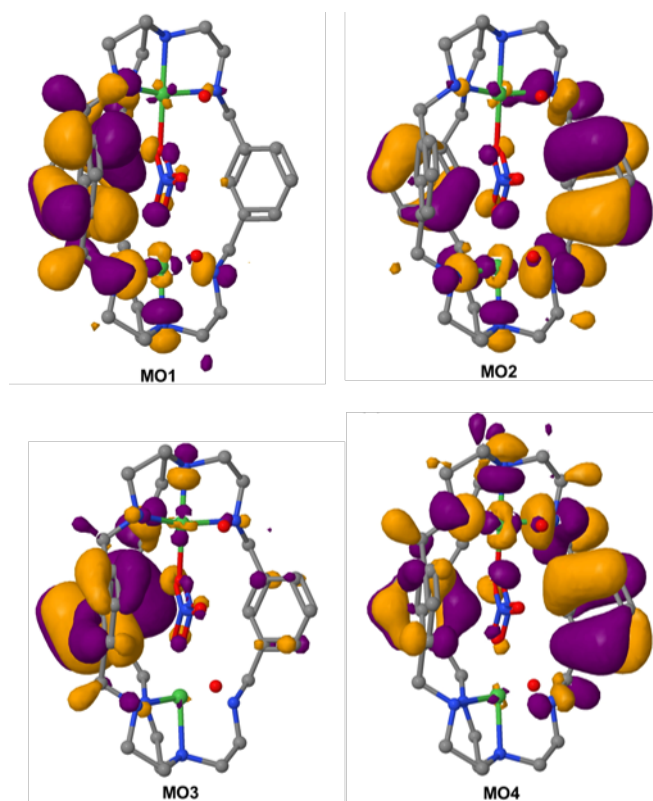


Figure 5.12 : orbitales magnétiques de l'état $M_S = 0$ dans le dimère A.

V.3.2 Etude de l'anisotropie locale

Les axes magnétiques correspondant à chacun des deux atomes de nickel sont représentés sur la Figure 5.13.

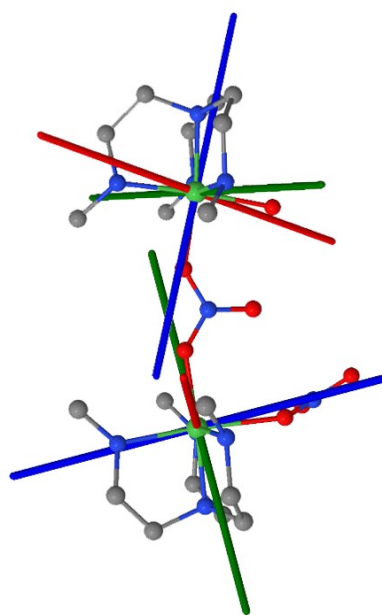


Figure 5.13 : orientations des systèmes d'axes magnétiques locaux pour le dimère A (Ni_1 haut et Ni_2 bas) ; x (rouge), y (vert) et z (bleu).

L'accord entre les valeurs des paramètres d'anisotropie axiale D du Ni_2 est très bon (Tableau 5.2; 11,5 en comparaison à 9,3 cm^{-1} calculé). Par contre pour Ni_1 , le calcul donne à une valeur de $D_1 = -4 \text{ cm}^{-1}$ tandis que la valeur extraite à partir de l'ajustement des données magnétiques conduit à une valeur de $+3,6 \text{ cm}^{-1}$. L'analyse du spectre des états de spin avec différentes valeurs de D_1 et de J_B montre que ces deux paramètres sont interdépendants d'une part, et d'autre part leur variation dans un petit domaine de valeurs et le changement de leurs signes affectent peu le spectre des états de spin. Ainsi, l'ajustement des données magnétiques est peu dépendant de D_1 et J_B . Nous supposons donc que c'est le signe de D_2 obtenue par le calcul théorique qui est le plus pertinent. D'ailleurs, la structure locale de la sphère de coordination de Ni_1 est compatible avec une valeur négative de D_1 d'après les travaux antérieurs (voir plus bas pour l'analyse magnéto-structurale).²⁸

Contrairement au complexe précédent, les systèmes d'axes des deux atomes de Nickel sont très loin d'être colinéaires. Pour Ni_1 , l'axe z est un axe de difficile aimantation ; il est selon la direction du ligand pontant intra-dimère tandis que pour Ni_2 l'axe (de facile aimantation) est orienté vers le nitrato inter-dimère. Les deux axes z sont donc quasiment orthogonaux. Cette différence d'orientation n'est pas prise en compte dans l'ajustement des données magnétiques par l'hamiltonien de spin.

Les spectres électroniques et les contributions des 3 premiers états excités au ZFS pour Ni_1 et Ni_2 sont donnés dans la Figure 5.14.

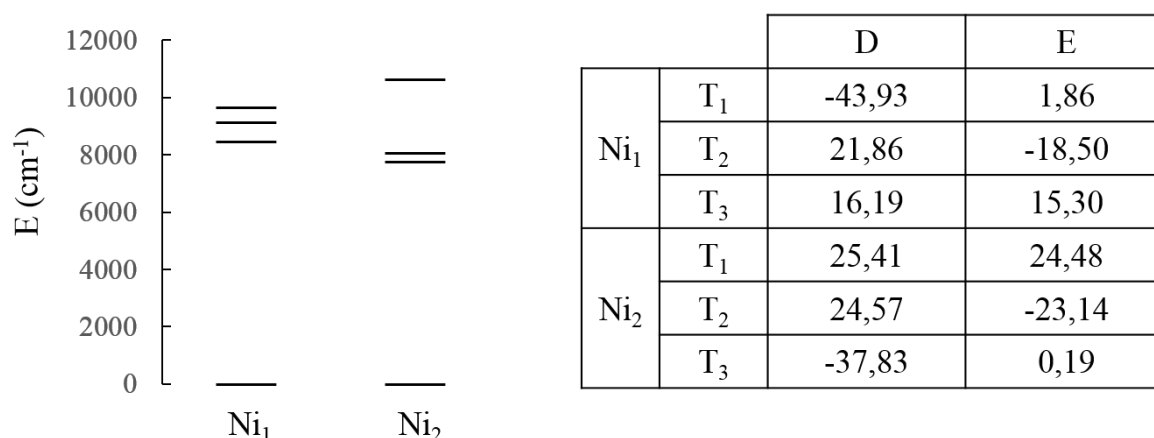


Figure 5.14 : Énergie relative des trois premiers triplets excités (gauche) et contributions au ZFS de ces états (droite).

Pour un complexe de Ni^{II} de symétrie O_h , le premier triplet excité est de symétrie $^3T_{2g}$ et le couplage spin-orbite avec l'état fondamental $^3A_{2g}$, bien que non nul, ne conduirait pas à l'apparition d'une levée de dégénérescence en champ nul du terme $^3A_{2g}$. Lorsque la symétrie

est abaissée, le couplage par les parties $\hat{L}_x\hat{S}_x$, $\hat{L}_y\hat{S}_y$ et $\hat{L}_z\hat{S}_z$ de l'opérateur spin-orbite ne sont plus équivalents et le ZFS apparaît donc.

Pour Ni₁, le premier état excité contribue négativement à D , correspondant à un couplage par la partie $\hat{L}_z\hat{S}_z$ de l'opérateur spin-orbite. Les états T_2 et T_3 sont couplés à l'état fondamental respectivement par $\hat{L}_y\hat{S}_y$ et $\hat{L}_x\hat{S}_x$ et sont conjointement responsable d'une contribution positive. La séparation énergétique entre ces états est très faible conduisant à une presque compensation de leur effet et expliquant la faible anisotropie de ce complexe.

Pour Ni₂, la structure électronique est sensiblement différente. Les deux premiers triplets excités sont quasiment dégénérés et sont responsables d'une contribution positive à D , tandis que T_3 apporte une contribution négative. Comme T_3 est plus haut en énergie, la contribution négative est plus faible et D est positif. La structure électronique de Ni₂ s'explique en remarquant que la distance Ni-O avec l'oxygène correspondant au nitrato-intradimère est bien plus longue que les autres (expliquant également la faible valeur de J_B). Ni₂ possède donc une géométrie pseudo- C_{4v} , conduisant à la structure électronique représentée Figure 5.14.

Il est possible de trouver une corrélation entre la structure géométrique et électronique des sites Ni₁ et Ni₂ permettant de rationaliser la nature de leurs anisotropies magnétiques axiales sur la base de travaux antérieurs. Le site Ni₁ possède une géométrie octaédrique avec une légère compression selon un pseudo axe C_4 le long de la liaison Ni-NO₃ intra-dimère. Cette compression conduit aux fonctions d'onde multidéterminantales pour l'état fondamental T_0 et le premier état excité T_1 schématisées ci-dessous (Figure 5.15). On note que l'excitation entre ces deux états impliquent les orbitales de même valeur de m_l (± 2) conduisant donc à une contribution négative à D_1 ; cette contribution est la plus importante (en valeur absolue) puisque T_1 est l'état excité le plus bas. Puisque la compression est suivant la liaison Ni₁-nitrato *intra-dimère*, l'axe de facile aimantation se trouve donc suivant cette direction.

Pour le Ni₂, la situation est différente. La distorsion par rapport à l'octaèdre est plus forte, elle correspond plutôt à une élongation importante suivant un axe qui est le long de la liaison Ni₂-nitrato *inter-dimère*. Puisqu'il s'agit d'une élongation forte, le complexe peut être décrit comme ayant une géométrie pyramide à base carrée conduisant aux deux états excités quasi dégénérés. A cause de cette géométrie, les excitations de plus basse énergie impliquent des fonctions d'onde ayant des valeurs de m_l différentes conduisant donc à des contributions positives à D_2 (Figure 5.16).²⁹ L'axe de difficile aimantation est suivant l'axe de la distorsion

correspondant à la liaison Ni₂-nitrato inter-dimère et donc perpendiculaire à l'axe de facile aimantation de Ni_I.

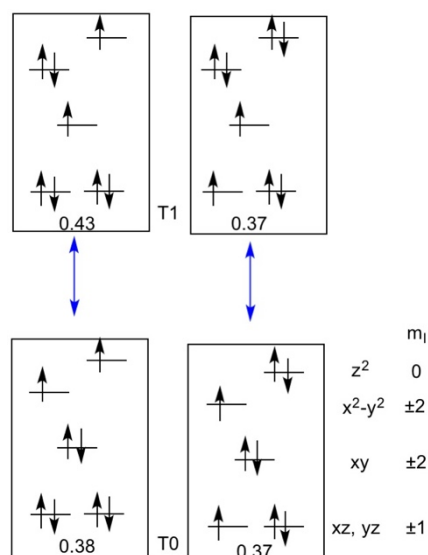


Figure 5.15 : Composition des fonctions d'onde de l'état fondamental T_0 et du premier état excité T_1 de Ni_I et excitations correspondantes.

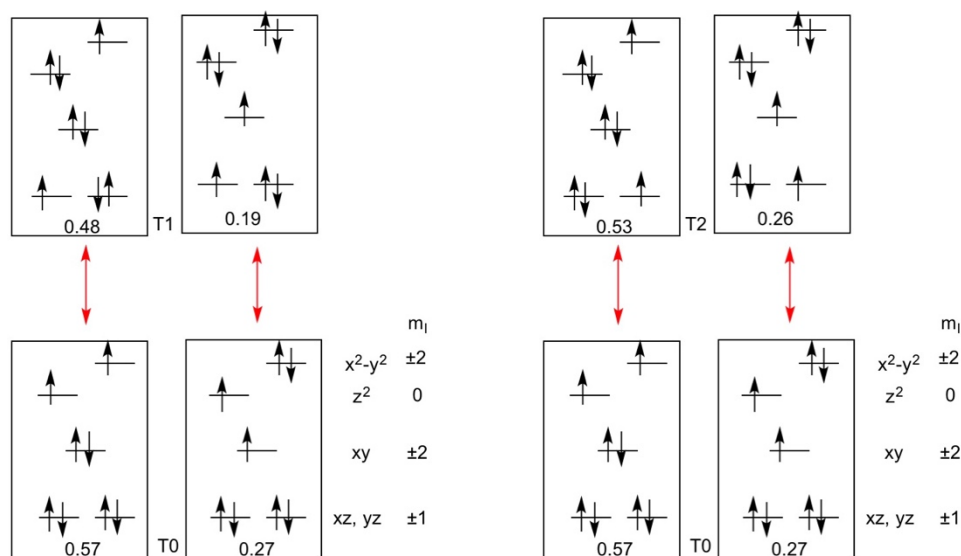


Figure 5.16 : Composition des fonctions d'onde de l'état fondamental T_0 et des premiers états excités T_1 et T_2 de Ni_2 et excitations correspondantes.

V.4 Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés magnétiques de deux complexes binucléaires (de Co^{II} et Ni^{II}) ainsi qu'un celles d'un complexe tétranucléaire de Ni^{II} ont été étudiées. Les propriétés

magnétiques ont été calculées en deux étapes : l'interaction d'échange entre les centres magnétiques a été étudiée par DFT, tandis que les anisotropies locales ont été obtenues par des calculs de type CASSCF/CASPT2/SO-RASSI présentés dans les chapitres précédents.

La viabilité des calculs *ab initio* pour l'étude de l'anisotropie locale est encore démontrée, avec pour tous les complexes un très bon accord entre expérience et théorie. La dépendance importante du couplage spin-orbite avec les différences d'énergies entre états électroniques peut néanmoins conduire à des variations quantitatives des paramètres calculés en fonction de la méthode de calcul. Heureusement, ces légères différences ne modifient pas qualitativement les résultats, les analyses et rationalisations proposées dans cette thèse. Pour les complexes de Ni^{II} présentés ici, les énergies électroniques calculées au niveau CASPT2 conduisent à un meilleur accord entre les propriétés magnétiques calculées et expérimentales. Pour les complexes de Co^{II} présentés dans le chapitre précédent, le calcul CASPT2 semble sous-estimer la différence d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excité conduisant à une surestimation systématique de $|D|$ par rapport aux valeurs expérimentales.

Les calculs DFT reproduisent quantitativement les paramètres de l'interaction d'échange, ce qui est surprenant au vu des très faibles différences d'énergies impliquées dans tous ces complexes. L'observation des orbitales magnétiques calculées permet de rationaliser les interactions d'échanges dans ces dimères. Pour tous ces complexes, la faible interaction d'échange s'explique principalement par la grande distance entre les centres métalliques. Les calculs DFT permettent d'analyser les orbitales magnétiques pour rationaliser davantage l'intensité de l'interaction d'échange. Pour le complexe $[\text{Co}_2(\text{cage})\text{N}_3]^{3+}$ très symétrique, les orbitales sont simples et en accord avec ce que l'on attend à partir d'un simple diagramme d'orbitales moléculaires.

Les composés présentés dans ce chapitre montrent qu'il est possible de synthétiser des complexes binucléaires possédant une interaction d'échange très faible ($< \text{à environ } 10 \text{ cm}^{-1}$), qui pourraient potentiellement servir de base pour le développement de bits quantiques utilisant le principe de la résonance paramagnétique électronique. La conception rationnelle de molécules ayant les propriétés magnétiques voulues reste néanmoins un exercice extrêmement ardu. En effet, les propriétés magnétiques des complexes reposent sur des différences d'énergies très faibles (de l'ordre du cm^{-1}) et de toutes petites déformations structurales ou modifications dans la structure électronique peuvent avoir un effet très important sur les interactions d'échanges ou du couplage spin-orbite gouvernant le spectre de très basse énergie. Certains

effets sont facilement prédictibles, par exemple que le Ni^{II} subisse une distorsion Jahn-Teller dans une symétrie C_{3v} ou encore la nature de l'interaction d'échange dans des complexes de haute symétrie comme le complexe $[\text{Co}_2(\text{cage})\text{N}_3]^{3+}$ avec un simple diagramme d'énergie des orbitales moléculaires. Malheureusement, de nombreux paramètres restent difficiles à estimer simplement et le recours à la modélisation est souvent inévitable pour obtenir une compréhension correcte de ces systèmes.

V.5 Références

- (1) Leuenberger, M. N.; Loss, D. *Nature* **2001**, *410*, 789.
- (2) Shor, P. W. *An S Fdn Co* **1994**, 124.
- (3) Grover, L. K. *Physical Review Letters* **1997**, *79*, 4709.
- (4) Grover, L. K. *Physical Review Letters* **1997**, *79*, 325.
- (5) Burkard, G.; Loss, D.; DiVincenzo, D. P. *Physical Review B* **1999**, *59*, 2070.
- (6) Lehmann, J.; Gaita-Arino, A.; Coronado, E.; Loss, D. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 312.
- (7) Lehmann, J.; Gaita-Arino, A.; Coronado, E.; Loss, D. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 1672.
- (8) Aromi, G.; Aguila, D.; Gamez, P.; Luis, F.; Roubeau, O. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 537.
- (9) Thiele, S.; Balestro, F.; Ballou, R.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W. *Science* **2014**, *344*, 1135.
- (10) Godfrin, C.; Ferhat, A.; Ballou, R.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W.; Balestro, F. *Physical Review Letters* **2017**, *119*, 187702.
- (11) DiVincenzo, D. P. *Physical Review A* **1995**, *51*, 1015.
- (12) Monroe, C.; Meekhof, D. M.; King, B. E.; Itano, W. M.; Wineland, D. J. *Physical Review Letters* **1995**, *75*, 4714.
- (13) Ferrando-Soria, J.; Magee, Samantha A.; Chiesa, A.; Carretta, S.; Santini, P.; Vitorica-Yrezabal, Iñigo J.; Tuna, F.; Whitehead, George F. S.; Sproules, S.; Lancaster, Kyle M.; Barra, A.-L.; Timco, Grigore A.; McInnes, Eric J. L.; Winpenny, Richard E. P. *Chem* **2016**, *1*, 727.
- (14) Candini, A.; Lorusso, G.; Troiani, F.; Ghirri, A.; Carretta, S.; Santini, P.; Amoretti, G.; Muryn, C.; Tuna, F.; Timco, G.; McInnes, E. J. L.; Winpenny, R. E. P.; Wernsdorfer, W.; Affronte, M. *Physical Review Letters* **2010**, *104*, 037203.
- (15) Santini, P.; Carretta, S.; Troiani, F.; Amoretti, G. *Physical Review Letters* **2011**, *107*, 230502.
- (16) Caballero-Jimenez, J.; Habib, F.; Ramirez-Rosales, D.; Grande-Aztatzi, R.; Merino, G.; Korobkov, I.; Singh, M. K.; Rajaraman, G.; Reyes-Ortega, Y.; Murugesu, M. *Dalton T* **2015**, *44*, 8649.
- (17) Drew, M. G. B.; Hunter, J.; Marrs, D. J.; Nelson, J.; Harding, C. J. *Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1992**, 3235.
- (18) El-Khatib, F.; Cahier, B.; Shao, F.; López-Jordà, M.; Guillot, R.; Rivière, E.; Hafez, H.; Saad, Z.; Girerd, J.-J.; Guihéry, N.; Mallah, T. *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 4601.
- (19) Kohn, W.; Sham, L. J. *Physical Review* **1965**, *140*, A1133.
- (20) Noodleman, L. *J Chem Phys* **1981**, *74*, 5737.
- (21) Neese, F. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 526.
- (22) Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 10757.
- (23) Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 6615.
- (24) Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 5829.

- (25) Phillips, J. J.; Peralta, J. E. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2012**, 8, 3147.
- (26) El-Khatib, F.; Cahier, B.; Lopez-Jorda, M.; Guillot, R.; Riviere, E.; Hafez, H.; Saad, Z.; Girerd, J. J.; Guihery, N.; Mallah, T. *Inorganic Chemistry* **2017**, 56, 10655.
- (27) El-Khatib, F.; Cahier, B.; López-Jordà, M.; Guillot, R.; Rivière, E.; Hafez, H.; Saad, Z.; Guihéry, N.; Mallah, T. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, 2018, 469.
- (28) Charron, G.; Malkin, E.; Rogez, G.; Batchelor, L. J.; Mazerat, S.; Guillot, R.; Guihéry, N.; Barra, A.-L.; Mallah, T.; Bolvin, H. *Chemistry – A European Journal* **2016**, 22, 16850.
- (29) Cahier, B.; Perfetti, M.; Zakhia, G.; Naoufal, D.; El-Khatib, F.; Guillot, R.; Rivière, E.; Sessoli, R.; Barra, A.-L.; Guihéry, N.; Mallah, T. *Chemistry – A European Journal* **2017**, 23, 3648.

Conclusion Générale

VI Conclusion générale

Mon travail de thèse s'est concentré sur l'étude théorique de l'anisotropie magnétique de complexes mononucléaires et binucléaires de métaux de transition, particulièrement de Co(II) et Ni(II). Parmi les molécules présentant des propriétés magnétiques remarquables, ces composés sont les plus simples et peuvent être des candidats potentiels pour des applications comme bits quantiques. Leur taille relativement modeste permet l'utilisation de méthodes *ab initio* très précises reproduisant les résultats expérimentaux. Un enjeu important pour ces complexes est de pouvoir établir des relations générales et si possible simples entre leurs structures et leurs propriétés magnétiques. Une première approche a consisté à synthétiser et caractériser un grand nombre de complexes de métaux de transition pour en extraire des règles empiriques. L'approche présentée dans cette thèse est différente : elle consiste à comprendre finement les différentes interactions physiques régissant les propriétés magnétiques de ces complexes pour concevoir rationnellement les molécules ayant les propriétés souhaitées. A cette fin, les calculs *ab initio* sont un outil puissant de rationalisation et de prédiction des propriétés magnétiques des complexes de métaux de transition.

La partie 2 de ce manuscrit présente les théories et les méthodes utilisées grâce aux deux complexes $[\text{Ni}(\text{TMC})\text{N}_3]^+$ et $[\text{Co}(\text{TMC})\text{N}_3]^+$ où le TMC est un ligand tétradente macrocyclique. L'étude de ces deux complexes permet d'illustrer les techniques de calculs utilisées et les différentes approximations effectuées. La théorie des hamiltoniens effectifs a permis d'extraire les paramètres de l'hamiltonien de spin qui peuvent être comparés à ceux obtenus par l'ajustement des données de la spectroscopie RPE et magnétiques et d'obtenir l'orientation du tenseur d'anisotropie qui est comparée aux mesures de magnétométrie torque. Pour ces deux complexes, les résultats expérimentaux et théoriques sont en très bon accord, malgré une légère surestimation des paramètres de l'anisotropie axiale de ces complexes par le calcul. Ces deux complexes permettent de mettre en évidence le rôle de l'effet conjugué de la configuration électronique du métal et de la structure géométrique imposée par le ligand macrocyclique sur la nature de l'anisotropie magnétique et particulièrement l'orientation du tenseur de l'anisotropie.

Dans la partie 3, j'ai étudié l'influence de la symétrie moléculaire sur la levée de dégénérescence en champ nul (ZFS) de complexes de Co(II). Le principal résultat est l'existence d'un ensemble de règle de sélection qui permet de déterminer l'existence, la nature et l'intensité du couplage spin-orbite entre deux états électroniques. Pour des complexes de

haute (pseudo-)symétrie, ces règles permettent de réduire drastiquement le nombre d'états électroniques excités à prendre en compte. La rationalisation des propriétés magnétiques d'un complexe se résume donc à l'analyse d'un nombre très restreint de fonctions d'ondes. Il devient alors possible d'identifier les paramètres électroniques et structuraux importants pour expliquer l'intensité du ZFS et de proposer des solutions simples aux chimistes permettant de prédire les propriétés magnétiques d'un complexe à partir de considérations relativement simples. Dans certains cas, il est possible d'expliquer intuitivement les propriétés magnétiques de certains complexes à l'aide d'un raisonnement uniquement basé sur les orbitales moléculaires comme par exemple pour les complexes de Ni(II) tétragonaux. Malheureusement, pour les complexes de Co(II) de symétrie trigonale étudiés dans cette thèse, les calculs *ab initio* sont indispensables pour comprendre leurs structures électroniques et leurs propriétés magnétiques. Il devient alors primordial de faire le lien entre les méthodes de calculs *ab initio* et des modèles plus simples afin de faciliter le dialogue entre théoriciens et expérimentateurs.

La partie 4 concerne l'étude d'effets plus fins comme l'influence de la nature chimique des ligands, l'effet de la seconde sphère de coordination ou encore le comportement d'une molécule aimant soumis à un champ électrique. L'étude des complexes de symétrie (pseudo)trigonale $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{X}]^+$ et $[\text{Co}(\text{NS}_3)\text{X}]^+$ avec X représentant différents ligands axiaux permet de mettre en évidence le rôle important de la nature des ligands et de leur influence sur les propriétés magnétiques. Les effets de la seconde sphère de coordination sont plus difficiles à prendre en compte explicitement car la taille des systèmes étudiés augmente très rapidement. L'étude du complexe $[\text{Co}(\text{cage})\text{N}_3]^{4+}$ montre que des charges positives (dans ce cas des fonctions ammonium) éloignées du cobalt peuvent avoir un impact non négligeable sur l'anisotropie magnétique. Dans le cas de ce complexe, cet effet est particulièrement important à cause de la grande polarisabilité du ligand azoture. Enfin, le calcul des propriétés magnétiques du complexe $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}]^+$ soumis à un champ électrique homogène montre qu'il est possible de contrôler le magnétisme par un champ électrique. Ces calculs représentent une première étape nécessaire pour quantifier l'effet du champ électrique en vue d'éventuelles applications et ils montrent que des champs relativement faibles (à l'échelle moléculaire) permettent un contrôle des paramètres d'anisotropie.

Deux composés binucléaires et un composé tétranucléaire sont étudiés dans la partie 5. Les ions métalliques (Co(II) ou Ni(II)) dans ces complexes sont pontés par des ligands azoture, imidazolato ou nitrato, conduisant à des interactions antiferromagnétiques faibles entre les centres magnétiques. Les anisotropies locales des ions métalliques ont été calculées au niveau

CASPT2/SO-SI et l'interaction d'échange a été estimée par des calculs BS-DFT. L'ensemble de ces calculs permet de reproduire relativement bien les paramètres des hamiltoniens de spin utilisés pour ajuster les données expérimentales. Bien qu'un traitement conjoint de la corrélation électronique à un niveau suffisant (DDCI) pour reproduire l'échange et du couplage spin-orbite soit préférable, ces calculs apportent des informations intéressantes sur les propriétés magnétiques de ces systèmes. Il est important de noter que le complexe binucléaire de Ni(II) avec le ligand pontant imidazolato possède toutes les caractéristiques d'un système à deux bits quantiques en interaction. La détermination exacte de son spectre de niveaux d'énergie par diffusion inélastique de neutrons est en cours.

La compréhension et la prédiction des propriétés magnétiques des molécules nécessitent, en partie, le contrôle de leur anisotropie (ZFS), mais également la compréhension des phénomènes de relaxation et de dynamique du spin au sein de ces complexes. Ce dernier point n'a pas été abordé et représente un enjeu important dans le domaine du magnétisme moléculaire. L'évolution temporelle de systèmes moléculaires aussi complexes n'est pas évidente car il faut prendre en compte de nombreux paramètres (couplage avec les phonons et avec les spins électroniques ou nucléaires environnants). La modélisation de ces phénomènes permettrait de mieux comprendre les propriétés magnétiques des molécules aimants et ainsi d'augmenter la barrière de relaxation de l'aimantation mais également de mieux contrôler le phénomène de décohérence, principal frein à l'élaboration d'ordinateurs quantiques basés sur ces complexes. Un autre enjeu majeur est la modélisation de l'interaction de ces molécules assemblées sur des surfaces ou au sein de matrices afin de pouvoir envisager des applications.

Title : Theoretical approach to magnetic anisotropy in transition metal complexes : application to Ni(II) and Co(II) mono- and binuclear complexes.

Keywords : molecular magnetism, ab initio calculations, single molecule magnets

Abstract : Single molecule magnets are molecular complexes containing transition metal or lanthanides ions which are able to block their magnetization below a certain blocking temperature T_B . This blocking is caused by an energy barrier separating the two orientations of magnetization leading to two stable magnetization states. These two states can be controlled by an external magnetic field. Therefore, it is theoretically possible to use these molecules as bits which are able to store “classical” information. However, due to the quantum nature of these molecules, the relaxation of magnetization can exist even at low temperatures. This phenomenon is called the quantum tunneling effect and prevents the bistable (classical) behavior of the magnetic properties, as well as their use as classical bits for data storage.

Yet, the quantum tunneling of the magnetization also leads to a particular situation at a low temperature where two levels are separated by an energy related to the non-axial character (rhombic) of the magnetization (when the spin is an integer). Such two-levels system could be used as a quantum bit (qbit) which is the basic unit for quantum information processing. Thus, the design of classical or quantum bits require a precise understanding of magnetic properties and their origin at a microscopic level.

The Ph.D work was devoted to the theoretical study of the magnetic anisotropy in mononuclear and binuclear Ni(II) ($S=1$) and Co(II) ($S=3/2$) complexes. Ab initio calculations

based on the wave function theory were carried out and the spin Hamiltonian parameters were extracted. Model complexes were used to investigate the structural and electronic parameters causing magnetic anisotropy. Calculations were, also, performed on complexes synthesized in the laboratory.

Comparison between real and model complexes allowed rationalizing the magnetic properties and imagining new synthesis strategies leading to the desired magnetic properties. Binuclear complexes that can be considered as double q-bits and used to build quantum logic gates were also investigated. The calculations were performed by fragmenting the binuclear complexes into two mononuclear units in order to study the local anisotropy of each metal ion. The exchange interaction was investigated using Density Functional theory (DFT). In order to study the influence of an external perturbation on magnetic properties, the magnetic properties of a mononuclear Co(II) complex under an external electric field applied parallel or perpendicular to the axis of easy magnetization were calculated. The application of an electric field can lead to important modifications of magnetic properties. Thereby, offering the possibility to the manipulation of these molecules by external electric fields.

Titre : Etude théorique de l'anisotropie magnétique dans des complexes de métaux de transition : application à des complexes mono- et binucléaires de Ni(II) et Co(II)

Mots clés : Magnétisme moléculaire, calculs *ab initio*, molécules aimants

Résumé : Les molécules-aimants sont des complexes moléculaires contenant des ions des métaux de transition ou des lanthanides capables de présenter le phénomène de blocage de l'aimantation en dessous d'une température de blocage T_B . Ce blocage est dû à la présence d'une barrière d'énergie de réorientation de leur aimantation à cause de la présence d'une anisotropie magnétique uniaxiale qui conduit à la présence deux états stables de l'aimantation. Ces deux états stables sont adressables avec un champ magnétique extérieur. Il est donc, théoriquement, envisageable d'utiliser ces molécules comme unités de base pour le stockage « classique » de l'information. Néanmoins, à cause de la nature quantique des molécules, une relaxation entre les deux états de l'aimantation a lieu à basse température par effet tunnel à travers la barrière d'énergie. Cet effet tunnel a plusieurs causes dont une correspondant à une légère déviation de l'anisotropie magnétique de la situation strictement axiale. Cet effet annule le caractère bistable (classique) des molécules les rendant inutilisables comme bits classiques pour le stockage de l'information. Mais, la présence de l'effet tunnel conduit à une situation particulière à basse température où deux niveaux sont présents séparés par une énergie liée au caractère non axiale (rhombique) de l'aimantation (cas où le spin est entier). Un système à deux niveaux est appelé bit quantique (qubit) et constitue l'unité de base pour la construction d'ordinateurs quantiques si plusieurs conditions sont réunies.

Ainsi, pour concevoir des bits classiques ou quantiques, il est indispensable comprendre au niveau microscopique la nature de l'anisotropie magnétique et les facteurs qui l'influencent.

Ce travail de thèse est consacré à l'étude théorique de la nature de l'anisotropie magnétique dans des complexes

mononucléaires et binucléaires de Ni(II) ($S = 1$) et de Co(II) ($S = 3/2$). Des calculs de type *ab initio*, basés sur la théorie de la fonction d'onde, qui permettent d'extraire les paramètres de l'hamiltonien de spin de l'anisotropie magnétique ont été effectués. Des calculs sur des objets modèles et molécules réelles qui permettent de séparer l'effet des différents paramètres structuraux et électroniques des ligands sur la nature et l'amplitude de l'anisotropie magnétique ont aussi été réalisés. La comparaison entre les calculs sur des complexes modèles et sur des complexes réels permet de rationaliser les propriétés magnétiques des complexes réels et surtout de proposer des stratégies pour la synthèse de nouveaux complexes avec les propriétés souhaitées. L'étude de complexes binucléaires qui peuvent être considérés comme la première étape pour la conception de porte logique quantique a été réalisée. Les calculs sur les complexes binucléaires sont réalisés en fragmentant les molécules en deux espèces mononucléaires. Pour les complexes binucléaires de Ni(II) et Co(II), des calculs de type Density Functional Theory (DFT) pour évaluer l'amplitude et la nature de l'interaction d'échange ont été menés. Pour étudier l'influence d'une perturbation extérieure sur les propriétés magnétiques, l'influence d'un champ électrique placé parallèle et perpendiculaire à l'axe de facile aimantation d'un complexe de Ni(II) a été étudiée. Le champ électrique peut influencer les propriétés d'anisotropie de manière importante ouvrant la possibilité à la manipulation des molécules par cette perturbation.