Approches modélisatrices des propriétés magnétiques, spectroscopiques et de commutation de complexes moléculaires

Lara Kabalan

▶ **To cite this version:**

Lara Kabalan. Approches modélisatrices des propriétés magnétiques, spectroscopiques et de commutation de complexes moléculaires. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2010. Français. NNT : . tel-00467811

HAL Id: tel-00467811

https://theses.hal.science/tel-00467811

Submitted on 29 Mar 2010

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.

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'ordre : 4002

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Lara KABALAN**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-chimie de la matière condensée

Approches modélisatrices des propriétés magnétiques, spectroscopiques et de commutation de complexes moléculaires.

Soutenue le : 1 mars 2010

Devant la commission d'examen formée de :

M. N. OUAINI	Professeur	Université Saint Esprit de Kaslik	Rapporteurs
M. V. EYERT	Professeur	Université d'Augsburg	
M. C. DELMAS	Directeur de Recherche	ICMCB-CNRS	Examinateurs
M. S. MATAR	Directeur de Recherche	ICMCB-CNRS	
Mme. I. BARAILLE	Professeur	Université de Pau et des Pays de l'Adour	
M. D. CHASSEAU	Professeur	Université Bordeaux 1	
M. A. MARBEUF	Chargé de Recherche	CPMOH-CNRS	Invité

REMERCIEMENTS

La réussite d'un doctorat doit beaucoup à l'environnement scientifique et humain dans lequel il se déroule. Je souhaiterais ici remercier, sincèrement, toutes celles et tous ceux qui ont participé au bon déroulement de cette thèse.

Je remercie M. Claude Delmas de m'avoir accueillie au sein de l'Institut de Chimie de la Matière condensée de Bordeaux.

J'exprime ma reconnaissance au Professeur Volker Eyert à l'Institut de Physique Théorique, Université d'Augsburg, et au Professeur Naïm Ouaïni de l'Université Saint-Esprit, qui ont bien voulu examiner ce travail en tant que rapporteurs. Mes remerciements vont également au Professeur Isabelle Baraille de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et pour m'avoir bien accueillie pour une semaine au laboratoire IPREM et pour m'avoir appris le code Crystal. Je remercie également le Professeur Daniel Chasseau de l'Université de Bordeaux 1 pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

J'adresse toute ma gratitude à Monsieur Samir Matar pour avoir dirigé ce travail. Grâce à lui, j'ai pu me familiariser avec les concepts des calculs théoriques : GAUSSIAN, VASP, ASW…Je ne saurais que trop le remercier pour la grande attention qu'il m'a accordée au cours de ce travail. Je souhaiterais également le remercier pour ses qualités humaines. Je souhaite exprimer mes meilleurs vœux pour lui et sa famille : Diana et Elias.

Je remercie Alain Marbeuf du Centre de Physique Moleculaire Optique et Hertzienne pour le travail que nous avons effectué, pour les différentes corrections et le temps consacré à ma thèse : je vous remercie non seulement pour la qualité de votre aide scientifique, mais aussi pour votre gentillesse et votre patience.

Je remercie également François Guillaume de l'Institut des Sciences Moléculaires ISM pour la réalisation des spectres Raman expérimentaux.

Mes grands remerciements vont aussi à Jean-François Létard pour l'apport qu'il a pu avoir au cours de cette thèse. Certes, je réalise le temps qu'il m'a consacré, son investissement personnel, ses encouragements, ses conseils pertinents et son soutien dans les épreuves. Merci pour ton dynamisme et de m'avoir appris le métier de chercheur. Je te dois une grande reconnaissance. Merci pour tout J.F.

Je remercie également Cédric Desplanches pour m'avoir appris à faire les calculs de J . Je le remercie pour sa disponibilité, son investissement personnel et ses précieux conseils. Je te remercie pour avoir être présent et surtout capable pas seulement de m'informer mais aussi de trouver des solutions. Tu m'as trop aidée et je suis reconnaissante.

J'exprime toute ma gratitude à Nathalie Daro pour m'avoir écoutée et essayer de me monter le moral. Je te remercie pour tes inquiétudes chaque fois que j'étais malade, pour m'avoir amenée plusieurs fois à l'aéroport, pour tout ce que t'as fait pour me trouver un logement. Je te remercie pour tout. Merci pour tous tes conseils et tes aides tous les moments et spécialement le jour de ma soutenance.

Je remercie Olivier Nguyen pour les discussions amusantes le long des pauses café. Je te remercie pour toutes tes aides et surtout celles informatiques.

Je remercie l'ensemble du groupe VI, Philippe Guionneau, Patrick Rosa, Corine Mathonière et Guillaume Chastanet pour toutes les discussions fructueuses et l'ambiance très conviviale tout au long de cette thèse. Je remercie également Cindy (merci pour le produit), Abdella, Céline (merci pour les discussions), Dalice pour ses aides, Tatiana (merci pour le tracé des structures), Saket, Sabine, Hongfeng, et Sabrina pour leur bonne humeur.

Je remercie également Elias Castel, Dominique Denux pour les conversations enrichissantes. Je remercie également Carole Malburet pour ses aides et ses maintes efforts d'assurer aux membres du jury les meilleures conditions de déplacement et d'accomodation. Je voudrais également remercier Stéphane Toulin pour toutes ses aides.

Je remercie mes oncles paternels Kabalan et Walid à Bordeaux. Merci beaucoup Walid.

Un très grand merci à Nadia pour tes aides. T'es pas une simple amie, t'es ma sœur. Je te remercie pour m'avoir écoutée et comprise. Je te remercie pour tout ce qu'as t'as fait pour moi.

Finalement, mes remerciements les plus affectueux appartiennent à ma famille. A mon père qui a toujours cru en moi et m'a soutenu, tout au long de ma vie, à ma mère qui m'a encouragée à faire une thèse, merci pour tes conseils. A ma soeur Rana (la courageuse), Racha, Rim, Bilal et mon petit neveu Adam (tu es mon trésor), merci à vous tous. Vous êtes ma famille adorable. C'est sûr j'ai de la chance d'avoir une si belle famille. Et plus encore sans vous, cela aurait été beaucoup, beaucoup plus difficile….

A mon chéri, tu es mon premier soutien. Avec toi, la vie ne pourra qu'être belle !

« Soyons reconnaissants aux personnes qui nous donnent du bonheur ; elles sont les charmants jardiniers par qui nos âmes sont fleuries» . **Marcel Proust**

Dans ta grande générosité, tu m'as apporté le confort et tout ce dont j'avais besoin,

Tu m'as enseigné le respect d'autrui et les vraies valeurs de la vie

Merci Papa d'avoir toujours été là !

Merci pour ce que tu es, la meilleure des mères, merci de toujours savoir écouter,

Merci pour ton amour, ton affection,

Et tout ce que tu as su me donner**.**

Merci Maman !

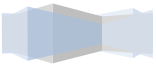


Table des matières

Introduction générale 13

Partie I : Chimie théorique : Concepts et méthodes 19

I.1. Méthodes ab initio 21

I.1.1. Approximation Born Oppenheimer 22

I.1.2. Approximation Hartree-Fock 22

I.1.3. Approximation Post-Hartree-Fock 26

I.2. Théorie de la Fonctionnelle de Densité 27

I.2.1. Densité électronique 27

I.2.2. Théorèmes de Honenberg-Kohn 28

A. Premier théorème de Honenberg-Kohn 28

B. deuxième théorème de Honenberg-Kohn 29

I.2.3. Théorèmes de Kohn-Sham 29

I.2.4. Trou d'échange et de corrélation … 30

I.2.5. Approximation en DFT … 31

I.2.5.1. Approximation locale de la densité LDA 31

I.2.5.2. Introduction du terme de spin 32

I.2.5.3. Introduction d'un gradient à l'approximation locale GGA 32

I.2.5.4. Fonctions hybrides pour le calcul moléculaire 34

I.2.5.4.1. Bases utilisées pour le calcul moléculaire 35

I.2.5.5. Cas du calcul tout solide 37

I.2.5.5.1. Méthode ASW 38

I.2.5.5.1.1. Approximation ASA 39

I.2.5.5.1. Méthode de calcul de pseudo-potentiels 39

I.2.5.5.1.1. Théorème de Bloch et ondes planes 40

I.2.5.5.1.2. Pseudo-potentiels ultra-doux dans le code VASP 41

I.3. Dynamique moléculaire 41

I.3.1. Potentiels intramoléculaires semi-empiriques 41
I.3.1.1. Liaisons chimiques 41
I.3.1.2. Angles de liaisons 42
I.3.1.4. Angles de torsion 43
I.3.1.5. Couplages 44
I.3.2. Potentiels intramoléculaires semi-empirique 44
I.3.2.1. Energie électrostatique 44
I.3.3. Dynamique moléculaire : principe et méthodes 45
I.3.3.1. Principe 45
I.3.3.2. Méthodes 45
I.3.3.2.1. Algorithme d'intégration 46
I.3.3.2.2. Thermostat et barostat 46
I.3.2.2.3. Conditions périodiques et troncature des interactions 47
I.3.2.2.4. Calculs des fréquences de vibration 47
I.4. Conclusion 49

Partie II : Magnétisme moléculaire 52
II.1 : Magnétisme moléculaire, équations et définitions 53
II.1.1. Equations de base du magnétisme 53
II.1.2. Quelques définitions 55
1. Le diamagnétisme 55
2. Le paramagnétisme 56
3. Le ferromagnétisme 56
4. L'antiferromagnétisme 56
5. Le ferrimagnétisme 57

II.2 : Etat de l'art, but et détails des calculs 58
II.2.1. Importance des calculs théoriques 58
II.2.2. Travaux théoriques récents 58
II.2.3. But du travail 59
II.2.2. Détails des calculs 60

II.3 : Analogues du Bleu de Prusse ……63

II.3.1. Analogues du Bleu de Prusse : Caractéristiques et propriétés.....63

II.3.1.1. Présentation générale 63

II.3.1.2. Propriétés 64

II.3.2. Résultats et discussion 67

II.3.2.1. Cas de la molécule isolée 67

II.3.2.1.1. Calcul de J 67

II.3.2.1.2. Spectres IR et Raman 70

II.3.2.2. Calculs tout-solide des analogues du Bleu de Prusse 72

II.3.2.2.1. Calculs non-magnétiques pour le complexe KV[Cr(CN)$_6$] 72

II.3.2.2.1.1. Discussion des densités d'états partielles 72

II.3.2.2.1.2. Analyse de n_{E_F} dans la théorie du champ moyen de Stoner 72

II.3.2.2.1.3. Analyse de la liaison chimique suivant le critère ECOV 73

II.3.2.2.2. Calculs tenant compte de la polarisation de spin KV[Cr(CN)$_6$] 74

II.3.2.2.2.1. Discussion des densités d'états pour un calcul ferromagnétique..... 76

II.3.2.2.2.2. Discussion des densités d'états pour un calcul antiferromagnétique ... 77

II.3.2.2.3. Calculs tout-solide pour le complexe KNi[Cr(CN)$_6$] 80

II.3.2.2.3.1. Discussion des PDOS, théorie de Stoner pour un calcul NM..... 80

II.3.2.2.3.2.Calculs tenant compte de la polarisation de spin pour KNi[Cr(CN)$_6$] 80

II.3.2.2.4. Evaluation de J à partir du calcul tout solide 83

II.4 : Cas du complexe [Fe(pz)$_2$]$_x$ ……84

II.4.1. Propriétés physiques 84

II.4.2. Résultats et discussions 86

II.4.2.1. Cas de la molécule isolée 86

II.4.2.1.1. Calcul de J 86

II.4.2.1.2. Spectres IR et Raman 86

II.4.2.2. Résultats des calculs tout solide 88

II.4.2.2.1. Calculs non-magnétiques 88

II.4.2.2.1.1. Discussion des densités d'états partielles 90

II.4.2.2.1.2. Analyse de n_{E_F} dans la théorie du champ moyen de Stoner 90
II.4.2.2.1.3. Analyse qualitative de la liaison chimique 90
II.4.2.2.1.4. Analyse de la liaison chimique la fonction ELF 92
II.4.2.2.2. Calculs magnétiques tenant compte de la polarisation de spin 93
II.4.2.2.2.1. Analyse des densités d'états pour un calcul ferromagnétique 93
II.4.2.2.2.2. Analyse des densités d'états pour un calcul antiferromagnétique..... 94

II.4.3. Relations entre formes et densités de spin pour les complexes tétracoordinés 95

II.5. Conclusions.....98

Partie III : Etudes théoriques des complexes à transition de spin 103
III.1. : Introduction sur la transition de spin 104
III.1.1. Théorie du champ de ligand..... .104
III.1.2. Effets des modifications structurales..... 105
III.1.3. Conditions requises pour une transition de spin 106
III.1.4. Thermodynamique de la transition de spin 107
III.1.5. Différents types de transition de spin..... 109
III.1.5.1. Transition de spin thermique 109
III.1.5.2. Transition de spin induite par la pression..... 110
III.1.5.3. Transition de spin induite par la lumière 110
III.1.5.3.1. L'effet LIESST..... 110
III.1.5.3.2. L'effet LD-LIDSC 112
III.1.5.3.4. Transition de spin induite par un champ magnétique 112
III.1.6. Influence de la coopérativité sur les different types de transition de spin 113

III.2. Etat de l'art, but et détails des calculs 115
III.2.1. Travaux expérimentaux et théoriques récents ..... …115
III.2.2. Condition d'un calcul sur les complexes à transition de spin 121

III.3. Etudes du complexe $[Fe(btz)_2(NCS)_2]$ ..... .125
III.3.1. Synthèse et caractérisation magnétique 125
III.3.2. Optimisation de la géométrie 127
III.3.3. Spectres de vibration 128
III.3.4. Variation d'entropie et transition de spin 131
III.3.5. Conclusion 132

III.4. Etudes de la famille $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$ 133
III.4.1. Travaux expérimentaux sur cette série 133
III.4.2. Propriétés magnétiques et photomagnétiques 133
III.4.3. Optimisation de la géométrie 137
III.4.4. Aspects vibrationnels 140
III.4.5. Conclusion 149

III.5. Aspects tout solide, $T_{1/2}$ pour la famille $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$ 150
III.5.1. Influence de la base utilisée 150
III.5.2. Choix de la fonctionnelle 151
A. Cas du complexe $[Fe(PM\text{-}BIA)_2(NCS)_2]$ 152
A. Cas du complexe $[Fe(PM\text{-}AZA)_2(NCS)_2]$ 155
III.5.3. Conclusion 158

III.6. Dynamique moléculaire appliquée à la TS : cas du $[Fe(PM\text{-}BIA)_2(NCS)_2]$ 159
III.6.1. Obtention du champ de forces intramoléculaires 159
III.6.1.1. Paramétrisation de la surface d'énergie 159
III.6.1.2. Choix des autres composantes de champ de force 164
III.6.2. Obtention du champ de forces intermoléculaires 167
III.6.3. Modélisation des mailles cristallines 168
III.6.3. Conclusion..... 168

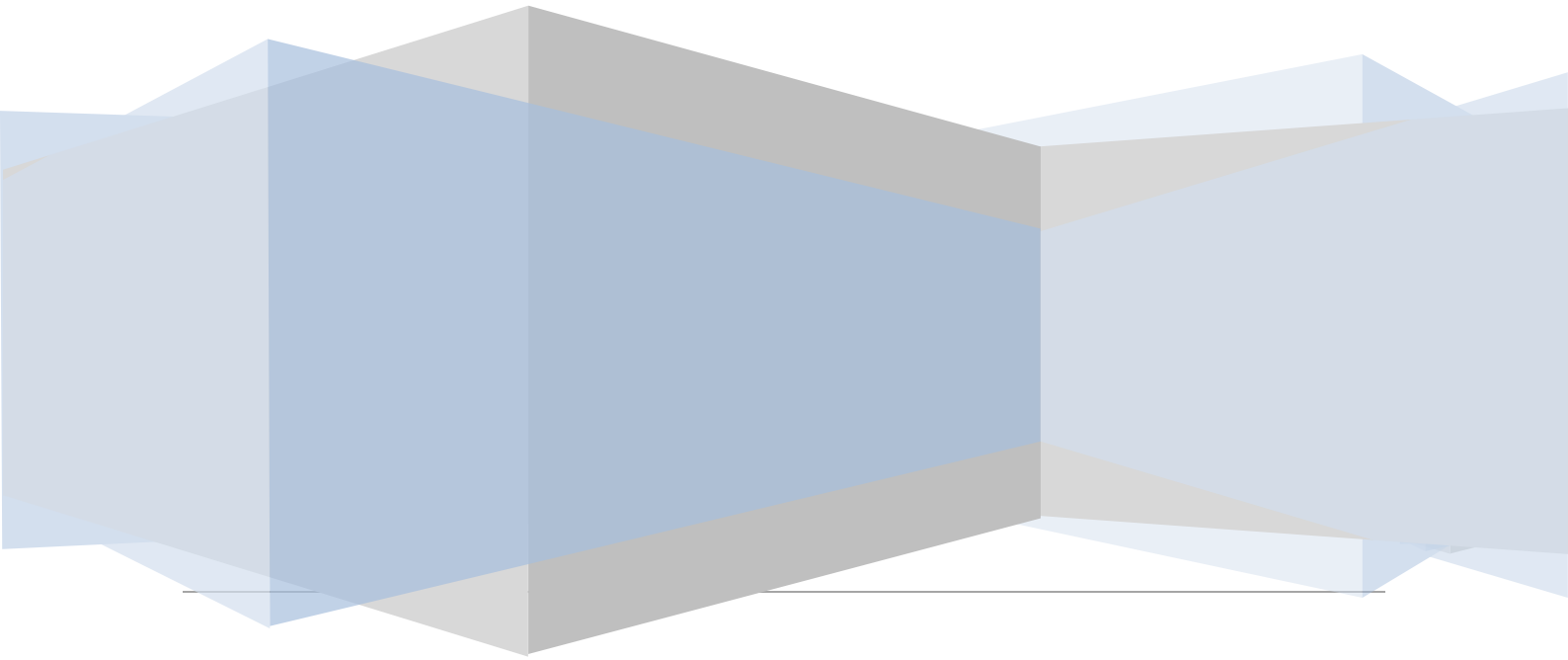
III.7. Spectroscopie Raman du complexe $[Fe(NH_2Trz)_3](N03)_2$ 176
III.7.1. Synthèses, caractéristiques et études spectroscopiques 176

III.7.2. Spectroscopie Raman : Principe et protocole 180
III.7.3. Suivi de la TS par spectroscopie Raman 181
III.7.4. Conclusion 186

III.8. Conclusion 187

Conclusion générale.....193

INTRODUCTION GENERALE



Les propriétés magnétiques de certains minerais métalliques étaient déjà connues et utilisées dans l'antiquité notamment dans la fabrication des boussoles. Ce n'est toutefois que bien plus tard que les phénomènes expliquant le magnétisme ont été compris. Avec l'évolution de la chimie, des molécules de plus en plus complexes sont maîtrisées. Différentes applications sont dès lors quotidiennes, du simple gadget aux appareils de très haute technologie. La branche qui nous intéresse plus particulièrement est le magnétisme moléculaire. Il permet la conception, la création et l'étude d'une nouvelle classe de matériaux magnétiques dont les propriétés peuvent être controlées. L'un des objectifs est de développer de nouveaux aimants de plus en plus complexes possédant une ou plusieurs propriétés intéressantes. La molécule pourrait ainsi présenter les caractéristiques d'un aimant à l'échelle nanométrique.

La miniaturisation des systèmes, tout en augmentant les capacités constitue un autre objectif majeur dans le développement actuel des technologies électroniques et informatique [1-5]. Mais cette dernière ne peut pas être absolue, elle a des limites vu les problèmes dus non seulement aux techniques de fabrication mais aussi à la physique modifiée quand les systèmes atteignent une taille trop faible [2]. Le but est de passer de l'approche actuelle dite « top-down », à la manière d'un artiste sculptant de la pierre, et basée sur la technologie de silicium, à l'approche « bottom-up » consistant à fabriquer des édifices à partir des particules possédant les mêmes propriétés [6].

Une avancée scientifique dans les voies de stockage de l'informatique pouvant résoudre ce problème est celle de l'électronique moléculaire. Le monde des matériaux moléculaires à transition de spin se présente comme un exemple de cette dernière [7-11].

Un pas de plus vers l'ordinateur moléculaire a été franchi avec l'organisation d'un matériau à transition de spin sous forme de plots nanométriques, en réalisant un réseau de plots de 30 nm de diamètre, espacés régulièrement de 200 nm. En appliquant une perturbation extérieure telle que la pression, le chauffage ou l'application d'un champ magnétique, ces plots passaient d'une couleur à l'autre d'une manière réversible. Ce changement d'état de spin est accompagné d'une modification importante du volume, de couleur et de réponse

magnétique. La bistabilité de ces nanostructures dans l'état haut spin (HS) et l'état bas spin (LS) permet d'envisager le stockage de l'information binaire. Un bit d'information serait ainsi stocké dans des structures de l'ordre de dizaines de nanomètres [12].

L'étude du magnétisme moléculaire et des complexes à transition de spin est de plus en plus avancée. Le but des chercheurs ne s'est pas limité à la synthèse des nouveaux complexes mais aussi à la compréhension des aspects fondamentaux [13,14].

De nombreuses études ont été menées depuis une quarantaine d'années sur les complexes à transition de spin, allant de la synthèse à la caractérisation (mesures magnétiques, mesures optiques, calorimétriques, Mössbauer, spectroscopies vibrationnelles Infra Rouge (IR) et Raman, mesures cristallographiques…). Une autre forme d'étude apparaît de plus en plus nécessaire : la modélisation. L'outil numérique est actuellement au cœur de très nombreuses études en science des matériaux à différentes échelles. Depuis les années 2000, le nombre d'études théoriques sur les complexes à transition de spin par exemple varie d'une façon croissante. Les études primaires cherchaient surtout à calibrer les méthodes et les bases théoriques pour les systèmes de grande taille. D'autres travaux théoriques ont été faits et qui donnent une information sur les aspects spectroscopiques, les énergies, les propriétés structurales, les propriétés thermodynamiques et certains paramètres physiques. L'originalité de notre travail de thèse réside dans l'utilisation de deux types de calculs, moléculaire et tout solide, qui se complètent. Si nous considérons de nouveau le phénomène de transition de spin décrit pour la première fois en 1931 avec Cambi et al. [1], après quatre vingts ans de recherches intensives il est toujours impossible de prédire si un matériau est susceptible de transiter ou pas. Le grand défi de la théorie serait alors de prédire ce que l'expérience est incapable de faire : pouvoir calculer la température de transition d'un complexe.

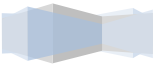
Ce manuscrit sera divisé en trois parties. Dans la première, nous fournirons l'ensemble des concepts théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode de calcul utilisée, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous y décrirons les différentes fonctionnelles et bases utilisées durant ces trois années de thèse. Les concepts de la dynamique moléculaire seront aussi présentés.

Dans la deuxième partie, nous présenterons une étude théorique sur le magnétisme moléculaire. Dans un premier temps, nous détaillerons les notions fondamentales sur le magnétisme moléculaire. Nous passerons ensuite à l'étude de deux analogues de bleu de Prusse : un complexe antiferromagnétique $KV[Cr(CN)_6]$ et un autre ferromagnétique $KNi[Cr(CN)_6]$; la constante de couplage sera étudiée entre les deux métaux de transition voisins, ainsi que le magnétisme et les liaisons chimiques, par le biais de deux études complémentaires, une première moléculaire (un fragment de la structure sera étudié) et une deuxième tout solide (tout le cristal sera étudié). La force de liaison sera calculée à partir des fréquences de vibration et comparée aux critères de liaisons chimiques ECOV (« Covalent bond energy criteria ») donnés par le calcul tout solide. Ce même principe sera aussi appliqué, par la suite, sur le complexe $[Fe(pz)_2]_x$ (avec pz = polybis(pyrazolato)) dans lequel Fe^{2+} est dans un environnement tétraèdrique, par conséquent à l'état HS.

La troisième partie sera consacrée à des études théoriques et expérimentales sur les complexes à transition de spin. Nous débuterons par quelques brefs rappels sur le phénomène de la transition de spin. Les conditions de calculs formeront la deuxième section. Une étude DFT consacrée au complexe $[Fe(btz)_2(NCS)_2]$ (avec btz = 2,2'-bis-4,5-dihydrothiazine) formera la deuxième section. Ce complexe ressemble bien au prototype des complexes à transition de spin, le $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ (phen = 1,10-phénantroline). Les spectres IR et Raman seront données. L'étude de la série $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$ est abordée dans la quatrième section, avec PM = cis-bis(thiocyanato)bis(N-(2'-pyridylmethylène) et L pouvant être: AZA = 4-azophenyl aniline, BIA = 4-aminophenyl, DMA = 2,6-dimethyl-aniline, MA = 2-methyl aniline, et A = aniline. Les résultats d'optimisation ainsi que les spectres IR et Raman calculés seront présentés et comparés à ceux de Hoefer [15]. Nous allons utiliser deux fonctionnelles pour cette série : la B3LYP et la B3LYP*. La cinquième section sera dédiée à l'évolution des aspects thermodynamiques ΔH^{DFT}, ΔS^{DFT}, $T_{1/2}^{DFT}$ sur la série $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$. L'effet des bases et des fonctionnelles sera aussi discuté. La dynamique moléculaire appliquée au complexe $[Fe(PM\text{-}BIA)_2(NCS)_2]$, effectué en collaboration avec Dr. Alain Marbeuf au CPMOH (Centre de Physique Moleculaire Optique et Hertzienne, Bordeaux), formera la sixième partie. Dernièrement, nous présenterons le suivi de la transition par spectrosopie Raman sur des polymères de coordination. Les spectres Raman expérimentaux ont été faits en collaboration avec l'équipe du Dr. François Guillaume à l'ISM (Institut de Sciences

Moléculaires, Bordeaux). Différentes analyses expérimentales seront données : la susceptibilité magnétique, la réflectivité… L'aspect théorique de la chaine polymérique viendra compléter cette étude.

Enfin nous clôturons par une conclusion générale en évoquant les principaux résultats obtenus et leur apport significatif sur ce vaste thème de recherche. Quelques perspectives de recherche sur la suite de ce travail seront données.



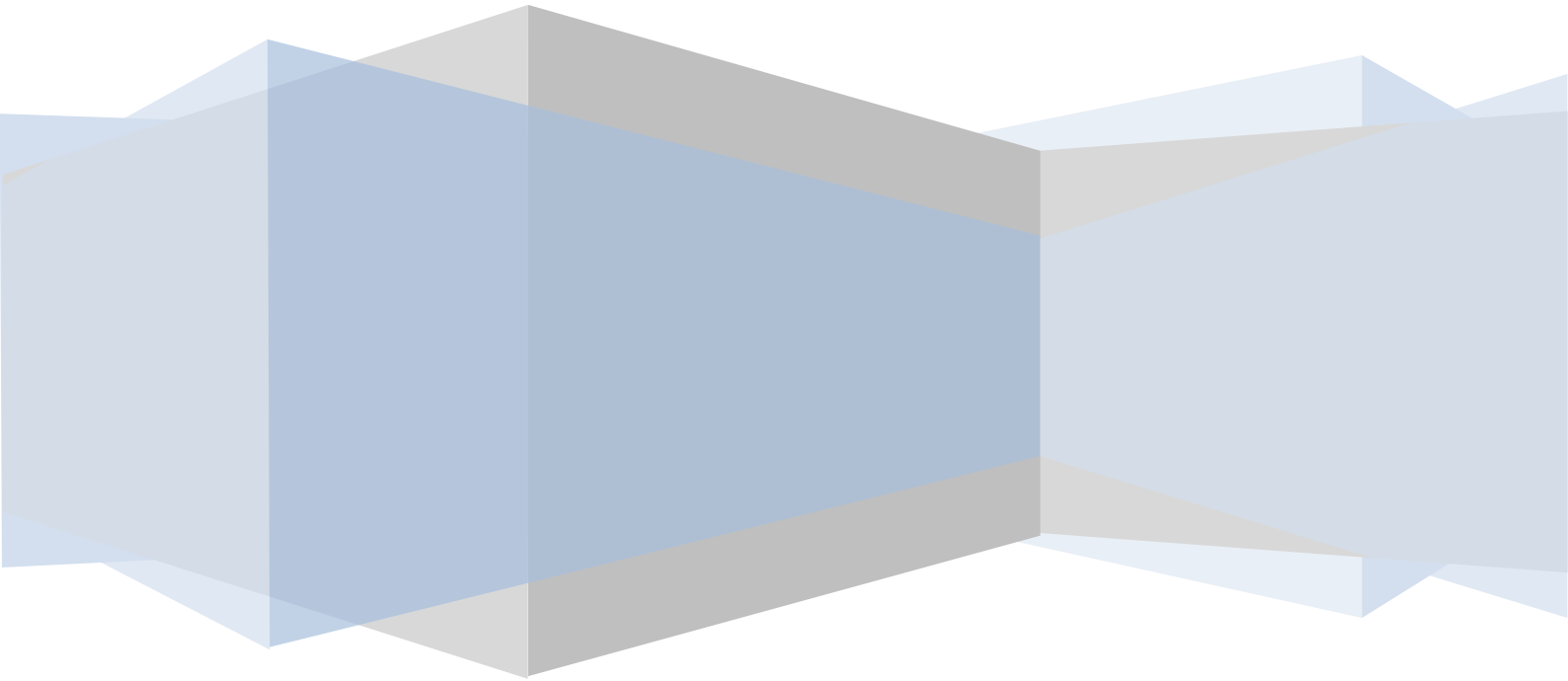
Références

1. L. Cambi, A. Gagnasso, *Atti. Accad Naz. Lincei*, **1931**, 13, 809.
2. G.E. Moore, *Electronics*; **1965**, 38, 114.
3. M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, *Accounts of Chemical Research.*, **1997**, 30, 393.
4. D. Bethell, D. J. Schiffrin, *Nature*, **1996**, 382, 581.
5. D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Science*, **2002**, 295, 2403.
6. V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 3348.
7. J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes. *Top. Curr. Chem;* **2004**, *235*, 221.
8. C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature*, **2000**, 408, 541.
9. O. Kahn; C. J. Martinez, *Science*, **1998**, 279, 44.
10. J. M. Tour, M. Kozaki, J. M. Seminario, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8486.
11. F. M. Raymo, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 401.
12. E. Dupart, B. Agricole, S. Ravaine, C. Mingotaud, O. Fichet, P. Delhaes, H. Ohnuki, G. Munger, R. M. Leblanc, *Thin Solid Films*, **1994**, 243, 575-580.
13. P. Gütlich, H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 233, 1.
14. O. Kahn, *Molecular Magnetism*; Wiley - VCH, **1993**.
15. A. Hoefer, Thèse, Université de Mayence, **2000.**

PARTIE I : CHIMIE THEORIQUE : CONCEPTS ET METHODES

« La connaissance de la densité électronique est tout ce dont nous avons besoin pour une détermination complète des propriétés moléculaires »

(E. Bright Wilson, 1965)



Avec le début du vingtième siècle, les lois de la mécanique classique mises en œuvre par Isaac Newton ne permettent plus de décrire le comportement de petites particules [1]**,** telles que les électrons, les noyaux… Afin de résoudre ce problème, la mécanique quantique est apparue permettant ainsi de calculer, et par suite de comprendre, les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. En fait, ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein du système et leur évaluation se fait à l'aide de méthodes et d'outils numériques. Ces dernières sont maintenant au cœur de très nombreuses études en chimie, physique, sciences des matériaux et même en biologie. Cet essor remarquable est sans aucun doute dû à la conjonction de deux faits : *i)* la mise au point de nouvelles théories et méthodologies permettant des simulations prédictives sur des systèmes réalistes, *ii)* l'essor formidable des moyens informatiques.

Les méthodes de calculs quantiques se basent sur divers formalismes mathématiques dans lesquels il s'agit d'appliquer l'équation de Schrödinger en prenant en compte toutes les interactions entre les particules constituant les systèmes étudiés. L'impossibilité d'atteindre les solutions de cette équation a incité les Chimistes et les Physiciens théoriciens (Kohn, Sham, Fermi, Born, Oppenheimer, Hartree…) à développer un ensemble de méthodes se basant sur des formalismes mathématiques afin d'obtenir les observables de la mécanique quantique : Tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation fiables.

I.1. Méthodes *Ab initio*

I.1.1. Généralités :

L'équation de Schrödinger décrit une particule par sa fonction d'onde $\Psi(\vec{r},t)$:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r},t) = -i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} \quad \text{(I.1)}$$

où $\hat{H}$ est l'opérateur hamiltonien du système défini par :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}(\vec{r},t). \quad \text{(I.2)}$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique, le deuxième au potentiel. Dans notre cas, nous utiliserons l'équation de Schrödinger indépendante du temps (stationnaire) qui, pour un système à N particules et M noyaux, s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{r}_1,\vec{r}_2,...,\vec{r}_N,\vec{R}_1,\vec{R}_2,...,\vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{r}_1,\vec{r}_2,...,\vec{r}_N,\vec{R}_1,\vec{R}_2,...,\vec{R}_M), \quad \text{(I.3)}$$

$\hat{H}$ étant l'opérateur hamiltonien pour le système formé de M noyaux et de N électrons. Les coordonnées $\vec{r}_i$ regroupent les variables d'espace et de spin de l'électron *i*, les coordonnées $\vec{R}j$ celles du noyau k. $\hat{H}$ peut se décomposer ainsi :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{M}\nabla_k^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{M}\frac{Z_k}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{M}\frac{1}{r_{ij}} + \sum_{k=1}^{M}\sum_{l>k}^{M}\frac{Z_kZ_l}{r_{kl}} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}. \quad \text{(I.4)}$$

Les deux premiers termes désignent respectivement l'énergie cinétique des électrons $\hat{T}_e$ et celle des noyaux $\hat{T}_n$. Les termes restant désignent les énergies potentielles et qui se répartissent en trois sommations : un premier attractif du à l'interaction électrostatique entre les noyaux et les électrons $\hat{V}_{ne}$, deux autres répulsifs résultant des interactions coulombiennes entre, l'un de type électron-électron $\hat{V}_{ee}$, l'autre attaché aux interactions noyau-noyau $\hat{V}_{nn}$ [2]. Devant l'impossibilité à trouver une solution exacte de l'équation (I.4) dans le cas des systèmes polyélectroniques à n corps, il est nécessaire d'utiliser des approches simplificatrices.

I.1.2. Approximation Born Oppenheimer

De nombreux calculs en physique de la matière sont basés sur cette approximation [3]. Partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide, une première approximation prend en compte une évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes [4]. La fonction d'onde électronique $\Psi_{el}(\vec{r},\vec{R})$ dépend alors explicitement des coordonnées $\vec{r}$ et paramétriquement des coordonnées $\vec{R}$. La fonction d'onde totale se réduira au produit d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire :

$$\Psi(\vec{r},\vec{R}) = \Psi_n(\vec{R})\Psi_e(\vec{r},\vec{R}). \tag{I.5}$$

L'hamiltonien de l'équation (1.4) peut donc se réduire à un hamiltonien électronique :

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n,$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{M}\frac{Z_k}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{M}\frac{1}{r_{ij}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}. \tag{I.6}$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger avec $\hat{H}_e$ sont des fonctions d'onde électroniques Ψ_e et des énergies électroniques E_e. Comme pour l'hamiltonien, l'énergie totale se répartira en deux, l'énergie électronique et l'énergie nucléaire.

L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables.

I. 1.3. Approximation Hartree-Fock (HF)

Cette approximation est très fréquemment utilisée, dans la mesure où elle est à la base de presque toutes les méthodes *ab initio*. Une solution exacte de l'équation (I.3) n'est possible que dans le cas de l'atome d'hydrogène, en raison de l'absence des termes de répulsion coulombienne multiples présents dans les sytèmes polyélectroniques. Afin de contourner cette difficulté, une première approximation, celle de Hartree, considère la fonction d'onde multiélectronique d'un système à N électrons comme étant le produit de fonctions à une particule (monoélectroniques), désignées par le terme « orbitale ». La fonction d'onde du système s'écrit sous la forme : $\Psi(x_1,x_2,...,x_N) = \Psi_1(x_1)\Psi_2(x_2)...\Psi_N(x_N)$ [5]. La fonction d'onde Ψ est appelée « produit de Hartree ». La répulsion coulombienne est considérée

comme un effet moyen. D'où le nom de cette approximation : principe du champ moyen. La méthode Hartree-Fock applique cette simplification aux électrons d'une molécule. Elle s'écrit sous la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + ev(r) + ej(r) - \hat{k}(x)\right]\Psi_i(x) = \varepsilon_i\Psi_i(x). \qquad \text{(I.7)}$$

Dans cette équation, on trouve successivement le terme d'énergie cinétique, les termes d'interaction coulombienne électron-noyau $v(r)$ et de répulsion coulombienne électron-électron $j(r)$, enfin le terme d'échange $\hat{k}(x)$ [2,6].

Il est à noter que la fonction d'onde Ψ change de signe au cours de la permutation de deux électrons *i* et *k* :

$$\psi(...,x_i,...,x_k,....) = -\psi(...,x_k,...,x_i,....).$$

$\psi(...,x_i,...,x_k,....)$ est une combinaison linéaire de fonctions monoélectroniques où les électrons, considérés comme des fermions, obéissent au principe d'exclusion de Pauli. Une approximation consiste à utiliser un déterminant dit de Slater [7]. Ce dernier est constitué de fonctions monoélectroniques nommées spin-orbitales pour les systèmes à couches fermées où les électrons sont tous appariés. Une fonction biélectronique écrite sous la forme $\Psi(x_1,x_2) = \frac{\left[\Psi_1(x_1)\Psi_2(x_2) - \Psi_1(x_2)\Psi_2(x_1)\right]}{\sqrt{2}}$ génèrera une fonction générale à N particules de la forme **:**

$$\Psi(x_1,x_2,...,x_N) = \frac{\det\left[\Psi_i(x_k)\right]}{\sqrt{N!}}.$$

Ce déterminant de Slater conduit à une fonction d'onde multiélectronique et antisymétrique, respectant le principe d'exclusion de Pauli. La fonction d'onde entre les électrons de même spin est illustrée par un espace entourant l'électron dans la distribution de spins parallèles qualifié de trou d'échange appelé aussi **«** trou de Fermi ». Ce trou est représenté par une sphère de densité électronique constante et équivalente à la charge d'un électron. Il suit l'électron dans ses déplacements et, par conséquent, tient compte de l'échange : c'est là toute la différence entre la méthode HF et celle de Hartree.

L'équation (I.7) sera résolue d'une manière auto-cohérente (SCF pour « *Self Consistent Field* »). Ainsi, la résolution de l'équation HF appliquée à une fonction de départ Ψ^0 donne

une nouvelle fonction Ψ^1 et ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'une fonction d'onde auto-cohérente à l'ordre n, lorsque $\Psi^n \equiv \Psi^{n-1}$ [8,9]. Après convergence, l'énergie est à son minimum et les orbitales génèrent un champ produisant les mêmes orbitales : d'où le nom de cette méthode. Celle-ci est également variationnelle, dans la mesure où elle permet d'affirmer que pour l'état fondamental, la valeur de l'énergie associée à n'importe quelle autre fonction sera toujours supérieure à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte Ψ_0 : $E(\Psi) \geq E_0(\Psi)$.

L'énergie totale est la somme de l'énergie cinétique et de trois termes d'énergie potentielle $E_{tot} = E_{cin} + E_{ne} + E_{Coul} - E_x$ avec :

$$E_{cin} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\int \Psi_i^*(r)\nabla^2\Psi_i(r)\,dr \tag{I.8}$$

$$E_{ne} = \int v(r)\rho(r)\,dr \tag{I.9}$$

$$E_{Coul} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\iint \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|}dr'dr \tag{I.10}$$

$$E_X = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i,k}^{N}\iint \frac{\Psi_i^*(r)\Psi_k^*(r')\Psi_i(r')\Psi_k(r)}{|r'-r|}dr'dr \tag{I.11}$$

E_{ne} représente l'énergie potentielle classique d'une densité de charge $\rho(r)$ dans un potentiel externe $v_{ext}(r)$. E_{Coul} à son tour est une énergie potentielle due à la répulsion électronique entre deux électrons occupant les positions r et r'. La dernière contribution à l'énergie potentielle est un terme d'échange E_X inexistant en mécanique classique.

Dans cette méthode, la « self-interaction » désignant l'interaction de l'électron avec lui-même s'annule du fait de son inclusion dans le potentiel $j(r)$ et dans l'opérateur d'échange $\hat{k}$. Les méthodes HF considèrent que l'électron est dans un champ moyen des N électrons [10,11]. Le fait d'annuler cette « self-interaction » est un avantage de la méthode Hartree-Fock par rapport à la DFT.

L'échange entre deux électrons de même spin est bien décrit par une séparation spatiale (répulsion coulombienne). De plus, deux électrons voisins peuvent être de spins opposés (up ↑ et down ↓). La méthode Hartree-Fock ne schématise pas la répulsion entre ces deux, par conséquent, il s'agit de la même interprétation pour les paires d'électrons de même spin et de spin différents. L'énergie se trouve généralement supérieure à la valeur exacte. De ce fait,

l'énergie de corrélation E_{corr}, représentant la différence entre l'énergie exacte E_{exacte} et celle d'HF E_{HF}, est une quantité négative :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF}. \qquad \text{(I.12)}$$

E_{corr} sera considérée comme une mesure de l'erreur introduite par l'approximation HF. Comme il y a un trou d'échange excluant les électrons de même spin dans la même région d'espace, un autre trou peut aussi exister pour les électrons de spins opposées, et vu l'application du principe d'exclusion de Pauli, le trou de corrélation (« trou de Coulomb ») sera plus petit que celui d'échange.

Cependant, il existe deux types de corrélation, suivant la manière de séparer les électrons: *i)* une corrélation dynamique à courte distance, due à la répulsion entre deux électrons lors de leurs déplacements respectifs, *ii)* une corrélation non dynamique, dite statistique, liée à l'existence de déterminants de Slater relativement dégénérés en énergie. Cet effet est présent lorsque l'état fondamental d'un système électronique ne peut pas être décrit par un seul déterminant de Slater.

Les équations HF ne sont pas toujours faciles à résoudre. Aussi exprime-t-on les orbitales moléculaires OM comme des combinaisons linéaires de jeux prédéfinis de fonctions monoélectroniques (χ_μ). D'où le qualificatif de cette approximation : LCAO pour « Linear Combinaison of Atomic Orbitals ». A partir de l'équation des orbitales moléculaires :

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^{k} C_{\mu i}\chi_\mu \qquad i=1, 2, ..., k, \qquad \text{(I.13)}$$

il s'agira de déterminer les coefficients $C_{\mu i}$. Le déterminant de Slater, solution de l'équation à N électrons, est construit à partir des N/2 orbitales de plus basses énergies.

La méthode HF peut être restreinte, RHF pour (« Restricted Hartree-Fock ») et concernera les systèmes à couches fermées, et contraignant les spin-orbitales appariés de spin différents à avoir la même partie spatiale. Une deuxième approche, dite non restreinte, UHF (pour « Unrestricted Hartree-Fock ») [12,13] s'appliquera aux systèmes dits à couches ouvertes. Elle consiste à traiter indépendamment les orbitales α et β. Les orbitales n'étant plus

totalement occupées, le nombre des intégrales à calculer est doublé et demande plus de temps de calcul.

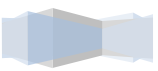
Dans la méthode HF, les électrons sont considérés comme indépendants les uns des autres et se déplacent chacun dans un potentiel moyen créé par l'ensemble des électrons. L'électron se trouve sans interaction avec l'électron voisin, ce qui est un inconvénient de cette méthode. D'autres méthodes viennent remédier à ce problème de manque de corrélation.

I. 1.4. Approximation "Post-Hartree-Fock" (HF)

Cette approximation propose des effets de corrélation qui ne sont pas pris en compte dans une approche de type HF. Elle fait appel à des fonctions d'ondes corrélées, solution du problème à N électrons sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

Les méthodes Post-HF se répartissent par ordre croissant en ressources informatiques : d'abord la théorie de perturbation de Møller-Plesset au second ordre (MP2) ; puis viennent les méthodes MP3 et MP4 plus sophistiquées et par suite plus « gourmandes ». Parmi ces méthodes, existent également les méthodes d'Interaction de Configuration (CI) et les méthodes MSCF (pour « *Multi Configuration Self Consistent Field* »).

Ces méthodes ne sont pas adaptées aux grands systèmes moléculaires tels que les complexes à transition de spin. Une solution tenant compte de la corrélation pour de tels composés, et qui permet de résoudre le système en fonction de sa densité monoélectronique, est apportée par la théorie de la fonctionnelle de densité DFT [2,6,11,14].



I.2. Théorie de la fonctionnelle de densité DFT

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe des méthodes Post Hartree-Fock, ces dernières sont lourdes et inapplicables dans les grands systèmes. Au cours des trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT (« Density Functional Theory »), venant compléter les méthodes HF et Post HF, s'est révélée comme particulièrement performante. Cette approche présente plusieurs avantages qui facilitent son utilisation dans différents domaines, surtout en chimie et science des matériaux.

- D'abord, elle inclut dans son formalisme une grande part de la corrélation électronique.
- Elle peut-être appliquée à des systèmes aussi différents que les matériaux covalents, ioniques.
- L'aspect monoélectronique permet de donner une interprétation « chimique » de la fonction d'onde.

Dans le cas des méthodes Hartree-Fock, il s'agissait d'exprimer l'énergie du système en fonction de la fonction d'onde Ψ, alors que dans le cas de la DFT, l'énergie sera une fonctionnelle de la densité électronique ρ du système. Avant de passer aux fondements de la DFT, il nous faut d'abord définir ce qu'est la densité électronique ρ.

I.2.1 Densité électronique

Dans les sections précédentes, nous avions défini les électrons comme étant des particules indissociables. Or, en tant que particule isolée, l'électron ne peut pas être localisé : nous parlerons plutôt de sa probabilité de présence dans un élément de volume dr, définisssant ainsi la densité électronique ρ. En fait, les électrons sont considérés dans leur ensemble (nuage électronique) et la densité électronique localisera les régions de l'espace où les électrons sont les plus probables. Cette probabilité de présence sera définie comme étant l'intégrale multiple du carré de la fonction d'onde.

Il s'agit d'une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées spaciales (x, y, z). Cette quantité s'annule à l'infini ; intégrée sur tout l'espace, elle est égale au nombre total d'électrons N :

$$\rho(r \to \infty) = 0, \qquad \int \rho(r) dr = N. \tag{I.14}$$

Contrairement à la fonction d'onde, la densité électronique est une observable qui peut être mesurée par diffraction X neutronique. De ce fait, la densité électronique est riche d'informations : « La connaissance de la densité électronique est tout ce dont nous avons besoin pour une détermination complète des propriétés moléculaires » (E. Bright Wilson, 1965).

Vu l'importance de la densité électronique, plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basée sur cette quantité ont été proposées. Citons l'approche de Thomas-Fermi, consistant à exprimer toutes les contributions à l'énergie électronique totale en termes de densité électronique [15,16]. Le système inhomogène est subdivisé en volume élémentaires d^3r, dans lesquels les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante : un tel gaz est appelé *jellium*.

I.2.2 Théorèmes de Honenberg-Kohn

1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [17] consiste à justifier théoriquement la relation entre le potentiel et la densité électronique. A une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique $V_{ext}(r)$. En fait, le potentiel est à une constante près, une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$. Ainsi pour un système à N électrons (positions R_α, charges nucléaires Z_α), l'hamiltonien pourra être construit à partir de la densité électronique $\rho(r)$, permettant ainsi de connaître la fonction d'onde Ψ_{fond} et l'énergie E_{fond} fondamentales propres du système. L'énergie totale du système $E[\rho(r)]$ sera donc une fonctionnelle de la densité électronique.

2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Ce second théorème se base sur le principe variationnel : Honenberg et Kohn ont montré que toute énergie $E(\Psi)$, satisfaisant les limites nécessaires $\rho(r) \geq 0$ et $\int \rho(r) dr = N$ et qui est associée à un potentiel extérieur V_{ext}, est toujours supérieure ou égale à celle de l'état fondamental $E[\rho_0]$. Dans ce cas, l'énergie de l'état fondamental s'écrira sous la forme :

$$E[\rho(r)] = T'[\rho(r)] + E'_{XC}[\rho(r)] + \int V_{ne}(r)\rho(r)\,dr + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(r_i)\rho(r_j)}{r_{ij}} dr_i dr_j. \qquad \text{(I.15)}$$

Les termes $\int V_{ne}(r)\rho(r)dr$ représentent l'interaction électrostatique électron-noyau alors que le terme $\frac{1}{2}\iint \frac{\rho(r_i)\rho(r_j)}{r_{ij}} dr_i dr_j$ correspond à la répulsion électrostatique électron-électron.

$T'[\rho(r)]$ représente l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction répartie en:

- Echange dû à l'anti-symétrisation de la fonction d'onde,
- Corrélation « statistique » qui se définit comme étant l'échange des électrons de niveaux d'énergie quasi dégénérés,
- Corrélation « dynamique » qui consiste à minimiser l'énergie des électrons,
- Auto-interaction dépendant du terme de répulsion électron-électron.

I.2.3. Théorèmes de Kohn-Sham

L'idée de Kohn et de Sham est d'utiliser un système fictif de N électrons non interagissants, de même densité électronique que le système en interaction, et de remplacer ainsi le terme $T'[\rho(r)]$ par le terme $T[\rho(r)]$ représentant l'énergie cinétique du gaz d'électron sans interaction. Cette correspondance entre un système d'électrons en interaction et un système sans interaction a en fait plusieurs conséquences, parmi lesquelles le passage d'une description, basée sur la fonction d'onde à N électrons, à une autre avec N fonctions d'ondes mono-électroniques.

Pour décrire l'état fondamental électronique, Kohn et Sham proposent de remplacer la fonctionnelle d'énergie de Honenberg et Kohn par un système d'équations auto-cohérentes à un électron [18]. La résolution des ces dernières, appelées équations de Kohn-Sham, permet

par conséquent de minimiser l'énergie $E\left[\rho(r)\right]$. Elles sont couplées par la densité électronique $\rho(r)=\sum_i \Psi_i(r)\Psi_i^*(r)$ inclue dans la solution obtenue d'une façon itérative. Afin d'augmenter les orbitales en terme de base de fonction d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées. Une fois ces dernières choisies, les orbitales sont utilisées pour déterminer la meilleur densité ρ au travers du cycle auto-cohérent.

I.2.4. Trou d'échange et de corrélation

La densité de spin $\rho_2(r_1,r_2)$ représente la probabilité de trouver deux électrons avec des spins σ_1 et σ_2 quelconques dans deux éléments de volume dr_1 et dr_2,

$$\rho_2(r_1,r_2)=N(N-1)\int\ldots\int\left|\Psi(r_1,r_2,\ldots,r_N)\right|^2 dr_1 dr_2 \ldots dr_N. \qquad \text{(I.16)}$$

Pour des fermions chargés tels que les électrons, la probabilité de trouver l'électron 1 en r_1 est largement dépendante de la position de l'électron 2 : nous dirons que leurs mouvements sont corrélés. Mais la nature des fermions fait que les électrons se repoussent à cause de la répulsion Coulombienne. Le principe de Pauli ainsi que la corrélation inter-électronique interdisent la présence des électrons de spin ($\sigma=\pm 1/2$) dans la même région de l'espace au moyen du trou d'échange-corrélation (XC). Le terme « trou » représente la diminution de la densité électronique en r_2 liée aux interactions électron-électron non classiques. La probabilité d'occupation spatiale s'écrit alors :

$$\rho(r_2^{\sigma_2},r_1^{\sigma_1})=\rho\left(r_{2/1}\right) \qquad \text{(I.17)}$$

et se développe en :

$$\rho\left(r_{2/1}\right)=\rho\left(r_1\right)\left[\rho(r2)+\rho_{xc}^{trou}\right]=\rho\left(r_1\right)\rho\left(r_2\right)+\rho\left(r_1\right)\rho_{xc}^{trou}. \qquad \text{(I.18)}$$

Le premier terme correspond à l'interaction coulombienne, alors que le deuxième terme représente l'interaction d'une densité électronique avec celle d'un trou d'échange-corrélation. La matrice densité est ainsi définie et normalisée pour les paires d'électrons r_1 et r_2 de spins respectifs σ_1 et σ_2

$$\sum_{\sigma_1,\sigma_2}\int\int d^3r_1 d^3r_2 \rho\left(r^{\sigma_1},r^{\sigma_2}\right)=N(N-1). \qquad \text{(I.19)}$$

Cependant la densité d'échange-corrélation peut s'exprimer sous la forme $\rho_{xc}^{trou}\left(r_1,r_2\right)$:

$$V_{ee} = \frac{1}{2}\int\int d^3r_1 d^3r_2 \frac{\rho(r_1,r_2)}{|r_1 - r_2|} = \frac{1}{2}\int\int d^3r_1 d^3r_2 \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} + \frac{1}{2}\int\int d^3r_1 d^3r_2 \frac{\rho(r_1)\rho_{xc}^{trou}(r_1,r_2)}{|r_1 - r_2|} \quad \text{(I.20)}$$

$$V_{ee} = U + E_{xc}.$$

U est le terme d'énergie électrostatique et E_{xc} celui d'échange corrélation défini comme étant l'interaction d'une densité électronique avec celle probabiliste d'un trou d'échange-corrélation. Un autre paramètre peut également être introduit qui permet de définir l'amplitude de la corrélation : λ [19]. Pour $\lambda = 0$, la corrélation est nulle et il n'y a pas d'interaction sur le système, alors que pour $\lambda = 1$, le système sera entièrement corrélé. La densité de probabilité s'écrira alors :

$$\rho_\lambda(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2) \equiv \rho_\sigma(r_1) n_\lambda(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2). \quad \text{(I.21)}$$

$n_\lambda(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2)$ est la probabilité de trouver un électron de spin σ_2 dans le volume élémentaire d^3r_2 en r_2 pourvu qu'un électron de spin σ_1 soit dans le volume d^3r_1 en r_1.

I.2.5. Approximations en DFT

I.2.5.1. Approximation locale de la densité (LDA)

La fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} est une grandeur physique dépendante de plusieurs paramètres comme la densité électronique, l'énergie cinétique, etc. Afin d'obtenir une bonne approximation de cette fonction, elle doit reproduire au mieux les caractéristiques physiques du trou d'échange-corrélation. Elle se base sur les propriétés d'un gaz homogène d'électrons ; la densité électronique et la fonction d'onde sont considérées localement comme constantes. La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{XC}[\rho(R)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}(r) d^3r \quad \text{(I.22)}$$

où ε_{xc} représente la densité d'énergie d'échange-corrélation par quasi-particule. Elle se répartit en deux termes ε_x et ε_c qui désignent respectivement l'échange et la corrélation. Cette répartition permet d'utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac pour le gaz homogène d'électrons :

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = -\frac{3}{4\pi}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{\frac{4}{3}}. \quad \text{(I.23)}$$

Par le concept de LDA il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la

densité locale d'un système inhomogène. L'énergie de corrélation d'un gaz uniforme d'électrons n'est pas déterminée exactement. Cependant, certaines expressions approchées permettent de décrire les densités électroniques faibles ou élevées. Cette approximation considérée localement permet de décrire correctement les systèmes ayant une densité électronique variant faiblement dans l'espace. Par contre, la LDA, présente des inconvénients : certaines grandeurs sont surestimées, telles que les énergies de cohésion, d'autres sont sous-estimées, telles que les longueurs de liaisons [20]. Nous noterons que la LDA traite l'échange localement, alors que la méthode HF le traite sur tout le système rendant cette dernière mieux adaptée à ce genre de problème.

I.2.5.2. Introduction du terme de spin

L'introduction de la notion de spin dans l'approximation de la LDA conduit à la LSDA (« Local Spin Density Approximation »). La densité électronique se divisant en deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$, l'énergie sera alors :

$$E_{xc}^{LSDA}\left[\rho_{\uparrow},\rho_{\downarrow}\right]=\int \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}\left(\rho_{\uparrow}(r),\rho_{\downarrow}(r)\right)\rho(r)d^{3}r, \tag{I.24}$$

$\varepsilon_{xc}^{LSDA}\left(\rho^{\uparrow},\rho^{\downarrow}\right)$ étant l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(r)$. Elle se répartit en terme d'échange et en terme de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}^{LSDA}\left(\rho_{\uparrow},\rho_{\downarrow}\right)=\varepsilon_{x}\left(\rho_{\uparrow},\rho_{\downarrow}\right)+\varepsilon_{c}\left(\rho_{\uparrow},\rho_{\downarrow}\right) \tag{I.25}$$

L'avantage de cette approximation est qu'elle permet de décrire des systèmes placés dans un champ magnétique externe et d'accéder à la susceptibilité. La LSDA convient aussi bien aux systèmes dont la variation de la densité électronique est lente qu'aux systèmes dont la densité électronique varie rapidement, ce qui la rend d'un usage plus fréquent que la LDA [21]. Cependant, elle aussi surévalue les énergies de liaisons et donne des « gaps » trop faibles pour les semi-conducteurs et les composés isolants.

I.2.5.3. Introduction d'un gradient à l'approximation locale

Afin de corriger les erreurs de la LDA (la sous-estimation de l'énergie d'échange d'un pourcentage de 10 à 15 %, alors que la corrélation était surestimée de presque 200 % [22]), d'autres approximations ont vu le jour. Dans un premier temps, les auteurs ont introduit un

terme de gradient dans l'expression de l'énergie, en traitant la LDA comme le premier terme d'une série de Taylor :

$$E_{xc}^{GEA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GEA}(\rho(r))\rho(r)dr + \int C_{xc}(\rho(r))\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)}dr + \ldots \quad \text{(I.26)}$$

Cette forme de fonctionnelle constitue l'approximation du gradient GEA *(« Gradient Expansion Approximation »).* Cette approximation donnant des résultats moins bons que la LDA, la fonctionnelle $E_{xc}^{GEA}[\rho]$ a été modifiée afin de respecter les principales conditions aux limites. L'approximation résultante est appelée GGA pour *« Generalized Gradient Approximation »* :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho,\nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r),\nabla\rho(r))dr. \quad \text{(I.27)}$$

Les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho,\nabla\rho) = E_{x}^{GGA}(\rho,\nabla\rho) + E_{c}^{GGA}(\rho,\nabla\rho). \quad \text{(I.28)}$$

Comme nous l'avons vu, le problème de la LDA était l'échange ; une attention particulière sera donnée au développement de cette partie :

$$E_{x}^{GGA}(\rho,\nabla\rho) = E_{x}^{GGA} - \int F(s(r))\rho^{4/3}(r)dr, \quad \text{(I.29)}$$

F étant la fonction du gradient réduite :

$$s(r) = \frac{|\vec{\nabla}\rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)}.$$

Plusieurs fonctions se basant sur cette approximation ont été proposées : citons les fonctions de Becke 88 (B88) [23], la fonction de Perdew/Wang 86 (PW86) [24] **:**

- **B88** : La fonctionnelle d'échange B88 est basée sur une analyse dimensionnelle de la densité d'échange :

$$F^{B88}(s) = \frac{\beta s^2}{1 + 6\beta s \sin^{-1} h(s)},$$

β étant un paramètre empirique déterminé par analyse des moindres carrés des énergies d'échange des six atomes de gaz rares (de He à Rn) : la valeur de β qui minimise l'erreur est égale à 0.0042 u.a.

- **PW91 :** Perdew et Wang [25] : celle-ci provient d'une modification de cette fonctionnelle F afin de satisfaire à d'autres conditions.

- **PW86 :** Cette fonctionnelle est basée sur une expansion du gradient du trou d'échange-corrélation autour de sa forme LSDA :

$$F^{PW86}(s)=\left[1+1.296\left(\frac{s}{p}\right)^2+14\left(\frac{s}{p}\right)^4+0.2\left(\frac{s}{p}\right)^6\right]^{1/15} \quad \text{avec } p=\left(24\pi^2\right)^{1/3}$$

Précisons que les fonctionnelles de corrélation ont des formes analytiques beaucoup plus compliquées et qui ne peuvent pas être comprises à l'aide de raisonnements physiques actuels simples.

I.2.5.4. Fonctionnelles hybrides pour le calcul moléculaire

Quand Kohn et Sham proposèrent leur approche en 1965, ils avaient mentionné l'intérêt d'avoir un terme d'échange exact. Ils avaient déjà formalisé une expression formelle pour l'énergie d'échange-corrélation, basée sur l'approximation de Hartree-Fock, alors que le terme de corrélation restait inchangé par rapport à celui de la LDA. L'utilisation de cette fonctionnelle permettait au potentiel effectif d'avoir un comportement asymptotique correct. Bien que fonctionnant correctement sur les atomes, les résultats sont décevants pour les molécules. La GGA donne de meilleurs résultats. La raison en est le caractère artificiel de la séparation des termes d'échange et de corrélation : en combinant le terme d'échange non local provenant de l'équation HF, avec un trou de corrélation local (LDA), l'autocohérence de la description du trou local a été perdue. Pour cela, le choix de Becke était d'utiliser différemment l'échange exact, en incluant une partie de celle-ci dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation [26]. L'expression résultante se compose de trois paramètres ; par suite, elle est désignée par B3 [27] :

$$E_{xc}=E_{xc}^{LDA}+a_0\left(E_x^{exact}-E_x^{LDA}\right)+a_x\Delta E_x^{B88}+a_c\Delta E_c^{PW91}. \qquad \text{(I.30)}$$

Les coefficients a_0, a_x et a_c sont déterminés de manière semi-empirique par ajustement sur les données expérimentales. E_{xc}^{exact} représente ici l'énergie d'échange exacte obtenue à partir d'un calcul HF. a_0 peut être reliée au caractère « particules indépendantes » du système. a_x et a_c aident à optimiser les corrections du gradient pour l'échange et pour la corrélation. Il s'agit donc dans l'équation ci-dessus de prendre en compte l'échange exact de la manière la plus

simple et de retrouver la limite du gaz d'électrons uniforme. Un résultat intéressant de cette approximation est la précision améliorée sur les énergies, meilleure que celle obtenue en utilisant l'approximation GGA.

A titre d'exemple, l'énergie d'échange-corrélation dans le cas de la fonctionnelle hybride B3LYP (constituée de la fonctionnelle B88 à trois paramètres et de la fonctionnelle de corrélation LYP de Lee, Yang et Parr [28]) s'écrit sous la forme [2] :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_{xc} + bE_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1-c)E_c^{LSDA}. \qquad \text{(I.31)}$$

avec a = 0,2, b = 0,72 et c = 0,81. Les paramètres a, b et c sont des quantités semi-empiriques déterminées par un lissage des chaleurs de formation d'un ensemble standard de molécules. Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis sur un grand nombre de systèmes [29].

Reiher a proposé une nouvelle paramétrisation de cette dernière fonction, appelée B3LYP*, diminuant la contribution d'échange de 0,20 à 0,15 [30]. Contrairement à la GGA, elle permet de décrire correctement les propriétés magnétiques de composés moléculaires à base de métaux de transition et de ligands.

Notons qu'au cours de ce travail, nous avons utilisé essentiellement les fonctionnelles B3LYP et B3LYP*.

I.2.5.4.1. Bases utilisées dans le calcul moléculaire

Dans ce paragraphe, nous allons décrire les fonctions de base. Les quatre types de fonctions de base ou orbitales atomiques les plus utilisées sont :

- Les orbitales de type Slater ou STO *(« Slater Type Orbitals »)* [31],
- Les orbitales de type Gaussienne ou GTO *(« Gaussian Type Orbitals »)* [32],
- Les fonctions de base numérique,
- Les ondes planes.

Les orbitales de type Slater s'écrivent en coordonnées sphériques sous la forme :

$$\chi^{STO}(r,\theta,\phi) = NY_{l,m}r^{n-1}e^{-\xi r}, \qquad \text{(I.32)}$$

N étant le facteur de normalisation, n, l et m sont les nombres quantiques, ξ et $Y_{l,m}$ sont les fonctions harmoniques usuelles décrivant la partie angulaire de la fonction. Ces fonctions présentent une décroissance correcte avec r de type exponentiel.

Pour les orbitales de type gaussienne, chaque fonction est centrée sur un atome défini par sa position R_A. Elle possède une certaine ressemblance avec les orbitales atomiques (OA) correspondant aux solutions des équations HF pour les atomes isolés.

$$\chi(r-R_A)=P(r-R_A)\sum_p d_{p\mu}g_p\left(\alpha_{p\mu},|r-R_A|\right) \qquad \text{(I.33)}$$

avec g_p et $P(r)$ définis par :

$$g_p(\alpha,r)=e^{-\alpha r^2},$$

$$P(r)=cx^n y^m z^l.$$

Les gaussiennes de type *s*, *p*, *d*, etc. ... ne sont que les solutions du polynôme de degré 0, 1, 2, etc. ... La partie angulaire $P(r)$ de la fonction est constituée d'un polynôme de degré variable. La partie radiale de la fonction est une combinaison linéaire de gaussiennes primitives, notées g_p. Selon que les différents paramètres nécessaires à l'expression des GTO, les coefficients $d_{p\mu}$ et les exposants $\alpha_{p\mu}$ de la contraction, ainsi que ceux du polynôme sont fixés, ils définiront la base du travail.

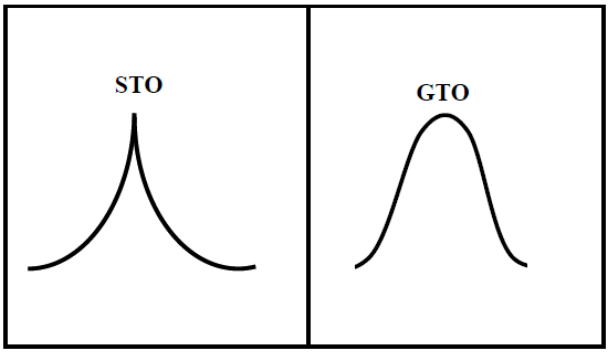


Figure I. 1 : Comparaison entre une STO et une GTO.

Même si la base est qualifiée de minimale, elle permet de décrire tous les électrons dans un atome. Nous pouvons définir les bases suivantes selon les fonctions harmoniques ξ :

- La base simple-ξ ou SZ lorsqu'il s'agit d'une seule contraction,
- La base double-ξ ou DZ lorsqu'il s'agit de deux contractions,
- La base triple-ξ ou TZ dans le cas de trois contractions,
- Etc...

La DZ est en fait construite en doublant le nombre de fonctions de base minimal pour décrire la fonction d'onde avec plus de souplesse et de précision.

Il existe aussi les orbitales de valences « Split-Valence » (SV) construites en augmentant le nombre de fonctions de chaque type de symétrie pour les niveaux de cœur.

Des fonctions de polarisations peuvent être ajoutées permettant d'accroître la qualité des résultats. Elles serviront à décrire la distorsion du nuage électronique par rapport à la symétrie sphérique de l'atome.

Les bases désignées par Pople [33,44] sont de type SV, caractérisées par :

- n-ijG pour les bases DZ,
- n-ijkG pour les bases TZ.

n étant le nombre de primitives pour les orbitales internes alors que i, j et k sont les nombres de primitives pour les orbitales de valence. Une fonction de polarisation ajoutée donnera une notation n-ijG**.

Le code de calcul GAUSSIAN03 [35] dispose d'une grande variété de fonctionnelles d'échange-corrélation, les fonctionnelles hybrides y sont présentes, d'autres part, il est possible d'ajuster la B3LYP en la transformant en B3LYP* par l'ajout des mots clés correspondants. C'est avec ce code de calcul que nous avons pu optimiser les structures et calculer ainsi les spectres vibrationnelles à partir de ce code de calcul.

I.2.5.5. Cas du calcul tout solide

I.2.5.5.1. Méthode de l'onde sphérique augmentée ASW (« Augmented Spheric Wave ») pour le calcul tout solide:

La méthode ASW a été proposée par Williams et al. [36,37], puis développée par Volker Eyert. Elle est cependant différente des méthodes auto-cohérentes telle que celle des ondes planes APW *(« Augmented Plane Wave »)*, en raison de la construction et de la nature de la fonction d'onde radiale. Elle consiste en une combinaison de fonctions sphériques de Hankel et de Bessel, ces dernières étant des solutions appropriées de l'équation de Schrödinger respectivement dans un potentiel fort (cas des fonctions de Hankel) et faible (cas des fonctions de Bessel). La fonction de Hankel est sphérique centrée décrivant un seul atome, alors que la deuxième s'étend aux atomes voisins permettant ainsi de prendre en compte les

effets d'hybridation dans le cas de plusieurs atomes, ainsi qu'un transfert de charges. Ces méthodes utilisent des fonctions enveloppes centrées sur les sites atomiques.

Malgré les avantages de la méthode ASW, une précision limitée caractérise cette méthode rendant parfois son utilisation restreinte à la description des structures compactes (l'ajout des sphères vides est nécessaire pour décrire de telles structures). La méthode ASW est basée sur deux approximations : la LDA détaillée auparavant et l'ASA *(« Atomic Sphere Approximation »)* décrite au paragraphe suivant.

I.2.5.5.1.1. Approximation ASA dans le code ASW

Une bonne approximation peut avoir lieu en augmentant le rayon des sphères *Muffin-Tin*, jusqu'à ce que le volume total soit égal à celui de la maille unitaire. Il s'agit de l'approximation de la sphère atomique ASA. La maille élémentaire du cristal peut être partagée en sphères qui se recouvrent afin que leur volume total soit égal à celui de la maille :

$$\sum_i V_i = \sum_i \frac{4}{3}\pi r_i^3 = V_{maille} \qquad \text{(I.34)}$$

i étant l'indice de la sphère, r_i le rayon de la sphère. Dans le cas des structures compactes cristallisant dans une maille cubique faces centrées ou hexagonale compacte, il y aura un recouvrement des sphères atomiques. Pour les structures moins compactes, la condition ASA ne peut être respectée que si le recouvrement des seules sphères atomiques n'est pas trop important pour conserver un sens physique aux résultats. Ces sphères vides sont en effet des pseudo-atomes de numéro atomique nul. Elles sont introduites dans les sites interstitiels qui permettent ainsi la continuité de la densité électronique sur tout le cristal. Les résidus de charge qui se trouvent transférées vers une sphère vide seront pris en compte lors du bilan global des charges. L'introduction des sphères vides rend le calcul unique, puisqu'il dépend du nombre, de la position et de la taille des sphères vides et des sphères pleines.

Pour des systèmes de taille moyenne (50 atomes) les avantages de cette méthode résident dans leur interprétation simple et dans les possibilités de mener des calculs relativement rapides. En effet, elle convient très bien pour une première description générale des propriétés.

I.2.5.5.2. Méthode de calcul à base de pseudo-potentiels

L'approche par pseudo-potentiels (PP) utilise une description quantique des interactions électroniques. Il s'agit d'un couplage d'onde plane et de PP, moyennant l'utilisation de la technique de transformée de Fourier. L'avantage d'une telle méthode est qu'elle est extrêmement précise et rapide pour la modélisation des matériaux. Dans la méthode PP, les forces agissantes sur les atomes au sein de la maille peuvent être calculées lorsque la description des interactions électroniques est achevée. L'état fondamental du système est alors déterminé. Plusieurs méthodes ont été élaborées dans ce cadre et intégrés dans des codes telles que CASTEP [38], SIESTA [39], ABINIT [40], VASP *(« Vienna Ab initio Simulation Package »)* [41]. Dans le cas de nos calculs, nous avons utilisé des PP dits ultra-doux construits au sein de la DFT.

I.2.5.5.2.1.Théorème de Bloch et ondes planes

Dans un cristal parfait à 0 K, les atomes sont positionnés de manière régulière et périodique. Les potentiels externes ainsi engendrés par les électrons ont une périodicité égale à la longueur *l* de la maille unitaire. Le potentiel d'un électron dans la position définie par le vecteur ***r*** peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$V(r+l)=V(r) \tag{I.35}$$

Cette expression est la condition requise pour l'utilisation du théorème de Bloch. Ce dernier permet d'exprimer la fonction d'onde Ψ_k d'une particule unique dans un cristal parfait en termes de fonctions d'ondes des vecteurs de l'espace réciproque du réseau de Bavais :

$$\Psi_k(r+R_L)=e^{ikR_L}\Psi_k(r) \tag{I.36}$$

k etant un vecteur de l'espace réciproque et R_L le vecteur de maille direct. Le terme $e^{ikR_L}\Psi_k(r)$ représente la partie périodique de la fonction d'onde. Le deuxième terme peut être exprimé par le développement en un nombre fini d'ondes planes dont les vecteurs d'onde correspondent aux vecteurs de maille réciproques du cristal. Le théorème de Bloch permet de décrire les conditions aux limites pour les fonctions d'ondes d'une particule unique selon la formulation suivante :

$$\Psi_k = e^{ikr}\sum_G C_G(k)\, e^{iGr} = e^{ikr}w(k,r) \tag{I.37}$$

où G représente les vecteurs du réseau réciproque. Le traitement d'un nombre infini des électrons revient alors à exprimer la fonction d'onde en termes d'un nombre infini de vecteurs

réciproques k dans la zone de Brillouin. Les fonctions d'onde des points k présents dans cette zone, s'expriment en termes d'une base d'ondes planes dicrètes appartenant à une série infinie de Fourier. Chacun des coefficients $C_{G(k)}$ représente une énergie cinétique $\left(h^2/2m\right)\left|k+G\right|^2$. Un rayon de coupure *(« cut-off »)* est introduit, permettant de réduire la base à une dimension finie. Ce *cut-off* des énergies cinétiques induit une erreur dans l'estimation de l'énergie totale du système. Une amélioration serait d'augmanter le rayon de coupure. Le *cut-off* est fonction du système étudié.

I.2.5.5.2.2. Pseudo-potentiels ultra-doux dans le code VASP

Dans la plupart des systèmes, les électrons sont fortement liés au noyau et ne répondent pas au mouvement plus rapide des électrons de valence, une approximation serait alors de les considérer comme inertes. Cette approximation est appelée cœur gelé *(« frozen core approximation »)*. Par ailleurs, la méthode à base de PP respecte les approximations suivantes :

- Le potentiel fort du cœur est remplacé par un PP dont la fonction d'onde de l'état de base, appelée Ψ^{PS}, reproduit la fonction d'onde tous-électrons en dehors d'un rayon de cœur r_c choisi. Cela permet d'éliminer les états de cœur et autorise l'orthogonalisation des fonctions d'onde de valence.
- Les pseudo-fonctions d'ondes résultantes Ψ^{PS} sont suffisamment lisses pour de nombreux éléments, et peuvent être décrites en utilisant des ondes planes à faibles G. Les ondes planes deviennent ainsi une base simple et efficace de Ψ^{PS}.
- Les PP nécessitent d'être générés, ce qui est la partie la plus délicate de la méthode. La durée de ce processus est plus longue que le calcul lui-même.

En 1990, David Vanderbilt [42] introduisit une nouvelle approche dans laquelle les Ψ^{PS} sont contraintes à être égales aux fonctions d'onde tous-électrons au-delà de r_c. A cette fin, les grandes valeurs pour r_c sont retenues. Quand au rayon de coupure de l'onde plane nécessaire au calcul, il peut être considérablement réduit. Les pseudo-potentiels proposés par Vanderbilt sont destinés à des calculs à grande échelle où le coût de génération de PP est négligeable devant celui du calcul DFT proprement dit.

I.3. Dynamique moléculaire MD

A la différence des méthodes *ab intio*, la Dynamique Moléculaire (MD pour « *Molecular Dynamics* ») ne considère pas explicitement l'électron : l'atome, restreint à son noyau, est perçu comme un point matériel auquel s'appliquent les principes et lois de la Physique Classique (mécanique newtonnienne, thermodynamique phénoménologique, statistique de Boltzmann, etc. ...). Dans un ensemble de *N* atomes, chaque atome, caractérisé par une masse et une charge effective, est ainsi immergé dans un champ de forces. La dynamique de l'ensemble sera la solution des 3*N* équations de mouvements couplées correspondantes.

Avant de passer à la présentation de la méthode, nous développerons le champ de forces décrivant les diverses interactions. En plus du terme cinétique, l'énergie totale est décomposée en deux types de potentiels, les potentiels intramoléculaires et les potentiels intermoléculaires, l'ensemble constituant le « champ de forces » :

$$\begin{aligned} V_{tot} &= V_{intra} + V_{inter}, \\ V_{intra} &= V_{liaisons} + V_{angles} + V_{dièdres} + V_{couplages} + ..., \\ V_{inter} &= V_{élec} + V_{vdw} + V_{liaisons\ H} + ... \end{aligned} \qquad \text{(I.38)}$$

Puis nous présenterons les points cruciaux permettant de mener à bien les simulations par dynamique moléculaire : algorithme d'intégration des équations de mouvements, ensembles statistiques de calcul, molécules ou cristaux périodiques, comparaison avec l'expérience.

I.3.1. Potentiels intramoléculaires semi-empiriques

Le calcul des potentiels intramoléculaires nécessite la prise en compte simultanée de plusieurs atomes. Le nombre d'atomes devenant très grand dans une approche quantique, une solution apportée par la MD est de décrire les potentiels via des potentiels semi-empiriques ne dépendant que des coordonnées nucléaires. L'analyse de la surface d'énergie électronique (S_E) pour une molécule, obtenue par les méthodes quantiques, fournit une forme « classique »

de ces potentiels par ajustement de certains de leurs paramètres. D'autres paramètres peuvent être déduits de données expérimentales (géométrie de la molécule, modes de vibration).
Les potentiels intramoléculaires sont développés dans une base de coordonnées internes redondantes qui permet de décrire l'ensemble des interactions au sein de la molécule (liaisons chimiques, angles de liaisons, angles dièdres, couplages entre liaisons contigües ou entre une liaison et un angle de liaison).

I.3.1.1. Liaisons chimiques

La liaison chimique entre deux atomes *i* et *j* peut être modélisée simplement dans l'approximation harmonique assimilant la liaison entre les masses de *i* et de *j* à un ressort ; le potentiel $V_{liaisons}$ s'écrit alors en sommant toutes les interactions du type:

$$V_{harm}\left(r_{ij}\right)=(1/2)k_{ij}\left(r_{ij}-r_{ij}^{o}\right)^{2}, \tag{I.39}$$

où k_{ij} est la constante de raideur du ressort associé à la liaison, r_{ij}^{o} la longueur de référence pour le champ de forces considéré et r_{ij} la longueur instantanée. k_{ij} peut être évaluée à partir des spectres de vibrations (IR ou Raman) qui fournissent les fréquences ν comme nous le verrons plus loin.
Cependant, quand la liaison présente un caractère anharmonique prononcé, le modèle de Morse est mieux adapté :

$$V_{Morse}\left(r_{ij}\right)=E_{ij}^{o}\left[\left\{1-\exp\left(-\rho_{ij}\left(r_{ij}-r_{ij}^{o}\right)\right)\right\}^{2}-1\right] \tag{I.40}$$

requérant trois paramètres : l'énergie de dissociation de la liaison *ij* E_{ij}^{o}, ρ_{ij} et r_{ij}^{o} (Figure I.2).

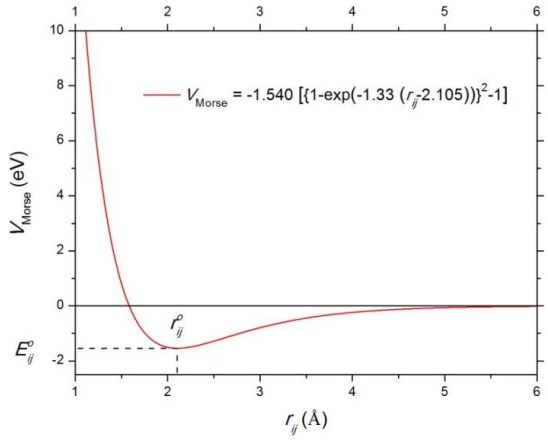


Figure I. 2 : Exemple de la représentation d'un potentiel de Morse : avec E_{ij}^{o} = 1,540 eV, ρ_{ij} =1,33 Å^{-1} et r_{ij}^{o} = 2,105 Å.

I.3.1.2. Angles de liaison

Même s'il existe plusieurs modèles permettant de décrire les potentiels angulaires entre trois atomes *i*, *j* et *k* (*i* atome central), nous nous sommes restreints au cas de l'approximation harmonique. Le terme V_{angles} sera alors la somme de toutes les contributions du type :

$$V_{harm}\left(\theta_{jik}\right)=(1/2)\,k_{jik}\left(\theta_{jik}-\theta_{jik}^{0}\right)^{2}, \qquad \text{(I.41)}$$

k_{ijk} étant la constante de raideur angulaire pour l'angle et θ_{ijk}^{0} l'angle de référence. Ces constantes de raideur ne dépassent pas 6 eV.rad^{-2} [43], soit 10 fois moins que les constantes de raideur pour les liaisons.

I.3.1.3. Angles de torsion

La contribution $V_{dièdres}$ correspond à une interaction à quatre corps. Elle concerne par exemple la torsion entre deux cycles aromatiques, mais rend compte également de la rigidité de ces mêmes cycles. Pour caractériser l'interaction dans un dièdre entre quatre atomes *i*, *j*, *k*, et *l*, nous avons choisi une forme classique en cosinus :

$$V_{\cos}=A_{ijkl}\left[1+\cos\left(m\phi_{ijkl}-\delta_{ijkl}\right)\right]. \qquad \text{(I.42)}$$

A_{ijkl} y représente la constante de raideur de l'interaction liée à l'angle diédral ϕ_{ijkl}, δ_{ijkl} un « déphasage » lié à la géométrie de la molécule, avec *m* un nombre entier. En sommant sur tous les termes $V_{\cos}$, nous obtenons la contribution $V_{dièdres}$ à l'énergie potentielle intramoléculaire.

I.3.1.4. Couplages

Deux contributions sont à prendre en compte dans le terme $V_{couplages}$: les couplages entre liaisons adjacentes *ij* et *ik* (notés $V\left(r_{ij}, r_{jk}\right)$), et entre une liaison *ij* et l'angle θ_{jik} (notés $V\left(r_{ij}, \theta_{jik}\right)$). Les termes correspondants qui s'expriment sous les formes :

$$V\left(r_{ij}, r_{jk}\right) = A_{ijk}\left(r_{ij} - r_{ij}^{o}\right)\left(r_{ik} - r_{ik}^{o}\right) \text{ et } V\left(r_{ij}, \theta_{jik}\right) = A_{ijk}\left(r_{ij} - r_{ij}^{o}\right)\left(\theta_{jik} - \theta_{jik}^{o}\right) \quad \text{(I.43)}$$

contiennent une constante de raideur A_{ijk} . Ces contributions seront d'autant plus importantes que le mode d'élongation fait vibrer des atomes de natures différentes ou que la vibration n'est pas colinéaire avec l'axe de la liaison. Elles permettent de rendre compte au mieux du spectre dans la région « moyennes fréquences ».

I.3.2. Potentiels intermoléculaires semi-empiriques

I.3.2.1. Energie électrostatique

Interactions à longue portée, les potentiels entre atomes chargés s'expriment sous la forme classique d'un potentiel coulombien :

$$V_{Coul} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \quad \text{(I.44)}$$

La prise en compte de tous ces termes conduit à $V_{élec}$. Elle est réalisée par sommation directe dans le cas d'une molécule isolée et par la méthode d'Ewald [44] pour les systèmes périodiques (état cristallisé). Introduisant un rayon critique dit de « coupure » (r_c), cette dernière méthode a pour effet de remplacer une somme infinie dans l'espace réel du cristal par deux sommes finies, l'une dans l'espace réel (à courte distance $r_{ij} < r_c$), l'autre dans l'espace réciproque.

I.3.2.2. Polarisation et dispersion (interactions de van der Waals) ; liaisons hydrogène

Agissant à moyenne distance, les forces de polarisation (interaction dipôle permanent-dipôle induit) sont stabilisantes. Il en est de même pour les forces de dispersion (interaction de London) liées à la polarisabilité des molécules. Ces deux contributions varient en $1/r^6$. A plus courte distance, le principe de Pauli excluant un recouvrement des orbitales électroniques, des forces de répulsion sont prises en compte : elles varient exponentiellement

(potentiel de Buckingam [45]) ou mieux en $1/r^{12}$ (potentiel de Lennard-Jones [46]) où la sommation implique des expressions en « 12-6 » (Figure I. 3):

$$V_{LJ}\left(r_{ij}\right)=4E_{ij}^{o}\left[\left(\sigma_{ij}/r_{ij}\right)^{12}-\left(\sigma_{ij}/r_{ij}\right)^{6}\right]. \qquad \text{(I.45)}$$

E_{ij}^{o} représente la profondeur du puits de potentiel, σ_{ij} la distance dans la paire d'atomes *i, j* qui annule l'interaction, le minimum de ce potentiel se situant à $r_{ij}\big|_{\min}=\sigma_{ij}\sqrt[6]{2}$. Outre les interactions intermoléculaires, il peut s'agit d'interactions intramoléculaires entre atomes non liés.

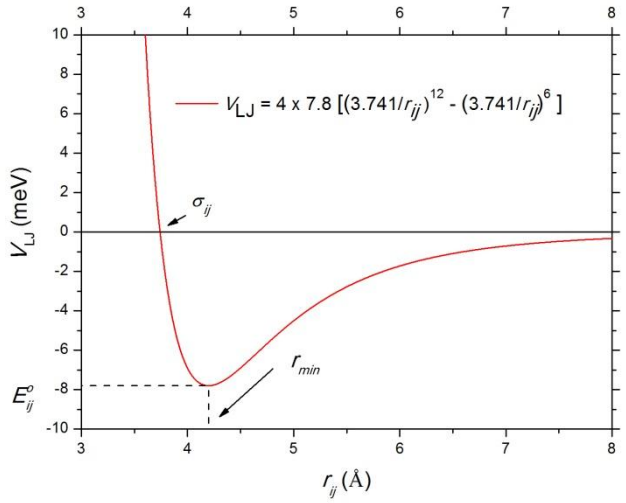


Figure I. 3 : Exemple d'un potentiel de Lennard-Jones avec E_{ij}^{o} = 7,8 meV et σ_{ij} = 3,741 Å.

Les liaisons hydrogène correspondent également à des interactions à moyenne portée. Intervenant entre atomes d'hydrogène et atomes électronégatifs (F, N, O, et dans une moindre mesure S, Cl), elles sont prises en compte par des expressions en « 12-10 » :

$$V\left(r_{ij}\right)=4E_{ij}^{o}\left[\left(\sigma_{ij}/r_{ij}\right)^{12}-\left(\sigma_{ij}/r_{ij}\right)^{10}\right]. \qquad \text{(I.46)}$$

Cependant, une formulation de type Lennard-Jones en « 12-6 » est généralement suffisante.

I.3.3. Dynamique moléculaire : principe et méthodes

I.3.3.1. Principe

D'un point de vue microscopique, les propriétés thermodynamiques d'un système constitué de *N* particules de masse m_i dépendent des 3*N* positions r_i et 3*N* impulsions p_i. La

dynamique moléculaire calcule la dynamique réelle du système à partir de laquelle des propriétés moyennées sur le temps peuvent être évaluées. Les positions des atomes sont dérivées des équations du mouvement de Newton, ce qui permet le calcul de leur trajectoire :

$$m_i\, dr_i/dt = p_i,\ dp_i/dt = F_i. \tag{I.47}$$

La force F_i dérive de l'énergie potentielle V_{tot} comme le gradient de celle-ci :

$$F_i = -\nabla_i V_{tot}\left(r_1,...,r_N\right) \tag{I.48}$$

L'énergie totale d'un système isolé devant être conservée lors d'une simulation, l'ensemble naturel de travail est l'ensemble microcanonique *NVE* pour lequel le nombre de particules, le volume et l'énergie totale sont conservés.

I.3.3.2. Méthodes

I.3.2.1. Algorithme d'intégration

L'énergie potentielle étant une fonction continue de toutes les coordonnées, le mouvement est impossible à décrire analytiquement en raison du couplage du mouvement des particules (problème à plusieurs corps). De ce fait, un algorithme d'intégration basé sur la méthode des différences finies se révèle nécessaire : le code de dynamique moléculaire DL_POLY, mis au point par W. Smith et al [47], utilise la méthode dite de *velocity Verlet* [48]. Contrairement à l'algorithme originel de L. Verlet [49], cette méthode permet le calcul des positions r, des vitesses v et des accélérations a à l'instant t sans perte de précision. Au pas $t+\delta t$, les positions sont calculées :

$$r\left(t+\delta t\right) = r\left(t\right) + v\left(t\right)\delta t + 1/2\, a\left(t\right)\delta t^2. \tag{I.49}$$

Les vitesses sont d'abord calculées au demi-pas ultérieur par :

$$v\left(t+1/2\,\delta t\right) = v\left(t\right) + 1/2\, a\left(t\right)\delta t \tag{I.50}$$

puis pas ultérieur à partir des accélérations déduites du calcul des forces :

$$v\left(t+\delta t\right) = v\left(t+1/2\,\delta t\right) + 1/2\, a\left(t+\delta t\right)\delta t. \tag{I.51}$$

Quant à la température instantanée T_{inst}, elle est reliée aux vitesses des atomes par :

$$T_{inst} = \frac{\sum_{i=1}^{N} m_i v_i^2\left(t\right)}{k_B f} \tag{I.52}$$

où k_B est la constante de Boltzmann et f le nombre de degrés de liberté du système ($3N$-6 pour une molécule, $3N$-3 pour un solide cristallisé).

I.3.3.2.2. Thermostat et barostat

Lors d'une simulation, le système doit être couplé à un réservoir de température définie T_{ext} (thermostat) pour être sûr que la température moyenne soit au plus près de la température désirée. Dans ces conditions, le système n'est plus décrit dans l'ensemble microcanonique *NVE* mais dans l'ensemble canonique *NVT*. Les thermostats de Nosé-Hoover [50] ou de Berendsen [51] les plus couramment utilisés tempèrent à chaque pas l'intégration des vitesses calculées.

De même la taille et la forme du système à simuler peuvent être ajustées dynamiquement en couplant le système à un barostat afin d'obtenir la pression moyenne désirée P_{ext} et/ou un tenseur de contrainte isotrope $\boldsymbol{\sigma}$. Les modélisations sont alors réalisées dans l'ensemble statistique *NPT* et/ou *N*$\boldsymbol{\sigma}$*T* grâce aux barostats de Hoover [52] ou de Berendsen [53].

I.3.3.2.3. Conditions périodiques et troncature des interactions

Pour s'affranchir des effets de bord dans la simulation de systèmes finis, des conditions aux limites périodiques sont introduites en répliquant la maille dans les trois directions (*l* fois dans la direction **a**, *m* fois dans celle de ***b*** et *n* fois dans celle de ***c***: le système à simuler contiendra ainsi $l \times m \times n$ mailles. Cet artifice permet de se limiter à un nombre d'atomes raisonnable ($N < 100000$ atomes), mais il introduit une périodicité factice qui ne permet pas de calculer sans précaution des propriétés de longueur de corrélation, comparable ou supérieure à la taille de la « boîte » de simulation.

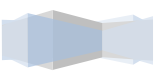
D'autre part, pour limiter le nombre d'interactions intermoléculaires à calculer, la décroissance très rapide des potentiels de type Van der Waals (voir (I.45)) permet de négliger les interactions au-delà d'un rayon égal à environ 2,5 fois la valeur du fonds du puits : ce rayon de « coupure », qui peut être pris égal à celui utilisé pour le calcul des forces électrostatiques (r_c), doit être inférieur à la moitié de la plus petite des dimensions de la « boîte » de simulation. Dans cette approximation, chaque atome ne « voit » au plus qu'une fois chacun des autres atomes répétés à l'infini via les conditions périodiques.

I.3.3.2.4. Calculs des fréquences de vibration

Cette étape prend toute son importance lors de l'optimisation du champ de forces intramoléculaire. Pour un champ de force donné et une géométrie optimisée, les dérivés

premières puis secondes de l'énergie, calculées par différences finies, conduisent au Hessian ; sa diagonalisation donne les fréquences.

Les méthodes de dynamique moléculaire ont de bons rendements sur le plan moléculaire ; elles sont également bien adaptées aux systèmes périodiques et donc à l'état cristallin. Cependant, la difficulté sera de définir les conditions de simulation (durée et nombre de pas d'intégration, constantes de temps du thermostat et du barostat, rayon de coupure, taille de la « boîte », etc. ...), mais aussi de disposer d'un champ de forces décrivant au mieux les diverses propriétés expérimentales.



I.4. Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté differents moyens théoriques permettant l'étude des propriétés moléculaires : les méthodes *ab-initio*, les méthodes DFT et enfin la dynamique moléculaire. Les différents théorèmes, approximations, fonctionnelles et bases ont été détaillés.

Ce manuscrit montre un aspect théorique original basé sur différentes approches théoriques complémentaires.

Dans l'étude du magnétisme moléculaire (partie II), deux approches ont été menées : la première, moléculaire, traite un fragment isolé. La fonctionnelle hybride B3LYP introduite dans le code GAUSSIAN03 couplée à différentes bases sera utilisée. Dans la deuxième approche, tout solide, traitant tout le cristal, les deux codes VASP et ASW seront utilisés.

Pour l'étude de la transition de spin (la partie III), nous avons mené une approche moléculaire à l'aide du code GAUSSIAN03. Les fonctionnelles B3LYP et B3LYP* couplées à différentes bases ont été utilisées. Une deuxième approche a été envisagée : il s'agit de la dynamique moléculaire.

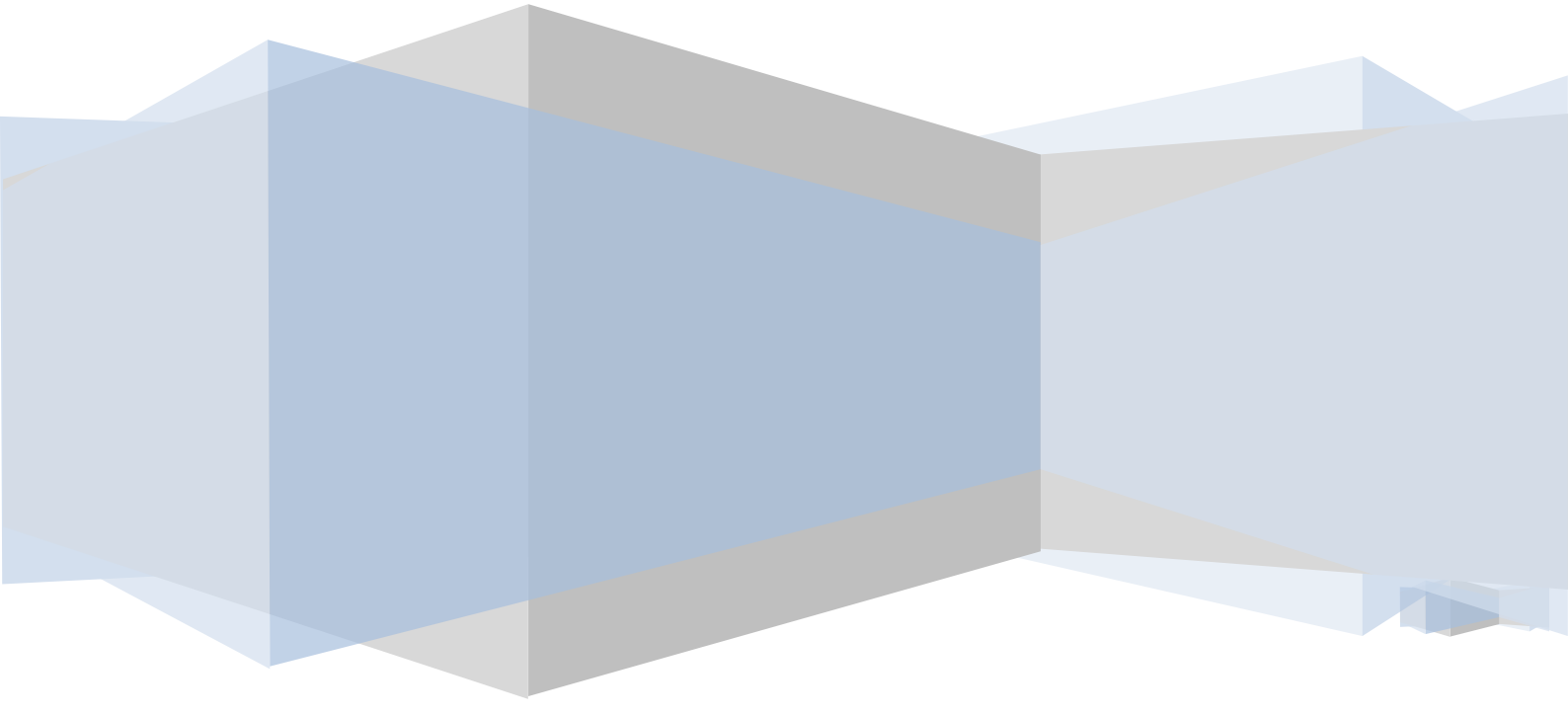
Références

1. W. Heisenberg, *Z. Physics*, **1927**, 43,172.
2. W. Koch, M. C. Holthausen, *"A Chemist's Guide to Density Functional Theory"*, Wiley-VCH, **2000**, Weinheim, Germany.
3. M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci.*,**1979**, 76, 6062.
4. M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **1927**, 84, 457.
5. D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **1928**, 24, 111.
6. F. Jensen, "*Introduction to computational chemistry"*, 1st edn. John Wiley and Sons, **1999**, NewYork.
7. M. Levy, *Phys. Rev. A*, **1982**, 26, 1200.
8. J.L. Rivail, *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, Savoirs actuels, InterEditions, **1989**, Editions du CNRS.
9. A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill, **1989**, New York, 466.
10. R.M. Dreizler, E.K.V. Gross, *Density functional theory: an approach to the manybody problem*, Springer, **1990**, Berlin Heidelberg, New York.
11. H. Paulsen, A. X. Trautwein, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 235, 197.
12. G. Berthier, *J. Chem. Phys.*, **1954**, 51, 363.
13. J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, **1954**, 22, 571.
14. H. Chermette, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 699.
15. E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei*, **1927**, *6*, 602.
16. L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **1927**, *23*, 542.
17. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **1964**, 136, 864.
18. W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A*, **1965**, *140*, 1133.
19. A. Zupan, thèse de Doctorat, Université de Ljubljana, **1996**.
20. P-A Cazade, thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, **2008**.
21. E. Betranhandy, thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, **2005**.
22. C. O. Almbladh et A. C. Pedroza, *Phys. Rev. A*, **1984**, 29, 2322.
23. A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098.
24. J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 8800.
25. J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **1992**, 45, 244.
26. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648.
27. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 1372.
28. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys Rev B*, **1988**, 37, 785.
29. V. Barone, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 226, 392.
30. M. Reiher, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6928.
31. D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, **1980**, **45**, 566.
32. A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098.
33. J. A. Pople, R. Ditchfield, W. J. Hehre, *J. Chem. Phys.*, **1971**, 54, 724.
34. J. A. Pople, R. Ditchfield, W. J. Hehre, *J. Chem. Phys.***, 1972**, 56, 2257.
35. Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara,

K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. D. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

36. A.R. Williams, J. Kübler, C. D. Gelatt, *Phys. Rev. B*, **1979**, 191, 6094.
37. V. Eyert, *Int. J. Quantum Chemistry*, **2000**, 77, 1007.
38. http ://www.castep.org
39. http ://www.icmab.es/siesta/
40. http ://www.abinit.org
41. http ://cms.mpi.univie.ac.at/vasp
42. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **1990,** 41, 7892.
43. W. F. van Gunsteren, H. J. C. Berendsen, Gromos, Laboratory of Physical Chemistry, University of Gröningen, **1987**.
44. M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of liquid*, Clarendon Press, Oxford, 5, 15, 46, 54, 56, 59,75-76, **1989**.
45. D. E. Williams, *J. Chem. Phys.*, **1967**, 47, 4680.
46. J.-P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*, second edition, paperback edition ed., Academic Press, Inc., San Diego, USA, **1990**.
47. W. Smith, T. R. Forester, I. T. Todorov, *The DL_POLY_2.20*, User Manual, Daresbury Laboratory, CCLRC, Daresbury, Warrington, U.K., **2009**.
48. W. C. Swope, H. C. Anderson, P. H. Berens, K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **1982**, 76, 637.
49. L. Verlet, *Phys. Rev.*, **1967**, 165, 201.
50. W. G. Hoover, *Phys. Rev*., **1985**, A31, 1695.
51. H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, J.*Chem. Phys.*, **1984**, 81, 3684.

PARTIE II : MAGNETISME MOLECULAIRE



II.1. Magnétisme moléculaire, équations et définitions

II.1.1. Equations de base du magnétisme

Les propriétés magnétiques des systèmes moléculaires découlent directement de la nature des interactions s'instaurant au sein de la structure [1]. Les mouvements des charges positives sur les noyaux et des charges négatives sur les électrons sont à l'origine des propriétés magnétiques d'une substance. Le magnétisme engendré par les électrons est 100 à 1000 fois plus important que celui dû aux noyaux.

Le spin d'un électron peut être comparé à une petite barre aimantée. De même, le mouvement orbital, qui est une circulation de charge autour du noyau, est semblable à l'aimantation d'un solénoïde. Ainsi l'électron ressemble à un aimant pouvant interagir avec un champ magnétique, ce qui produit une levée de dégénérescence de spin et d'orbitales.

En effet, pour un électron placé dans un champ magnétique $\vec{H}$, il y aura une interaction de ce dernier avec les moments magnétiques orbitaux et de spin. Une aimantation $\vec{M}$ sera alors créée avec l'induction magnétique $\vec{B}$:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}. \qquad \text{(II.1)}$$

La susceptibilité magnétique, notée χ, est donnée par :

$$\chi = \frac{\delta\vec{M}}{\delta\vec{H}}. \qquad \text{(II.2)}$$

Pour des champs magnétiques faibles, χ vaudra :

$$\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}}. \qquad \text{(II.3)}$$

Dans le système international SI, $\vec{H}$ et $\vec{M}$ s'expriment en $A.m^{-1}$, tandis que la susceptibilité magnétique est sans unité. Par contre, la susceptibilité magnétique molaire très utilisée s'exprime en mol^{-1}. Elle est la somme de deux contributions, celle due au diamagnétisme et celle due au paramagnétisme :

$$\chi = \chi^D + \chi^P \qquad \text{(II.4)}$$

Lorsque χ^D est dominant, le composé est diamagnétique ; dans le cas contraire, il est paramagnétique.

Nous avons coutûmé d'utiliser l'Hamiltonien Heisenberg de spin $\hat{H}$ qui prend en compte les interactions d'échange magnétique entre les spins ainsi que leur interaction avec le champ magnétique appliqué (effet Zeeman). $\hat{H}$ s'écrit alors :

$$\hat{H} = \hat{H}_{Zee} + \hat{H}_{Ech}. \tag{II.5}$$

L'Hamiltonien « Zeeman » se développe ainsi :

$$\vec{H}_{Zee} = \beta g \hat{S} \vec{H}, \tag{II.6}$$

β étant le magnéton de Bohr égal à $9{,}27 \cdot 10^{-4}$ A.m^2, g le rapport gyromagnétique de l'électron, $\hat{S}$ est l'opérateur du moment de spin $\hat{S} = \sum_i \hat{s}_i$ somme des moments individuels de spin du système $\hat{s}_i$.

Quant aux interactions magnétiques entre les spins, elles sont décrites par l'Hamiltonien d'échange de Heisenberg H_{Ech} [2] :

$$H_{Ech} = -2J\hat{S}_A\hat{S}_B, \tag{II.7}$$

J étant la constante de couplage. Son signe permet de classer les interactions en deux types : pour les valeurs de J négatives, les interactions sont antiferromagnétiques, tandis que pour les valeurs positives, elles sont ferromagnétiques.

A une température donnée *T*, l'aimantation molaire *M*, d'un système à *n* niveaux énergétiques discrets E_n, suit une répartition de Boltzman :

$$M = N \sum_n \left(-\frac{\partial E_n}{\partial H} \right) e^{\left(-\frac{En}{kT}\right)} \Big/ Z \tag{II.7}$$

où *Z* est la fonction de partition :

$$Z = \sum_n e^{-E_n/kT} \tag{II.8}$$

Cette dernière permet d'évaluer l'aimantation :

$$M = NkT \frac{\partial LnZ}{\partial H} \tag{II.9}$$

et la susceptibilité :

$$\chi_M = \frac{\partial M}{\partial H} = NkT \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial H^2}. \tag{II.10}$$

En 1932, Van Vleck proposa une méthode générale destinée à interpréter les mesures magnétiques à partir des équations fondamentales du magnétisme [3]. L'idée de départ était de décrire les niveaux d'énergie E_n en fonction des puissances du champ magnétique H :

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}H + E_n^{(2)}H^2 + E_n^{(3)}H^3 + ... \quad \text{(II.11)}$$

Une démonstration complète des équations utilisées dans le modèle Van Vleck est donnée dans les références [4,5]. La susceptibilité magnétique molaire :

$$\chi_M = N\frac{\sum_n \left(\frac{E_n^{(1)^2}}{kT} - 2E_n^{(2)}\right)\exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT}\right)} \quad \text{(II.12)}$$

fait intervenir les perturbations « Zeeman » du premier et second ordre, calculées à partir de la théorie de perturbation, $E_n^{(1)}$ et $E_n^{(2)}$. La méthode de Van Vleck ne s'applique que pour les champs faibles pour lesquels l'aimantation varie linéairement en fonction du champ (II.3).

II.1.2. Quelques définitions

II.1.2.1. Le diamagnétisme

La matière est généralement diamagnétique [6,7] en raison de l'interaction du champ magnétique avec le cortège électronique qui se comporte comme un circuit électronique induisant un champ magnétique de sens opposé au champ externe appliqué (loi de Lenz). La susceptibilité magnétique, négative, est de l'ordre de -10^{-6}.cm^3.mol^{-1}. Le diamagnétisme peut être observé sur les atomes de gaz rares, mais également dans certains composés où les ions possèdent des couches électroniques complètes.

II.1.2.2. Le paramagnétisme

Le paramagnétisme est observé pour les substances qui possèdent des électrons non appariés et par suite un moment magnétique *S* couplé à un moment magnétique orbital. La susceptibilité paramagnétique est positive, supérieure en valeur absolue à celle des composés diamagnétiques. Dans le cas de centres métalliques n'interagissant pas entre eux, le composé paramagnétique voit sa susceptibilité varier en fonction de la température suivant la loi de Curie :

$$\chi^P = \frac{C}{T} \quad \text{(II.13)}$$

où C, la constante de Curie, est définie par :

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k} \quad \text{(II.14)}$$

(g, le facteur gyromagnétique, est égal à 2,0 pour un électron libre, μ_B est le magnéton de Bohr).

Chaque centre magnétique en interaction ressent l'influence de l'aimantation moyenne des autres centres. La dépendance avec T de χ est légèrement différente et suit la loi de Curie-Weiss :

$$\chi^P = \frac{C}{T-\theta} \tag{II.15}$$

θ est la température de Weiss donnée par l'équation suivante

$$\theta = \frac{zJS(S+1)}{3k} \tag{II.16}$$

z étant le nombre de voisins proches. Dans le cas où θ est positive, les interactions entre les spins sont ferromagnétiques ; dans le cas où elle est négative, elles sont antiferromagnétiques. Rappelons que χ^P est toujours positive, d'amplitude beaucoup plus importante que son homologue diamagnétique : elle est de l'ordre de 10^{-4} $cm^3.mol^{-1}$.

II.1.2.3. Le ferromagnétisme

Dans les sections précédentes, nous venons de parler d'une aimantation en présence d'un champ magnétique externe. Mais une question se pose : qu'arrive-t-il si le champ magnétique externe est annulé ? Certains matériaux, au-dessous d'une certaine température (appelée température de Curie T_C), présentent une aimantation spontanée en l'absence de tout champ magnétique externe. Dans ce cas, il y aura un alignement parallèle des spins dans une même région : cela constitue le ferromagnétime. Une propagation de ces interactions à longue distance et au-dessous de T_C produit une aimantation maximale à basse température qui décroît avec la température pour s'annuler à $T = T_C$. Pour des températures supérieures à T_C, le matériau est paramagnétique et suit la loi de Curie-Weiss.

II.1.2.4. L'antiferromagnétisme

Les interactions antiferromagnétiques tendent à aligner les moments magnétiques de façon antiparallèle. Si les espèces impliquées possèdent les mêmes valeurs du moment magnétique, ceci implique une disparition des propriétés magnétiques du composé en dessous d'une certaine température appelée température de Néel (T_N). Cependant, au-dessus de cette température, le composé aura encore un comportement de type Curie-Weiss, mais ici θ sera négatif.

II.1.2.5. Le ferrimagnétisme

Le composé ferrimagnétique présente lui-aussi une aimantation spontanée en absence de champ magnétique pour des températures au-dessous d'une valeur critique T_C, mais avec des spins antiparallèles. Cependant, il diffère du composé antiferromagnétique par le fait que les espèces n'ont pas les mêmes valeurs de moments magnétiques. Il en résulte un moment magnétique total non nul. Au-dessus de T_C, le matériau suit la loi de Curie-Weiss, θ étant négatif.

En résumé, nous venons de décrire brièvement quatre comportements non diamagnétiques schématisées dans la figure II.1 :

(1) Cas de composés paramagnétiques avec une orientation désordonnée de spins.

(2) Cas d'un matériau ferromagnétique pour des températures inférieures à T_C, pour lesquelles les spins sont orientés parallèlement.

(3) Cas d'un matériau antiferromagnétique pour des températures inférieures à T_N avec une orientation antiparallèle des spins.

(4) Cas d'un matériau ferrimagnétique présentant des températures inférieures à T_C une orientation antiparallèle et non compensée des spins.

(1) (2) (3) (4)

Figure II. 1 : Les quatres comportements non diamagnétiques présents dans la nature.

Après avoir décrit les différentes équations et définitions du magnétisme moléculaire, nous allons présenter, dans les parties suivantes, des études théoriques pour deux analogues de bleu de Prusse ainsi que pour le complexe $[Fe(pz)_2]_x$. Ces études se focaliseront essentiellement sur l'examen du magnétisme à travers la constante de couplage J.

II.2. Etat de l'art, but et détails des calculs

II.2.1. Importance des calculs théoriques

La susceptibilité magnétique est une donnée accessible expérimentalement par un suivi des propriétés magnétiques. Le calcul de la constante de couplage J est quand à lui plus délicat en raison de la présence fréquente de plusieurs sites magnétiques voisins. La solution passe par les calculs théoriques. Afin de faciliter la tâche, les chercheurs ont fait appel aux méthodes théoriques qui permettent non seulement le calcul de J mais aussi la compréhension des propriétés magnétiques et structures électroniques du système étudié.

Dans cette partie de la thèse, le magnétisme moléculaire sera étudié à travers le calcul de la constante de couplage J entre deux ions métalliques voisins pour deux analogues de bleu de Prusse ainsi que pour le complexe $[Fe(pz)_2]_x$.

II.2.2. Travaux théoriques récents

Au cours de ces années, un grand nombre de travaux théoriques a été consacré au calcul de la constante de couplage J. De façon générale, l'étude se fait par le moyen d'un calcul moléculaire en utilisant le code GAUSSIAN03. Les auteurs effectuent artificiellement un découpage de la molécule et étudient un fragment de la structure.

Nishino et al. [8,9] a, par exemple, étudié des modèles moléculaires de la forme $[(NC)_6$-M-CN-M'-$(CN)_6]$ afin de déterminer J et comparé leurs résultats aux données expérimentales. Des études sur la température critique des analogues de bleu de Prusse ont été, par ailleurs, réalisées par Weihe et Güdel [10]. En 2005, Ruiz et al. [11] se sont intréssés aux complexes de type $[(NC)_5$M-CN-M'$(CN)_5]^{n-}$. Deux des six cyanures dans ce complexe sont prédits en géométrie *trans*, induisant un couplage fortement ferromagnétique. Pour les composés constitués à partir des métaux de la seconde et troisième rangée du tableau périodique, des couplages plus forts sont obtenus, comparés à ceux constitués par les éléments de la première période. Un autre facteur influant sur J est la configuration électronique $t_{2g}^m - t_{2g}^n$. En outre, intervient le couplage du carbone C avec un atome ayant un état d'oxydation égal à + 3, et celui de l'azote N à un métal possédant un état d'oxydation égal à + 2.

Eyert et al. ont publié un travail se basant sur un calcul tout solide pour $CsM[Cr(CN)_6]$ avec M = Mn, Ni [12]. Les effets d'échange et de corrélation ont été traités par l'approximation locale de la densité (LDA), la méthode est celle de l'onde sphérique augmentée (ASW) qui permet d'étudier les propriétés électroniques et magnétiques ainsi que celles de liaisons chimiques suivant différents critères. Le protocole des calculs consiste à supposer en premier lieu une configuration non magnétique (NM). Ces calculs sont suivis par une configuration de spin polarisé (SP) qui rend compte implicitement d'un ordre ferromagnétique (SPF). Sur la base de ces calculs, ces auteurs ont démontré que les propriétés électroniques sont gouvernées par les orbitales 3d des deux métaux de transition pour chaque complexe, ainsi que celles 2p des C et N. Les calculs magnétiques ont donné une aimantation de - 2 μ_B pour le complexe $CsMn[Cr(CN)_6]$, et de + 5 μ_B pour $CsNi[Cr(CN)_6]$ désignant l'état ferromagnétique comme état fondamental.

II.2.3. Objectif de ce travail

Dans cette partie, nous allons détailler l'étude du magnétisme moléculaire à partir de la constante de couplage J en abordant deux types de calcul : moléculaire et tout solide. Le choix s'est porté sur deux analogues du bleu de Prusse $KM[Cr(CN)_6]$ avec M = V, Ni, ainsi que sur le complexe $[Fe(pz)_2]_x$. A cet égard, il est important de souligner que la détermination de J par le calcul tout solide n'a à ce jour, à notre connaissance, jamais était réalisé. Par ailleurs, par le biais des spectroscopies IR et Raman, nous nous sommes intéressés aux forces de liaison. Une attention particulière sera consacrée au magnétisme moléculaire et à la structure électronique se basant sur l'analyse des DOS ainsi que les ECOV.

Ces deux analogues de bleu de Prusse ont été sélectionnés pour des raisons différentes:

1. Notre choix s'est porté tout d'abord sur un complexe ferromagnétique et un autre antiferromagnétique.
2. Par ailleurs, nous avons voulu étudier une famille dont la valeur de J_{exp} et de $T_{N_{\text{exp}}}$ est très élevée (cas du complexe $KV[Cr(CN)_6]$ [13]).
3. En outre, un des deux métaux varie en composition alors que l'autre (Cr) reste constant afin d'étudier les propriétés magnétiques résultantes.

Différentes raisons ont contribué à l'étude du complexe $[Fe(pz)_2]_x$:

1. Aucune étude théorique n'était connue.

a. Fe^{2+} en d^6 dans un champ tétraédrique est un HS, une comparaison entre la force du champ tétraédrique et celle du champ octaédrique était possible.

2. L'influence de la stéréochimie du Fe^{2+} sur son état de spin et sur la transition sera aussi examinée.

II.2.4. Détails des calculs

A. Pour le calcul moléculaire, le code numérique GAUSSIAN03 [14] a été utilisé. Compte tenu des problèmes rencontrés pour le maintien des densités de spin constantes sur les métaux de transition, nous avons également eu recours au code JAGUAR [15]. La structure électronique a été évaluée au sein des calculs moléculaires dans le cycle auto-cohérent (SCF) grâce à la fonctionnelle hybride B3LYP dans son adaptation à la structure magnétique UB3LYP (U pour « unrestricted ») [16,17]. La base LanL2DZ, contenant la double-ξ avec le potentiel effectif Los Alamos [18,19] a été choisie. Des tests préliminaires ont donné les meilleures valeurs de l'énergie et de J. Il s'agit d'une base de valence double zéta (DZ) avec la combinaison globale de l'ensemble de base de type « effectif core potential » ECP, désignée ainsi sous le nom de la base de « LANL2DZ ». Les résultats sont de même comparés avec une base de valence, la triple zéta (TZV).

B. Pour les deux analogues du bleu de Prusse, et afin d'utiliser les mêmes paramètres structuraux pour chacun des deux complexes dans les deux types de calculs, nous avons eu recours à une optimisation géométrique pour les deux systèmes : les données cristallographiques du complexe $KV[Cr(CN)_6]$ montrent la présence de lacunes qui n'existent pas dans $KNi[Cr(CN)_6]$. Dans le code de calcul VASP [20], les paramètres ont été initialisés en prenant ceux de $CsNi[Cr(CN)_6]$ [12]. Les calculs sont basés sur des pseudo-potentiels ultra-doux US-PP (« Ultra Soft Pseudo-Potentials ») [21] construits au sein de la LDA [22]. Le tableau II. 1 montre les structures optimisées utilisées dans le calcul moléculaire et « tout solide » pour ces deux analogues. La symétrie dans le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (Z = 4) [12] a été conservée. L'implantation du potassium K^+ est nécessaire pour la stabilité et la neutralité de la molécule.

Pour la suite du calcul tout solide, la méthode ASW associée à l'approximation LDA qui est implantée [23,24], a été utilisée. Trois sphères vides ont été introduites E, E_1 et E_2 entre les atomes de la molécule. Nous rappelons que la méthode ASW consiste en une combinaison des fonctions sphériques de Hankel et Bessel qui sont des solutions appropriées de l'équation de

Schrödinger dans un potentiel fort et faible respectivement. Le rayon des sphères utilisées pour les atomes vaut : K= 4,3578 a_B, Cr = 2.3484 a_B, Ni = 2,5875 a_B, C = 1,3290 a_B, N =1,0278 a_B.

La convergence a été obtenue, pour un nombre progressif de points k (1469), avec un $\Delta Q = 10^{-8}$ Ryd. pour la densité de charge, démontrant la fiabilité de la méthode.

		$KV[Cr(CN)_6]$ a= 10,52 Å [12]			**$KNi[Cr(CN)_6]$ a= 10,64 Å [12]**		
Atome	**Position Wyckoff**	**x**	**y**	**z**	**x**	**y**	**z**
K	*(4c)*	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
V	*(4a)*	0	0	0			
Ni	*(4a)*				0	0	0
Cr	*(4b)*	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
C	*(24f)*	0,309	0	0	0,306	0	0
N	*(24f)*	0,192	0	0	0,188	0	0

	$d_{optimisées}$ (Å)		**$d_{optimisées}$ (Å)**
Cr-C	2,01	***Ni-C***	2,03
V-N	2,01	***V-N***	2,04
C-N	1,24	***C-N***	1,24

Tableau II. 1 : Paramètres résultant de l'optimisation géométrique des deux complexes dans la méthode VASP : structures cristallographiques et distances.

Pour le complexe $[Fe(pz)_2]_x$, les mêmes conditions de travail ont été utilisées. Les calculs ont convergé sur des maillages de la première zone de Brillouin. Les critères de convergence dans le processus auto-cohérent ont été fixé à $\Delta E = 10^{-8}$ eV pour l'énergie totale et une différence de densité de charge égale à 10^{-8} entre deux itérations successives. La liaison chimique a été examinée suivant le critère COOP (« *Crystal Orbital Overlap Population* ») basé sur le recouvrement d'orbitales cristallines. Dans les tracés des COOP, les valeurs positives, négatives et nulles sont synonymes respectivement d'intéractions liantes, antiliantes et non liantes.

La fonction « *electron localization function* » ELF, fournie par une analyse dans l'espace direct, permet de décrire la localisation électronique autour des espèces atomiques. Les valeurs prises par la fonction ELF sont comprises entre 0 et 1 (fonction normalisée, sans dimension). En outre, la valeur 0 correspond à une localisation électronique très faible voir nulle (zone bleue), tandis qu'elle s'approche de 1 pour des régions où les électrons sont

appariés en paires libres ou pour des régions où des électrons célibataires existent, i.e. pour des densités électroniques fortes (zone rouge). La valeur médiane 0,5 correspond à la localisation électronique du gaz d'électrons libres synonyme alors d'une délocalisation importante (zone verte). Ce type de résultats s'extrait aisément d'un calcul à base de pseudo-potentiels VASP.

Afin de déterminer la structure cristallographique pour les deux types de calculs, nous avons eu recours chaque fois au fichier cristallographique CIF donné par Patrick et al. [25], les distances étant d_{Fe-Fe} = 3,880 Å, d_{Fe-N} = 2,027 Å, d_{N-C} = 1,337 Å, d_{C-C} = 1,370 Å, d_{C-H} = 0,964 Å.

II.3. Analogues du bleu de Prusse

En 1704, Diesbach, un teinturier berlinois travaillant sur des pigments ferreux obtenus à partir de sang de bœuf, prépara par hasard un pigment bleu qui deviendra plus tard le premier pigment artificiel, nommé le bleu de fer [26]. Les premières publications scientifiques apparurent peu après [27]. Très rapidement, ce pigment bleu fit une belle carrière comme pigment chez les artistes peintres. Ces derniers l'utilisèrent dans de nombreux domaines, et par conséquent, ce pigment change de nom avec la méthode d'utilisation et le lieu, commençant par le bleu de Hambourg, au bleu de bronze, puis bleu de Paris, bleu céleste, bleu de Haarlem, bleu oriental ou bleu de potasse. Au XIX^{ème} siècle, l'armée prussienne l'utilisa comme principal colorant des uniformes d'où son nom définitif de bleu de Prusse.

Le bleu de Prusse, étant connu comme étant l'un des plus anciens composés de chimie de coordination, plusieurs chercheurs se sont mobilisés afin d'en comprendre la composition, la structure, la couleur, les propriétés chimiques avant de synthétiser de nouveaux complexes.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, les analogues de bleu de Prusse ont fait l'objet d'un grand intérêt compte tenu de leurs propriétés magnétiques au point de vue de la température d'ordre magnétique élevé (T_C : température de Curie), ainsi que leurs propriétés photomagnétiques. Certains de ses complexes présentent aussi une transition thermique de premier ordre, qui peut être associée à un transfert de charge d'un électron d'un métal à l'autre.

II.3.1. Analogues de bleu de Prusse : caractéristiques et propriétés

II.3.1.1. Présentation générale

Pour synthétiser un bleu de Prusse, il suffit de mélanger dans l'eau du chlorure de Fe(III) avec de l'hexacyanoferrate (II) de potassium. Un précipité bleu apparaît, il s'agit du complexe $Fe_4[Fe(CN)_6]_3.15H_2O$ [28] dont la structure cubique possède un paramètre de maille de 10,2 Å. Les ions Fer sont reliés entre eux par des ponts de cyanures CN^-. La formulation $Fe_4[Fe(CN)_6]_3.15H_2O$ est appelée « forme insoluble », alors que la « forme soluble » est celle de formule $KFe^{III}Fe^{II}(CN)_6$, la seule différence est la présence des potassium dans les sites

interstitiels. Compte tenu de la difficulté d'obtenir des cristaux, la structure cristalline a été résolue seulement dans les années 1970 (Figure II.2). Elle est cubique à face centrée $F\bar{4}3m$.

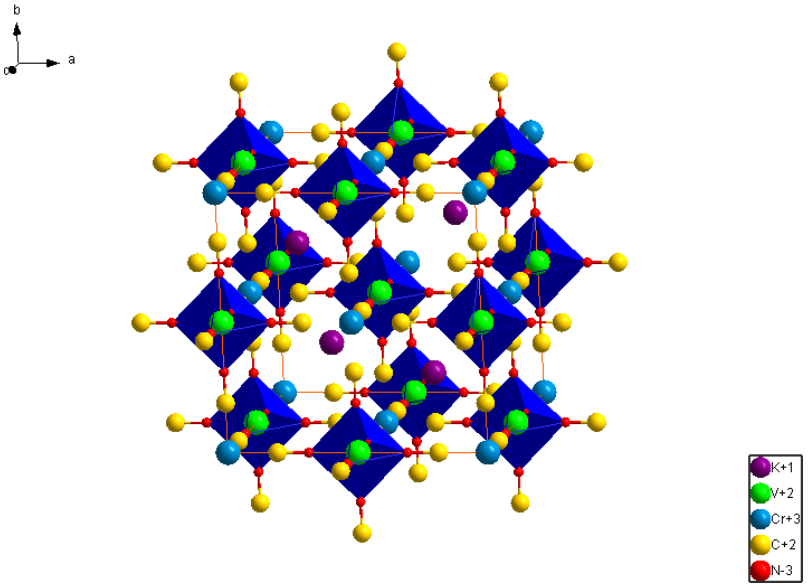


Figure II. 2 : Maille élémentaire d'un analogue du Bleu de Prusse. Les octaèdres bleus représentent les ions $[M(II)(CN)_6]^{4-}$ alors que les sphères bleues sont les ions de M'(III).

Dans certains cas, des sites peuvent être sont vacants ou remplis de molécules d'eau. Ces dernières peuvent être positionnées par des analyses par diffraction des neutrons [29].

II.3.1.2. Propriétés

Avant de présenter les propriétés magnétiques, il est aussi évident de discuter de la couleur bleue des analogues du bleu de Prusse : l'origine de cette couleur du bleu de Prusse est due à une bande d'intervalence Fe(II) → Fe(III) située à une énergie à 700 nm.

Certains des analogues du bleu de Prusse présentent le phénomène de tautomérie de valence ou transfert de charge, nous pouvons citer la famille des analogues à base de FeCo. Sato, Hashimoto et al. [30] ont travaillé pour la première fois sur le complexe $K_{0,2}Co_{2,4}$-$[Fe(CN)_6]\cdot 6.9H_2O$. L'équipe japonaise a montré que l'aimantation et la température de l'ordre magnétique de ce composé ont augmenté sous irradiation par la lumière visible à basse température. Par la suite, la série de composés FeCo a été très étudiée, principalement par deux groupes de recherche. Les aspects structuraux ont été décrits en détail par un groupe français : Verdaguer, Bleuzen et al. [31] alors que le groupe japonais a orienté ses études sur les effets photomagnétiques [30]. Les études structurales et magnétiques sur ces composés ont montré une forte dépendance des propriétés magnétiques avec le taux de cations insérés dans la structure mais également avec la flexibilité du réseau [31]. Un analogue de type $A_xCo[Fe(CN)_6]_{(8+x)/3}$, contenant une grande quantité de cation alcalin A^+ et par conséquent

très peu de lacunes, ne présentera pas d'effet photomagnétique du fait de la rigidité du réseau. En effet le transfert d'électron s'accompagne d'une variation Δr de la longueur de liaisons dans les paires Fe-CN-Co [31]. Une abscence totale de cation alcalin ne permettera pas l'observation de photomagnétisme car les cations alcalins sont nécessaires au transfert de charge photo-induit dans ces deux réseaux. D'après des études d'absorption X, ils montrent que seuls les ions Co, proches des sites tétraédriques contenant un ion alcalin, subissent le transfert de charge [31]. D'autres complexes présentent aussi le phénomène de photocommutation, nous allons citer l'analogue de bleu de Prusse de formule $RbMn[Fe(CN)_6]$ étudié par Ohkoshi et al. [32]. Par la suite, Tokoro et al. [33] a étudié le même composé qui présente le phénomène de photocommutation et de transition de spin. Par la suite, l'équipe de Bousseksou et al. a effectué des études par spectroscopie Raman sur ce complexe [34].

Le but des chercheurs est de synthétiser des aimants à base de molécules analogues de bleu de Prusse caractérisés par de hautes températures critiques T_C, tout en interprétant les propriétés à partir de la théorie du champ moléculaire proposée par Néel en 1948 [35], et des modèles orbitalaires qui permettent de définir la nature de l'interaction magnétique entre les centres métalliques. A partir de ces théories, la température d'ordre T_C qui en dérive peut en effet s'écrire sous la forme :

$$T_C = \frac{\sqrt{Z_M Z_{M'}}\,|J|\sqrt{xS_M\left(S_M+1\right)S_{M'}\left(S_{M'}+1\right)}}{3k_B} \qquad \text{(II.17)}$$

avec Z_M et $Z_{M'}$ le nombre d'atomes voisins pour chacun des métaux désignés par M et M', S_M et $S_{M'}$ représentent le spin local sur M et M' respectivement, x est la stœchiométrie dans le complexe $M'[M(CN)_6]_x$, et k_B représente la constante de Boltzman. J est la constante de couplage entre M et M' qui permet de déterminer la nature de l'interaction entre eux. Une valeur positive de J désigne un couplage ferromagnétique alors qu'une valeur négative désigne un couplage antiferromagnétique.

En DFT, J pour un fragment dinucléaire $(CN)_5M'$-NC-$M(NC)_5$ peut être estimé, comme étant la différence d'énergie entre deux états : HS « haut spin » et BS (« broken-symmetry »). Deux méthodes sont à notre disposition :

1. En appliquant la méthode BS proposée par Noodleman [36]:

$$E_{HS} - E_{BS} = -2S_1S_2J \qquad \text{(II.18)}$$

2. L'approche non-projetée (« non-projected ») qui s'écrit sous la forme :

$$E_{HS} - E_{BS} = -\left(2S_1S_2 + S_2\right)J \qquad \text{(II.19)}$$

S_1 et S_2 correspondent aux spins totaux du centre paramagnétique. Pour un complexe hétérodinucléaire S_1 est supérieure à S_2, et nous considérons l'Hamiltonien de Heisenberg de la forme [37]:

$$\hat{H} = -J\hat{S}_1\hat{S}_2 \qquad \text{(II.20)}$$

E_{HS} correspond à l'énergie de la solution haut spin désignant l'état ferromagnétique FM, alors que E_{BS} correspond à l'énergie de la solution BS.

Face à ces deux écoles pour le calcul de J, le choix de l'une par rapport à l'autre reste jusqu'à présent un sujet de débat [38,39]. Cependant, nous avons choisi d'utiliser la méthode non-projetée, vu que dans le cadre de la DFT, elle a permis d'obtenir les meilleurs résultats.
La Figure II. 3 schématise un fragment de structure d'un analogue de bleu de Prusse montrant les deux métaux de transition pontés par des cyanures CN^-.

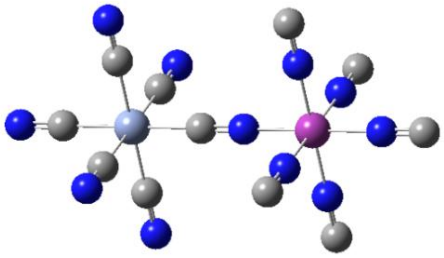


Figure II. 3 : Fragment de structure d'un analogue du bleu de Prusse. La couleur bleue représente l'azote, la couleur grise le carbone, au centre des octaèdres se trouvent les deux métaux de transition.

M-M'	Composé	Configuration M/M'	T_C/T_N	Ref.
Cr^{III}-V^{II}	$KV[Cr(CN)_6].2H_2O$	t_{2g}^3- t_{2g}^3	376	[40]
Cr^{III}-V^{II}/V^{III}	$K_{0.058}V[Cr(CN)_6]_{0.79}(SO_4)_{0.058}$	t_{2g}^3- t_{2g}^3/ t_{2g}^2	372	[41]
	$K_{0.50}V[Cr(CN)_6]_{0.95}.1.7H_2O$	t_{2g}^3- t_{2g}^3/ t_{2g}^2	350	[42]
	$V[Cr(CN)_6]_{0.86}.2.8H_2O$	t_{2g}^3- t_{2g}^3/ t_{2g}^2	315	[43]
	$V[Cr(CN)_6]_{0.69}.(SO_4)_{0.23}3.0H_2O$	t_{2g}^3- t_{2g}^3/ t_{2g}^2	315	[44]
Cr^{III}-Cr^{II}	$[Cr_5(CN)_{12}].10H_2O$	t_{2g}^3- $t_{2g}^3e_g^1$	240	[45]
Mn^{II}-V^{II}	$(ET_4N)_{0.5}Mn_{1.25}[V(CN)_6]_{8/9}.4.4H_2O$	$t_{2g}^3e_g^2$- t_{2g}^3	230	[46]
Fe^{III}-Co^{II}	$Co_3[Fe(CN)_6]_2$	t_{2g}^5- $t_{2g}^5e_g^2$	14	[47]
Cr^{III}-Ni^{II}	$Ni_3[Cr(CN)_6]_2.9H_2O$	t_{2g}^3- $t_{2g}^6e_g^2$	60	[48,49]
	$CsNi[Cr(CN)_6]_2.2H_2O$	t_{2g}^3- $t_{2g}^6e_g^2$	90	[49]

Tableau II. 2 : Valeurs expérimentales des T_C ou T_N de certains composés.

Dans le tableau II. 2, sont rassemblés en égard à la configuration électronique, les températures de Curie d'un certain nombre d'analogues du bleu de Prusse.

II.3.2. Résultats et discussions

II.3.2.1. Cas de la molécule isolée

II.3.2.1.1. Calcul de J

Les trois métaux de transition utilisés Cr, V et Ni correspondent aux ions de la forme $Cr^{III}(d^3)$, $V^{II}(d^3)$ et $Ni^{II}(d^8)$. Dans le cas du complexe Cr-V, il s'agit donc d'une interaction $t_{2g}^3 - t_{2g}^3$ alors qu'elle est de la forme $t_{2g}^3 - t_{2g}^6 e_g^2$ pour le complexe Ni. D'après Kahn [1] et Ruiz [11], nous nous attendons à une interaction antiferromagnétique dans le premier cas, alors qu'elle est ferromagnétique dans le second cas.

Pour expliquer l'interaction entre les deux métaux de transition dans chacun des deux complexes, nous allons considérer une molécule binucléaire A-B où A et B représentent les métaux de transition possédant respectivement n_A et n_B électrons impairs. La densité de spin local sur chacun des deux atomes sera alors $S_A = n_A/2$ et $S_B = n_B/2$. Si nous négligeons l'interaction directe entre A et B, les électrons impairs n_A occupent les n_A orbitales notées a_μ centrées autour de A, qui sont partiellement délocalisées suivant les ligands voisins. De même, les électrons impairs n_B occupent les orbitales n_B notées b_ν et centrées sur B. Ces orbitales a_μ et b_ν ne sont pas de type moléculaires, et sont appelées orbitales magnétiques naturelles [4,50]. Elles sont le plus souvent délocalisées vers les mêmes directions, un recouvrement entre elles peut avoir lieu. En d'autres termes, la densité de ce recouvrement $\rho_{\mu\nu}$ est :

$$\rho_{\mu\nu}(i) = a_\mu(i) b_\nu(i) \qquad \text{(II.21)}$$

L'interaction électronique entre A et B est gouvernée par les densités du recouvrement entre les paires d'orbitales magnétiques comme cité dans l'équation (II.21).

En outre, l'Hamiltonien provenant de l'interaction isotropique entre A et B, s'écrit sous la forme :

$$H = -JS_A.S_B \qquad \text{(II.22)}$$

avec J égale à :

$$J = \frac{2}{n_A n_B \mu} \sum_\nu J_{\mu\nu} \qquad \text{(II.23)}$$

$J_{\mu\nu}$ représente les contributions impliquant les orbitales magnétiques. En ignorant les polarisations de spin dans l'expression de $J_{\mu\nu}$ nous obtenons :

$$J_{\mu\nu} = 2k_{\mu\nu} + 4\beta_{\mu\nu}S_{\mu\nu} \qquad \text{(II.24)}$$

où :

$$\begin{aligned} k_{\mu\nu} &= \left\langle a_\mu(i)b_\nu(j) \middle| 1/r_{ij} \middle| a_\mu(j)b_\nu(i) \right\rangle \\ S_{\mu\nu} &= \left\langle a_\mu(i) \middle| b_\nu(i) \right\rangle \\ \beta_{\mu\nu} &= \left\langle a_\mu(i) \middle| h(i) \middle| b_\nu(j) \right\rangle \end{aligned} \qquad \text{(II.25)}$$

$h(i)$ représente l'hamiltonien d'un seul électron prenant en compte l'énergie cinétique de l'électron i et de son interaction avec les electrons voisins.

L'équation (II.24) s'applique quand le carré de l'intégrale $S_{\mu\nu}^2$ est négligeable par rapport à 1. L'intégrale d'échange de deux électrons $k_{\mu\nu}$ est toujours positive, ainsi le premier terme de l'équation (II.25) est une contribution ferromagnétique. Au contraire, $\beta_{\mu\nu}$ et $S_{\mu\nu}$ possèdant des signes opposés, le second terme apporte une contribution antiferromagnétiquement.

Quand a_μ et b_ν possèdent la même symétrie, le terme $4\beta_{\mu\nu}S_{\mu\nu}$ de signe négatif, est le plus souvent prédominent, par conséquent $J_{\mu\nu}$ est négatif, l'interaction sera alors antiferromagnétique. Dans le cas où a_μ et b_ν ne possèdent pas la même symétrie, $\beta_{\mu\nu}$ et $S_{\mu\nu}$ sont tous deux nuls, les deux orbitales sont dites orthogonales. Le signe de J est celui de $k_{\mu\nu}$ donc positif, et l'interaction est ferromagnétique.

Dans le cas des analogues de bleu de Prusse, l'interaction sera la somme de contributions J_{mn} impliquant les paires des orbitales magnétiques. Dans le cas où les deux métaux de transition ont leurs électrons dans des orbitales de type t_{2g} (cas du complexe KV[Cr(CN)$_6$]), la contribution $J_{t_{2g}t_{2g}}$ favorise une interaction antiferromagnétique. Alors que la contribution $J_{e_g t_{2g}}$ dans le cas du complexe KNi[Cr(CN)$_6$], impliquant les électrons célibataires des orbitales de type t_{2g} du Cr et e_g du Ni, l'interaction est ferromagnétique.

La Figure II. 4 montre les deux orbitales de même type t_{2g} du Cr et du V, se trouvant dans le même plan avec le cyanure (ligand pontant). Les orbitales t_{2g} du Cr(CN)$_6$ sont délocalisées vers les orbitales vides π^* du ligand CN^-. L'interaction résultante est antiferromagnétique.

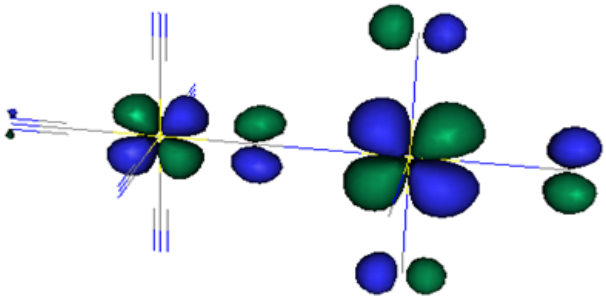


Figure II. 4 : Orbitales moléculaires du complexe KV[Cr(CN)$_6$] obtenues à l'aide du code GAUSSIAN03.

La Figure II. 5 représente le recouvrement ferromagnétique entre les orbitales orthogonales de symétrie différentes t_{2g} du Cr et e_g du Ni. Une délocalisation du motif Cr(CN)$_6$ envers les orbitales vides π^* existe.

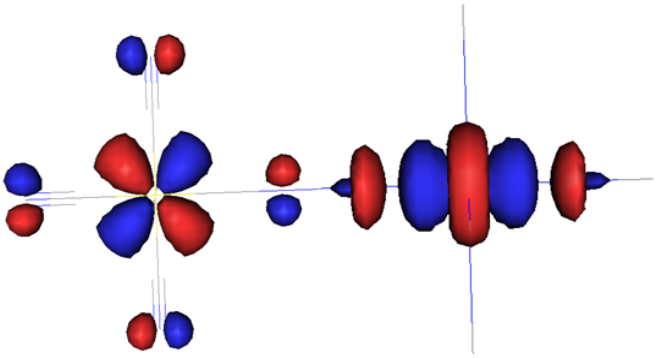


Figure II. 5 : Orbitales moléculaires du complexe KNi[Cr(CN)$_6$], obtenues à l'aide du code GAUSSIAN03.

Afin d'évaluer la constante J, des calculs ont été effectués en utilisant différentes bases (la formule II.19). Les valeurs correspondantes de J sont regroupées dans le tableau II. 3 :

Complexe	**LanL2DZ**	**3-21G**	**TZV**	***J* [11]**	***J* [9]**
Cr-V	- 296 cm^{-1}	- 416 cm^{-1}	- 365 cm^{-1}	- 241 cm^{-1}	- 143 cm^{-1}
Cr-Ni	+ 40,5 cm^{-1}	+ 73 m^{-1}	+ 46 cm^{-1}	+ 22,4 cm^{-1}	+ 16,2 cm^{-1}

Tableau II. 3 : Valeurs théoriques de *J* obtenues avec différentes bases et comparées avec le travail d'autres auteurs.

Force est de constater que la base utilisée influence de manière déterminante les valeurs obtenues.Ceci est lié au nombre des orbitales de type gaussienne au sein de la base à résoudre. Toutefois, il est bien connu que les trois bases choisies sont de qualités différentes. Par

exemple, la base de valence 3-21G est connu pour sa faible qualité (444 fonctions gaussiennes contre 804 pour la base de valence TZV).

En appliquant la formule (II.17) sur les valeurs de J obtenues, nous pouvons accéder au calcul de T_C. Une valeur de 3171 K est obtenue pour KV[Cr(CN)$_6$], tandis que la valeur expérimentale est de 315 K. Pour KNi[Cr(CN)$_6$] la valeur théorique obtenue est de 274 K contre une valeur expérimentale de 90 K. Nous retrouvons ici la surestimation des valeurs de T_C calculées, préalablement décrit [11,51], et qui reste un problème encore non résolu.

Compte tenu de l'emploi fréquent de la base LanL2DZ dans la littérature, pour le calcul de J [11,39], nous avons poursuivi les calculs des densités de spin et des aspects vibrationnels exlusivement avec cette base.

La densité de spin de chaque métal de transition, obtenue en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base LanL2DZ, est donnée dans le tableau II. 4.

Malgré le fait que les cations Cr^{3+} et V^{2+} soient tous deux de configuration $3d^3$, les densités de spin sur Cr^{3+} sont supérieures à celles du V^{2+}. L'origine de cette différence est la taille des deux ions (0,93 Å pour V^{2+} et 0,75 Å pour Cr^{3+}) donnant ainsi pour le premier des orbitales de diffusion plus nombreuses et par conséquent une densité de spin plus délocalisée. Par contre, l'une des questions en suspens est de savoir laquelle des deux liaisons Cr-C ou V-N, est prépondérante ? Pour y répondre, nous avons eu recours à la spectroscopie IR et Raman.

Système	Etat	Cr	M
Cr^{III}-V^{II}	FM	3,10	2,57
Cr^{III}-V^{II}	AFM	2,98	-2,50
Cr^{III}-Ni^{II}	FM	3,10	1,65
Cr^{III}-Ni^{II}	AFM	3,08	-1,65

Tableau II. 4 : Densités de spin atomique de Cr, V et Ni pour les deux systèmes calculées, avec la fonctionnelle B3LYP et la base LanL2DZ au moyen des deux codes JAGUAR/GAUSSIAN03.

II.3.2.1.2. Spectres IR et Raman

Afin de déterminer la force de liaison entre deux atomes, la formule ci-dessous peut être utilisée :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \text{(II.26)}$$

k représente la constante de force de force de liaison entre deux atomes, μ leur masse réduite. Une fois υ calculée, k peut être déduite.

A titre d'exemple des deux systèmes, les spectres IR et Raman du complexe $KV[Cr(CN)_6]$ sont donnés dans la Figure II. 6, avec les différentes attributions des massifs principaux.

L'élongation V-N se trouve à 189 cm^{-1}, celle de Cr-C à 255 cm^{-1}, les élongations C≡N s'étendent de 1835 à 2051 cm^{-1}. Ces dernières ont été expérimentalement trouvées aux alentours de 2100 cm^{-1} [40].

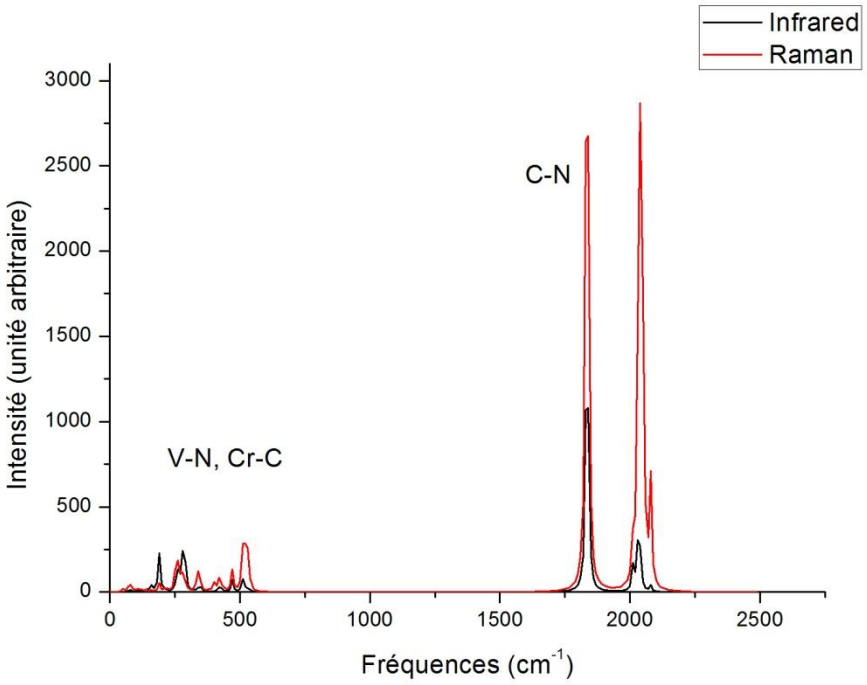


Figure II. 6 : Spectres IR et Raman du complexe $KV[Cr(CN)_6]$

Le rapport $k\left(\frac{Cr-C}{V-N}\right)$ obtenu en utilisant les fréquences V-N et Cr-C est égal à 1,62 ce qui signifie que la liaison Cr-C est 1,82 fois plus forte que V-N. Ce rapport sera étudié dans la partie suivante, où nous avons effectué un calcul tout solide sur tout le cristal.

Si nous résumons l'ensemble des résultats acquis au travers de cette étude moléculaire, nous avons pu évaluer J en utilisant la fonctionnelle B3LYP et les deux bases LanL2DZ et TZV, montrant un ordre antiferromagnétique pour le complexe $KV[Cr(CN)_6]$ et ferromagnétique pour le complexe $KNi[Cr(CN)_6]$. Une explication a été proposée pour les

interactions moléculaires avec leur schématisation. Les densités de spin de chaque métal des deux complexes ont été données. Les spectres de vibrations IR et Raman obtenus ont permis d'étudier la force relative de liaison M-C par rapport à M'-N (exemple Cr-C par rapport à V-N). Dans la section suivante nous allons conforter le calcul moléculaire par celui « tout solide » pour les deux complexes.

II.3.2.2. Calcul « tout-solide » des analogues de bleu de Prusse

II.3.2.2.1. Calculs non-magnétiques en dégénérescence de spin pour le complexe $KV[Cr(CN)_6]$

Utilisant les paramètres optimisés par le code VASP (Tableau II. 1), nous avons effectué dans un deuxième temps des calculs pour le solide organisé (cristal) afin d'obtenir une description complète du système quant aux propriétés magnétiques et à la structure électronique. Une configuration non-magnétique (NM) est tout d'abord envisagée pour les deux complexes. Ceci revêt un double intérêt :

(i) l'analyse des densités d'état partielles (PDOS) au niveau de Fermi dans une théorie du champ moyen (ici, la théorie de Stoner [52]), utile pour étudier la stabilité de la configuration NM par rapport à une polarisation de spin, donnant une configuration magnétique comme la ferromagnétique (SP-F) ;

(ii) l'étude des liaisons chimiques entre les différentes espèces atomiques ; en effet, la configuration magnétique (SP-F) résulte dans une certaine mesure du déplacement énergétique rigide des spins majoritaires vers les basses énergies et des spins minoritaires vers les hautes énergies (cf. Fig. II. 10).

Puis, en deuxième étape, des calculs SP tenant compte de la polarisation du spin sont effectués. Ceux-ci convergent en des moments magnétiques nuls ou finis, synonyme implicitement d'un ordre ferromagnétique.

II.3.2.2.1.1. Discussion des densités d'état partielles

Un transfert de charge des métaux de transition Cr et V, ainsi que de C et N, vers les sphères vides est signalé (+2,44 électrons). Les densités d'état projetées pour chaque site, en fonction des énergies rapportées au niveau de Fermi ($E-E_F$) et tenant compte de la multiplicité, sont montrés dans la Figure II. 7. Le niveau de Fermi sépare la bande de valence (BV) caractérisée par des énergies aux valeurs négatives de la bande de conduction (BC) au-dessus du E_F caractérisées par des énergies positives. Ceci sera explicité dans les tracés suivants des densités d'état. Pour le complexe $KV[Cr(CN)_6]$, les deux métaux de transition Cr et V se

trouvent dans un champ octaédrique O_h entouré chacun par six CN^-, les BV ne sont que les orbitales t_{2g} alors que les BC sont formées des orbitales e_g. La fenêtre énergétique choisie de [- 6, +6 eV] ne permettra pas d'observer les états s des non-métaux (N, C). La majorité des DOS est due aux orbitales 3d des deux métaux de transition. Trois pics sont caractéristiques pour Cr à - 4 eV pour les états mélangés avec CN^-, le deuxième au niveau de Fermi correspondant aux orbitales non-liantes t_{2g}, et finalement un pic très important à ~ 3,8 eV pour l'orbital e_g vide. En outre, pour V, trois pics sont présents, à - 6 eV pour les orbitales demi-remplies t_{2g}, au niveau de Fermi et finalement à 2,5 eV pour e_g. V et Cr présentent de fortes amplitudes au E_F. Ceci semble indiquer une instabilité du système dans cette configuration NM.

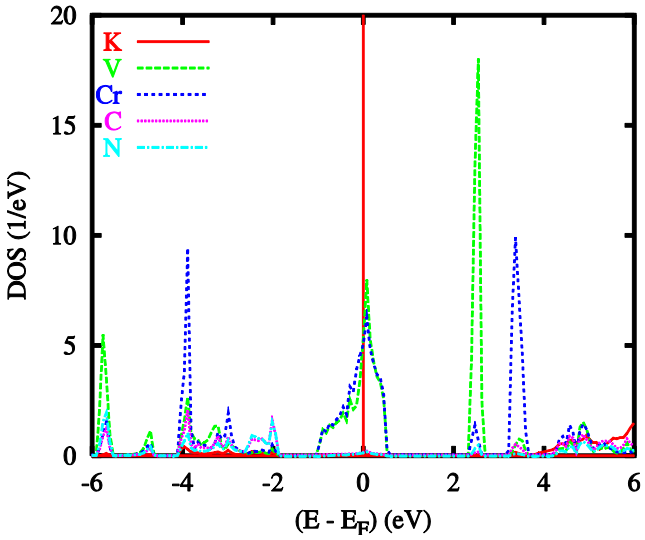


Figure II. 7 : Calculs non magnétiques : densités d'état projetées sur des sites dans $KV[Cr(CN)_6]$

Les deux autres atomes C et N occupent la zone du bas de BV soit entre - 6 et - 2 eV suggérant un caractère covalent de la triple liaison C….N (une σ et deux π). Le potassium K possédant des états de valences de type s, présente une DOS de très faible amplitude, son électron ayant été cédé aux atomes voisins.

La densité d'état très élevée du Cr et V, due principalement aux orbitales 3d, est un signe d'instabilité du système pour une configuration NM, tel qu'expliqué grâce à la théorie de Stoner.

II.3.2.2.1.2. Analyse des n_{E_F} dans la théorie du champ moyen de Stoner

L'énergie totale des spins du système non-magnétique, due aux contributions de l'énergie d'échange et de l'énergie cinétique, s'exprime dans le modèle de Stoner [52] :

$$E = \frac{1}{2}\frac{m^2}{n_{E_F}}\left[1 - I.n_{E_F}\right] \qquad \text{(II.27)}$$

I représente l'intégrale d'échange dite de Stoner. Il s'agit d'une quantité atomique dérivant de calculs tenant compte de la polarisation du spin, telle qu'elle a été tabulée par Janak en 1978 [53]. n_{E_F} représente les valeurs des densités d'états à E_F d'une espèce atomique obtenue par des calculs NM. Le produit $I.n_{E_F}$ constitue un critère de stabilité de l'état du spin du système. Le passage d'une configuration fondamentale non-magnétique à une polarisation du spin est favorisée lorsque la condition $I.n_{E_F} > 1$ est vérifiée [52] : ceci conduit à un signe négatif de E et à une stabilisation du système. Pour Cr, ce produit vaut 1,90, pour V, il est égal à 1,83. Par conséquent, le système $KV[Cr(CN)_6]$ est instable dans l'état NM.

II.3.2.2.1.3. Analyse de la liaison chimique suivant le critère ECOV

L'interprétation des comportements magnétiques, énergétiques et électroniques nécessite en outre la compréhension des liaisons et des interactions au sein des mailles. Le critère ECOV permet une étude qualitative de la liaison chimique. Des ECOV négatives, positives et nulles indiquent des interactions liantes, antiliantes et nonliantes. Les ECOV sont tracées en fonction des énergies rapportées au niveau de Fermi $\left(E - E_F\right)$, le niveau de Fermi E_F, séparant toujours les niveaux t_{2g} des niveaux e_g. En vue d'étudier les différentes liaisons des métaux de transition dans le complexe $KV[Cr(CN)_6]$, nous avons rapporté sur la Figure II. 8, les ECOV des liaisons V-C, V-N, Cr-C et Cr-N qui sont surtout localisées dans la zone [-4, -2 eV]. En comparant ces quatre liaisons, l'interaction liante Cr-N se révèle la plus importante, vue qu'elle est la plus négative. Quantitativement, elle est presque deux fois plus importante que dans le cas de la liaison V-N ceci est à rapprocher du résultat précédent relatif au rapport $k\left(\frac{Cr-C}{V-N}\right)$. Dans le cas des orbitales e_g, les liaisons sont antiliantes. Des pics de caractère anti-liant sont présents au niveau de Fermi expliquant l'instabilité du système dans son état NM.

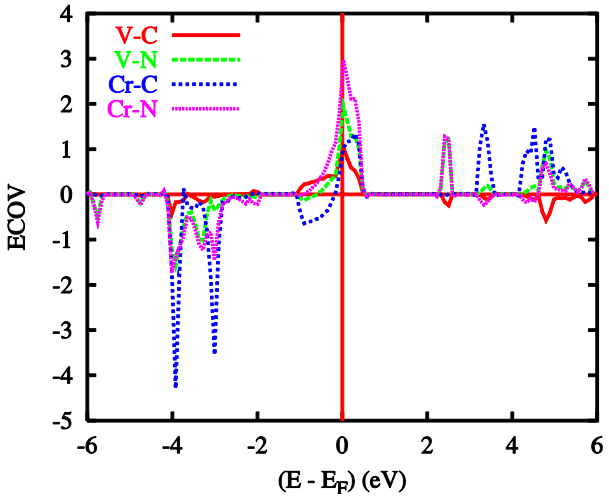


Figure II. 8 : Liaisons chimiques dans une configuration non-magnétique, ECOV projetées pour les liaisons V-C, V-N, Cr-C et Cr-N.

Une autre question a surgi : lequel des deux isomères $KV[Cr(CN)_6]$ ou $KCr[V(CN)_6]$ est le plus stable ? A partir des ECOV (Figure II. 8), et par comparaison des liaisons V-N et V-C, la première est plus liante et par suite plus stable ; de même, la liaison Cr-C est de loin plus liante que la liaison Cr-N. Afin de rationaliser ces résultats, un calcul « tout solide » a été mené avec comme hypothèse : Cr lié à N et V lié à C. Ce deuxième s'est trouvé moins stable que le premier d'une valeur de 1,32 eV. Ce résultat a été confirmé en utilisant le code de calcul à base de pseudo-potentiels VASP. En utilisant cette méthode de calcul, nous avons étudié les propriétés à l'équilibre, notamment en traçant les courbes E(V) pour les deux configurations. Ces courbes présentent une relation fonctionnelle entre l'énergie E et le volume V. Le lissage de ses courbes par une équation d'état de type Birch au troisième ordre s'exprime sous la forme suivante :

$$E(V) = E(V_0) + \frac{9}{8}V_0 B\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]^2 + \frac{9}{16}B(B' - 4)V_0\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]^3 + \sum_{n=4}^{N}\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]^n \quad \text{(II.28)}$$

où B_0 représente le module de compressibilité et B' la dérivée de B_0 par rapport à la pression. Les paramètres à l'équilibre sont présentés dans l'encadré de la Figure II. 9. Un des résultats remarquables est la différence d'énergie égale à 1,28 eV entre les deux structures. La stabilité énergétique favorable est celle de la structure donnée expérimentalement et qui correspondant à $KV[Cr(CN)_6]$. Le volume calculé à l'équilibre est de 1016 $Å^3$ (254·4), 14 % plus petit que le volume expérimental du complexe $KV^{II}[Cr^{III}(CN)_6].2H_2O.0{,}1KOTf$ (1174 $Å^3$ [16], KOTf est le sel de potassium sulfonné de trifluoromethane). Une des raisons de cette

diminution de volume est due à l'approximation LDA utilisée, connue pour sous-évaluer les paramètres et les distances interatomiques dans la maille.

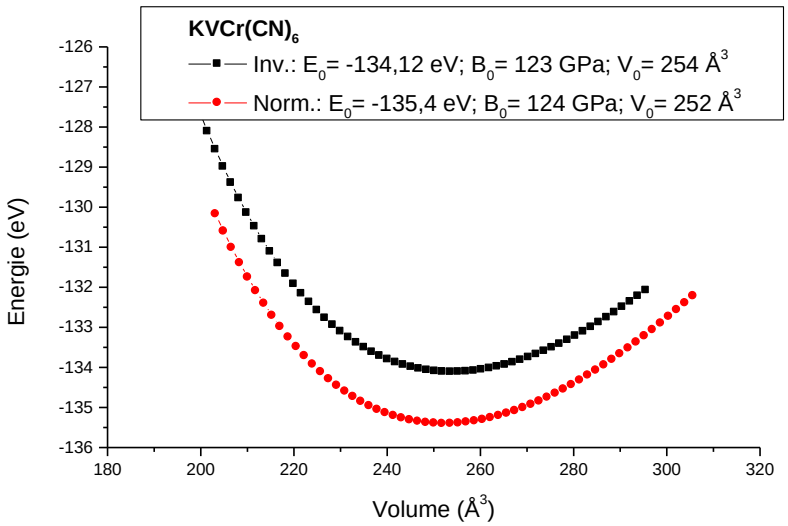


Figure II. 9 : Energie en fonction du volume unitaire pour $KV[Cr(CN)_6]$ et $KCr[V(CN)_6]$.

Tout en confirmant les observations expérimentales, notre approche revêt un intérêt prédictif : en utilisant le critère de différence énergétique, il nous a, en effet, été possible de discuter la stabilité voire même l'existence de nouveaux composés.

II.3.2.2.2. Calculs tenant compte de la polarisation de spin pour le complexe $KV[Cr(CN)_6]$

Compte tenu de l'instabilté du système dans la configuration NM, des calculs magnétiques se trouvent nécessaires. Ces derniers peuvent être de deux types : soit ferromagnétique (SP-F) ou antiferromagnétique (SP-AF). La configuration ferromagnétique est implicitement prise en compte par les deux populations de spins majoritaires (spins ↑) et minoritaires (spins ↓). En revanche, pour rendre compte de la configuration antiferromagnétique il est nécessaire d'avoir deux sous-réseaux magnétiques l'un dit « UP » et l'autre « DOWN ». Dans la mesure où la maille du complexe contient une unité formulaire (mode cristallin *F* avec Z = 4), nous avons eu recours au doublement de la maille en attribuant à l'une le signe UP et à l'autre le signe DOWN. Ceci résulte en une compensation complète des moments entre les deux sous-réseaux magnétiques conduisant à une aimantation résultante nulle. Dans chacune des deux mailles, Cr et V possèdent une orientation différente de spins. Notons aussi qu'une configuration antiferromagnétique est également envisageable en partant d'une seule unité formulaire et en imposant un facteur de propagation magnétique *q*

ayant la périodicité simulée par le dédoublement de la maille, ceci est particulièrement utile pour les structures magnétiques non colinéaires (ce qui n'est pas le cas du système étudié).

II.3.2.2.2.1. Discussion des densités d'état pour un calcul ferromagnétique

Comme le montre dans la Figure II. 10, les DOS résultent des différents spins ↑ majoritaires et des spins ↓ minoritaires des états t_{2g} du Cr et du V repérées dans la zone [-6, 0 eV], s'étendant aussi au-delà du niveau de Fermi. Les premiers sont déplacés vers les basses énergies (population de spins majoritaires ↑) ; les deuxièmes vers les hautes énergies (population de spins minoritaires ↓). Dans le formalisme ASW, le milieu des bandes est marqué par les ondes sphériques de Hankel, la différence des énergies entre ↑ et ↓ donne l'énergie d'échange magnétique qui est la plus marquée pour les orbitales 3d.

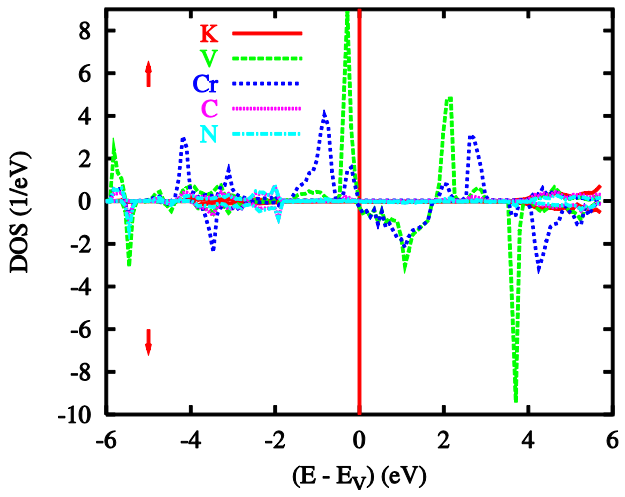


Figure II. 10 : Calculs magnétiques : Densités d'états projetées sur chacun des sites et pour chacune des deux orientations possibles du spin (↑ et ↓) dans KV[Cr(CN)$_6$] pour une configuration ferromagnétique.

L'examen de la Figure II. 10 montre que les PDOS de C et N suivant chacune des projections de spin (↑ et ↓), sont semblables à celles du calcul NM. D'après Tableau II. 5, la configuration SP-F est plus stable que celle NM de 1,16 eV. Le moment magnétique total est égal à + 6 μ_B pour chaque unité formulaire (u.f), dû principalemnet à Cr (2,62 μ_B) ainsi qu'à V (2,40 μ_B).

	KV[Cr(CN)$_6$]	***KNi[Cr(CN)$_6$]***
ΔE_{NSP} (eV)	0	0
ΔE_{FM} (eV)	-1,16	-1,59
ΔE_{AFM} (eV)	-1,31	-1,51
$E^{Cr}_{éch.magn}$ (eV)	2,45	2,49
$E^{V}_{éch.magn.}$ (eV)	1,96	
$E^{Ni}_{éch.magn.}$ (eV)		1,34
m^{K}_{FM}	0,005	-0,000
m^{V}_{FM}	2,409	
m^{Ni}_{FM}		1,350
m^{Cr}_{FM}	2,681	2,720
m^{C}_{FM}	-0,006	-0,043
m^{N}_{FM}	0,008	0,134
M_{FM}	≈ 6	5
$m^{K_{UP}}_{AFM}$	+0,001	+0,000
$m^{V_{UP}}_{AFM}$	-2,273	
$m^{Ni_{UP}}_{AFM}$		-1,352
$m^{Cr_{UP}}_{AFM}$	+2,529	+2,715
$m^{C_{UP}}_{AFM}$	-0,036	-0,001
$m^{N_{UP}}_{AFM}$	+0,024	-0,088
M^{UP}_{AFM}	+0,220	+0,988
M^{DOWN}_{AFM}	-0,220	-0,988
M_{AFM}	0	0

Tableau II. 5 : Résultats des calculs magnétiques pour les eux complexes KV[Cr(CN)$_6$] et KNi[Cr(CN)$_6$] : différences énergétiques relatives à l'état NM, des états FM et AFM. E_{NM} = -85254,5512 eV pour KV[Cr(CN)$_6$] et E_{NM} = -100783,3848 eV pour KNi[Cr(CN)$_6$], ainsi que les moments magnétiques en μ_B de chaque espèce dans la configuration ferromagnétique et dans la maille UP de la configuration antiferromagnétique.

La règle de Hund est ainsi respectée. Ces valeurs sont en accord avec les résultats du calcul moléculaire [9,11]. Le reliquat (0,98 μ_B) est réparti sur C et N et faiblement sur les sphères vides. Les valeurs des moments magnétiques ainsi que l'aimantion totale sont également reportées dans le tableau II. 5.

II.3.2.2.2.2. Discussion des densités d'état pour un calcul antiferromagnétique

Dans la mesure où l'expérience a indiqué un ordre AFM, des calculs en utilisant une maille double avec deux sous-réseaux magnétiques UP et DOWN ont été réalisés (a=b=c' avec c'= 2c). Les PDOS projetées sur chaque site pour le sous-réseau UP sont schématisées à la Figure II. 11 ; celles du sous-réseau DOWN, sont leurs miroirs. Le système est comparé à un isolant, avec une ouverture du gap de ≈ 1 eV. Tout en marquant le caractère isolant, cette amplitude n'est pas significative car les calculs sont basés sur l'approximation LDA construite à base de gaz d'électrons homogène. Les corrélations faibles dans LDA peuvent être exaltées par différents moyens dont l'approximation LDA + U ; U étant un paramètre répulsif de Coulomb.

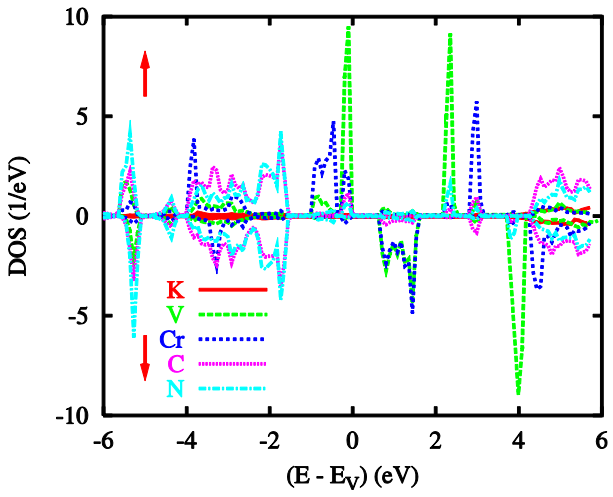


Figure II. 11 : Calculs tenant compte de la polarisation du spin dans $KV[Cr(CN)_6]$: tracés PDOS des antiferromagnétique suivant le réseau UP.

II.3.2.2.2.2.1. Discussion des énergies et moments magnétiques

Après la convergence auto-cohérente des énergies et des charges, le système se retrouve plus stable dans la configuration AFM. L'antiferromagnétisme provient des orbitales t_{2g} de Cr

et de V, par l'interaction à travers les orbitales p du ligand CN^-. La différence énergétique entre l'état FM et l'état AFM est de – 0,15 eV (Tableau II. 5)

Les moments magnétiques des différentes espèces dans les deux mailles UP et DOWN de la configuration antiferromagnétique, sont donnés au tableau II. 5. Un petit décalage vers les basses valeurs, par rapport aux moments magnétiques obtenus par le calcul SP-F, est remarqué. Il est dû probablement à une rupture de la symétrie lors de l'utilisation de la maille double. Nous retrouvons toujours une différence entre le moment magnétique de Cr et de V bien qu'ils sont de configuration d^3, pour la même raison expliquée plus haut.

II.3.2.2.3. Calculs tout-solide pour le complexe KNi[Cr(CN)$_6$]

Nous avons appliqué la procédure précédente au cas de ce complexe. Bien que les données expérimentales et les résultats moléculaires révèlent une configuration ferromagnétique comme état fondamental, nous avons effectué un calcul antiferromagnétique afin de confirmer cette hypothèse par le calcul tout-solide, en appliquant le critère énergétique.

II.3.2.2.3.1. Discussion des densités d'état partielles, théorie de Stoner pour un calcul NM

Les densités d'état partiel PDOS pour chaque site obtenues à partir du calcul NM en fonction de $E - E_F$ sont montrées dans la figure II. 12 ci-dessous. E_F sépare toujours BV (énergies négatives et formées des orbitales t_{2g}), de BC (aux valeurs énergétiques positives et correspondantes aux orbitales e_g). La fenêtre choisie est de [-6, +6 eV], les orbitales *s* de C et N ne sont pas ainsi observées. Les PDOS majoritaires sont surtout celles des orbitales 3d de Ni et Cr. A -4 eV, nous retrouvons le pic caractéristique du Cr. Il s'agit des états liés avec CN^-, un autre pic très important existe au E_F correspondant aux orbitales non-liantes t_{2g}, et finalement à 3,8 eV pour e_g. Ces trois pics sont les mêmes trouvés dans le cas du complexe KV[(Cr(CN)$_6$]. Pour Ni, plusieurs pics sont présents dans la zone [-6, 0 eV] correspondant aux orbitales t_{2g} complètement remplies, un pic important au niveau de Fermi E_F, et finalement à 6 eV pour e_g. Le potassium possède des pics très faibles. Les orbitales *p* de C et N se trouvent surtout dans la zone [-6, - 2 eV]. L'intensité élevée des PDOS au E_F de Cr et Ni révèle l'instabilité du système dans cette configuration. D'après la théorie de Stoner (détaillée dans la section II.3.2.2.1.2), si le produit $I.n_{E_F}$ est supérieur à 1, l'énergie

$E = \frac{1}{2}\frac{m^2}{n_{E_F}}\left[1 - I.n_{E_F}\right]$ sera négative stabilisant ainsi le système. En effet, pour Cr le rapport $I.n_{E_F}$ est égal à 9,18, alors qu'il est égal à 9,48 pour Ni favorisant le passage vers une configuration tenant compte de la polarisation de spin. Par conséquent, une configuration SP sera calculée en deuxième étape.

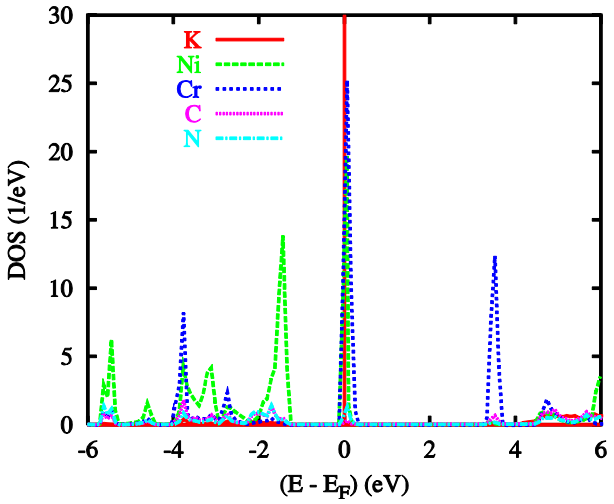


Figure II. 12 : Calculs non magnétiques : densités d'état projetées sur des sites dans KNi[Cr(CN)$_6$].

II.3.2.2.3.2. Calculs tenant compte de la polarisation de spin pour le complexe KNi[Cr(CN)$_6$]

Il s'agit de prendre en compte les deux populations, une majoritaire en spins ↑ et une minoritaire en spins ↓. Ce type de calcul, se divise en deux états SP-F et SP-AF. Dans le cas du complexe KNi[Cr(CN)$_6$], une orthogonalité existe entre les orbitales t_{2g} du Cr et les orbitales e_g du Ni. Pour le calcul SP-F, nous retrouvons 3,3 électrons 3d de spins ↑ pour Cr vérifiant ainsi qu'il possède trois orbitales t_{2g} ayant chacune un électron ↑ alors que les orbitales e_g sont vides, Ni possède les orbitales t_{2g} complètement remplies de spins ↑ et ↓, alors que les orbitales e_g contiennent chacune un électron 3d de spin ↑, nous avons obtenus

un total de 5,0 électrons 3d ↑ et 3,6 électrons 3d ↓. Un transfert de charge (2,41 électrons) vers les sphères vides est observé. Le moment magnétique total ainsi trouvé est égal à 5 μ_B. Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par un calcul moléculaire ainsi que par l'expérience [20,24]. Dans la Figure II. 13, nous avons tracé les PDOS des différentes espèces. Un décalage des pics par rapport à ceux du NM y est observé. Les PDOS de K sont semblables à ceux du calcul NM. Cependant, une augmentation des intensités de PDOS de C et N, quasiment réparties en des spins ↑ et ↓ presque égal, du fait qu'il s'agit des orbitales de type *p*. Une différence d'énergie de 2,49 eV entre les spins ↑ et les spins ↓ de Cr est constatée dans la Figure II. 13. Elle est due à l'échange magnétique entre les deux populations ↑ et ↓ de Cr. Pour Ni, elle vaut 1,34 eV. L'état ferromagnétique se trouve plus stable que l'état non magnétique de 1,59 eV (Tableau II. 5). Les moments magnétiques sur chaque espèce sont donnés dans le Tableau IV. 5. Une valeur de 1,350 μ_B a été trouvée pour Ni^{2+} et de 2,72 μ_B pour Cr^{3+}.

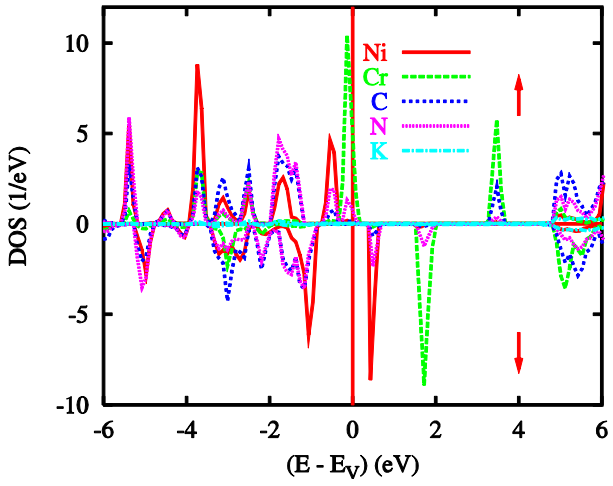


Figure II. 13 : Calculs magnétiques : Densités d'états projetées sur chacun des sites et pour chacune des deux orientations possibles du spin (↑ et ↓) dans $KNi[Cr(CN)_6]$ pour une configuration ferromagnétique.

Pour le calcul SP-AFM, nous avons utilisé une maille double avec deux sous-réseaux magnétiques UP et DOWN. La maille double aura alors les paramètres suivants *a*=b=*c*' avec *c*'= 2*c*, *a*, *b* et *c* étant les paramètres de la maille de départ. Dans la maille UP, Cr a ses spins ↑

alors que ceux de Ni sont ↓, dans la maille DOWN nous avons l'inverse. Nous générons ainsi une compensation totale des moments magnétiques de la maille UP avec ceux de la maille DOWN. Le moment magnétique porté par chaque atome, pour la maille UP, est montré dans le tableau II. 5. En comparant les énergies des trois états calculés (Tableau II. 5), la configuration ferromagnétique est trouvée la plus basse et correspond à l'état fondamental. Elle est plus stable que l'état AFM de 0,08 eV.

II.3.2.2.4. Evaluation de J à partir du calcul tout solide

Une fois les énergies des états FM et AFM évaluées, il est possible de calculer J pour les deux complexes en appliquant l'équation (II.19). Les valeurs obtenues sont - 210 cm^{-1} pour $KV[Cr(CN)_6]$ et + 17,40 cm^{-1} pour $KNi[Cr(CN)_6]$ alors que les valeurs obtenues par le calcul moléculaire en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base LanL2DZ, sont - 296 et + 40,5 cm^{-1} (-241 et + 22,4 cm^{-1} respectivement [11]).

Nous voyons donc qu'un calcul tout solide, tout en apportant un éclairage sur les propriétés magnétiques et la nature des liaisons chimiques, permet d'accéder à la valeur de la constante de couplage. Les valeurs calculées sont très proches des valeurs obtenues par le calcul moléculaire, démontrant la précision de ce genre de calcul. Nous pouvons conclure qu'un calcul « tout solide » basée sur la méthode ASW et l'approximation ASA se révèle complet. L'avantage d'un tel calcul est qu'il prend en compte la périodicité de tout le système.

II.4. Cas du complexe $[Fe(pz)_2]_x$

Au cours de ces années, les matériaux moléculaires ont connu un grand intérêt vu leur large domaine d'application [1]. Certains à base de métaux possèdent des propriétés électriques, électrochimiques et magnétiques intéressantes et même une activité antibactérienne [54]. Dans cette section, c'est le complexe polybis(pyrazolato)Fe(II) $[Fe(pz)_2]_x$ qui sera étudié. Notre intérêt pour des ligands de pyrazolate provient de leur tendance à lier différents ions métaux en mode d'exobidentate et par conséquent à former les composés oligo- et polymétalliques, voire aussi de leurs propriétés d'agir en tant que médiateurs efficaces des interactions magnétiques d'échange [55-57]. La synthèse de ce complexe ainsi que les mesures de susceptibilités magnétiques ont été faites par Patrick et al. [25]. Les propriétés magnétiques de ces systèmes révèlent la présence d'un leger couplage antiferromagnétique entre les centres métalliques.

II.4.1. Propriétés physiques

$[Fe(pz)_2]_x$ a été synthétisé par Patrick et al. [25] à partir du ferrocène mélangé avec du pyrazole. La Figure II.13 schématise un fragment de la structure cristalline.

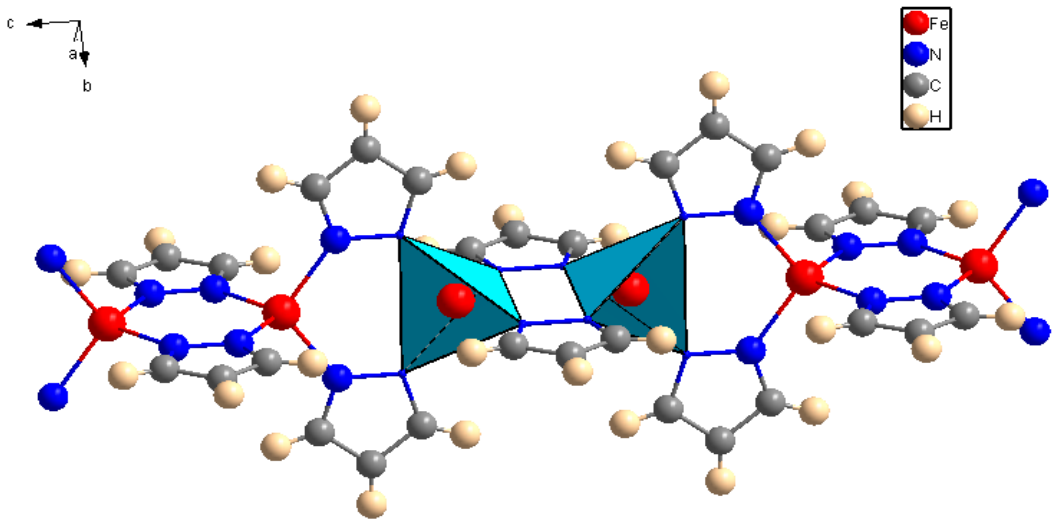


Figure II. 13 : Fragment de la structure du complexe $[Fe(pz)_2]_x$. Fe est connecté à quatre azotes suivant les deux ligands pyrazolato et montrant un environnement tétraédrique de l'atome Fe.

Les ions Fe^{2+} sont connectés à deux ions pyrazolatos provoquant un environnement tétraédrique. Le ligand pz^- étant faible, le champ créé l'est aussi, Fe^{2+} est toujours maintenu dans son état HS.

L'analyse centésimale a donné les valeurs suivantes : C 37,7 %, H 3,4 %, N 29,4 %, la structure résultante est : $FeC_6H_6N_4$. D'après les analyses cristallographiques, le système cristallise dans un groupe d'espace orthorhombique I*bam* avec un centre d'inversion I. Les données cristallographiques sont regroupées dans le tableau II.6 ci-dessous [25].

Formule empirique	**$C_6H_6FeN_4$**
Masse molaire	94,99
Système	orthorhombique
Groupe d'espace	*Ibam* (N° 72)
a (Å)	7,515(2)
b (Å)	14,604
c(Å)	7,359
V(Å^3)	807,7(3)
Z	8
ρ_{calc}(g.cm^{-3})	1,562
Taille des cristaux	0,50.0,10.0,10
T(K)	294
R(F)	0,024
Rw(F2)	0,032

Tableau II. 6 : Données cristallographiques pour le complexe $[Fe(pz)_2]_x$ [25].

A partir des données CIF, les distances fer-azote les plus proches, dites *Fe(1)-N(1)* sont trouvées égales à 2,07(1) Å, alors que les angles sont compris entre 108,93(9)° et 110,27(9)°, très proches du tétraèdre régulier. Les mesures magnétiques ont été faites par Patrick et al. [25], sous un champ magnétique appliqué de 10000 G, avec une variation de la température de 2 à 300 K. Les courbes de susceptibilité montrent l'absence d'un minimum, la diminution de μ_{eff} à basse température suggère un faible couplage antiferromagnétique. Une valeur expérimentale de *J* égale à -0,59 cm^{-1} a été donnée. Différents travaux expérimentaux ont été faits [25,58,59].

II.4.2. Résultats et discussion

II.4.2.1. Cas de la molécule isolée

II.4.2.1.1. Calcul de la constante de couplage magnétique

Dans ce complexe, Fe^{2+} cristallise sous forme de $3d^6$. Le champ du ligand pz^- étant faible, les six électrons du Fe^{2+} HS sont répartis en trois sur les orbitales doublement dégénérées e et trois sur les orbitales triplement dégénérées t_2. L'approche non-projetée « non-projected » (II.19) a été utilisée.

La valeur de J que nous obtenons est inférieure à celle expérimentale. L'origine de cette différence pourrait être la fonctionnelle et/ou la base utilisée. Le tableau ci-dessous (tableau II.7) regroupe les densités d'état des deux Fe, les valeurs de J et les énergies des différents états obtenues par les deux bases.

Système	Etat	LanL2DZ		TZV	
Fe^{II}-Fe^{II}	FM	3,70	3,70	3,71	3,71
Fe^{II}-Fe^{II}	AFM	3,71	-3,71	3,71	-3,71
ΔE_{AFM-FM} (cm^{-1})		-12,3		-18,0	
J (cm^{-1})		-1,23		-1,80	

Tableau II. 7 : Calculs moléculaires pour $[Fe(pz)_2]_x$, densités de spin pour les deux Fe, calculées avec la fonctionnelle B3LYP et les bases LanL2DZ et TZV. FM représente l'état ferromagnétique et AFM, l'état antiferromagnétique.

Le signe négatif de J montrent un couplage antiferromagnétique en accord avec l'expérience. Les densités de spins sont très voisines, alors que l'énergie obtenue avec la TZV est légèrement surestimée.

En appliquant l'équation suivante $T_C = \frac{\sqrt{Z_M Z_{M'}}|J|\sqrt{xS_M(S_M+1)S_{M'}(S_{M'}+1)}}{3k_B}$, la valeur de la température de Curie obtenue est égale à 14 K. Aucune valeur expérimentale n'a été notée.

II.4.2.1.2. Calcul des spectres IR et Raman

Les spectres IR et Raman ont été obtenus sur la molécule optimisée en utilisant la fonctionnelle UB3LYP et la base LanL2DZ. La plupart des pics obtenus correspond à des modes d'élongations. Les fréquences les plus importantes sont situées au dessous de 600 cm^{-1} et correspondent aux élongations internes Fe-N. Elles participent majoritairement à l'entropie totale qui est obtenue égale à 133 $J.K^{-1}.mol^{-1}$. Les vibrations obtenues sont divisées en trois grandes zones :

1. Une première zone pour les élongations supérieures à 3100 cm^{-1} et qui correspond uniquement aux élongations *C-H*. Elle se trouve vers 3280 cm^{-1} en IR et 3281 cm^{-1} en Raman.
2. Les modes vibrationnels des cycles aromatiques pz, sont compris entre 600 et 1500 cm^{-1} et correspondent aux liaisons délocalisées *C=C* (1437 cm^{-1}) et *C=N* (1492 cm^{-1} en IR), (respectivement 1436 et 1491 cm^{-1} en Raman). *N-N* apparaît à 1272 cm^{-1} en IR et à 1275 en Raman.
3. Une dernière zone en dessous de 600 cm^{-1} est relative aux liaisons *Fe-*N_{pz}. Les modes de translation se situent très bas en fréquence (vers 20 cm^{-1}), alors que les déformations angulaires sont situées à des fréquences inférieures 200 cm^{-1}.

Des spectres expérimentaux ont été obtenus pour différents analogues de ce complexe, exemple $[Zn(pz)_2]$ [59], les valeurs trouvées en IR sont : 1275 cm^{-1} pour la liaison *N-N*, 1415 cm^{-1} pour *C=C*, 1498 cm^{-1} pour *C=N* et 3122 cm^{-1} pour *C-H*. En outre, des spectres IR ont été obtenus par Ehlert et al. [60], sur des complexes $[Co(pz)_2]_x$, deux grandes bandes ont été signalées dans la zone comprise de 250 à 600 cm^{-1}, dues aux élongations *M-N*. Pour le complexe $[Co(4\text{-}Hpz)_2]_x$, les bandes sont trouvées à 334 et 322 cm^{-1}. Pour le complexe $[Cu(4\text{-}Hpz)_2]_x$ les pics quasiment de mêmes intensités, se trouvent également à 362 et 342 cm^{-1}. Dans le cas du complexe $[Ni(4\text{-}Hpz)_2]_x$, les pics plus intenses se trouvent à 459 et 414 cm^{-1}. Ce comportement différent du Ni provient de son environnement particulier. En effet, d'après les résultats magnétiques et les spectres électroniques du complexe à base de Ni, la géométrie est plan carré, alors que celles du Co et du Cu sont plutôt tétraédriques, plus ou moins réguliers.

La stéréochimie du métal n'implique pas uniquement le décalage vers les hautes fréquences comme cité préalablement, elle peut également engendrer la transition de l'atome de Fe. Différents travaux publiés par Alvarez et al. [61-65] ont étudié cet aspect.

Les fréquences obtenues pour *Fe-N* en IR et en Raman (317 et 320 cm^{-1}) sont comprises entres celles de Fe_{HS}-*N* et celles de Fe_{LS}-*N*. A cet égard, si nous considérons l'étude sur le complexe à transition de spin $[Fe(btz)_2(NCS)_2]$ (btz étant 2.2'-bi-4.5-dihydrothiazine) détaillé dans la partie III, les fréquences ν_{Fe-N}^{HS} = 221 cm^{-1}, ν_{Fe-N}^{LS} = 367 cm^{-1}. Ainsi plus la distance est petite, plus la fréquence est élevée : la distance d_{Fe-N}^{HS} = 2,006 Å et celle du d_{Fe-N}^{LS} = 1,947 Å.

Une comparaison entre les liaisons *C=C et C=N*, nous a donné un rapport de 1,1 signifiant que *C=C* est 10% plus forte que *C=N*.

Nous venons de voir que par le calcul moléculaire, nous avons étudié l'échange magnétique en examinant la constante de couplage J, le magnétisme sera aussi étudiée dans la partie suivante, sur autres critères.

II.4.2.2. Résultats des calculs tout-solide

Pour initier nos calculs, nous avons utilisé les données cristallographiques fournies par les fichiers CIF : il s'agit d'une structure à symétrie tétraédrique avec le groupe d'espace *Ibam* #72. Dans le cadre de la DFT, la LDA est une approximation très utilisée permettant de bien décrire l'énergie de l'état fondamental et la structure de bande d'un grand nombre de matériaux, d'où son application dans ce chapitre. Des sphères vides seront aussi introduites dans les espaces vides de la maille. Un premier calcul non magnétique NM sera effectué auquel succède un calcul tenant compte de la polarisation. Ces derniers peuvent être de type ferromagnétique où les spins des métaux seront orientés de la même manière comme il peut être antiferromagnétique caractérisé par des orientations opposées des spins métalliques. Compte tenu de la symétrie de la maille, le dédoublement de maille n'est pas appliqué, il suffit que les deux Fe possèdent des orientations de spins différentes où l'un aura tous ses spins up ↑ alors que ceux de l'autre sont down ↓.

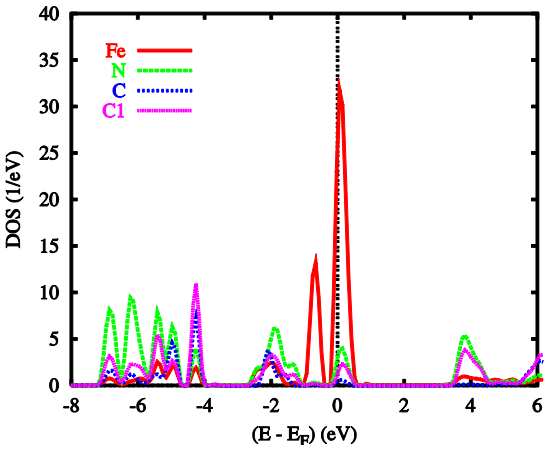
II.4.2.2.1. Calculs non-magnétiques en dégénérescence de spin

A la convergence d'énergie, nous aurons un transfert de charge du Fe vers H, C, N ainsi que les sphères vides, donnant Fe chargé positivement (+2), alors que le ligand est chargé négativement (-1). Ces calculs permettent une discussion sur les densités d'état partielles PDOS, la théorie de Stoner et la cartographie de la fonction de localisation électronique ELF.

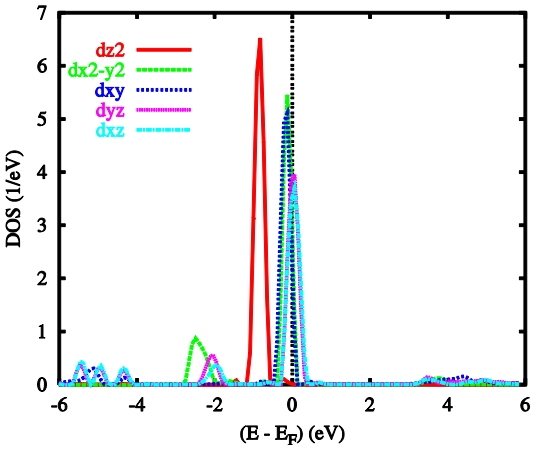
II.4.2.2.1.1. Discussion des densités d'état partielles

Les densités d'état projetés sur chaque site tenant compte de la multiciplité PDOS en fonctions de $E - E_F$ sont représentées à la Figure II. 14 ci-dessous. L'energie de Fermi sépare toujours la bande de valence ayant des énergies négatives de la bande de conduction avec des énergies positives. L'hydrogène est omis sur ce tracé. Les PDOS majeurs sont celles du métal Fe et plus précisemment les orbitales 3d. Elles sont localisées dans la partie supérieure de BV au voisinage du niveau de Fermi, ce qui souligne l'instabilité du système dans cette configuration.

Cependant, la région énergétique de [-2, -7 eV] correspond aux états itinérants du Fe (*s* et *p*). représentant le mélange quantique avec les atomes C et N du ligand. Ces derniers se situent principalement dans le domaine très bas de BV et sont de types *sp*. Ces liaisons seront expliquées dans la section qui suit.



a)



b)

Figure II. 14 : Calculs non-magnétiques : Densités d'états projetés sur chacun des sites, a) du complexe $[Fe(pz)_2]_x$, b) sur les cinq orbitales d du Fe.

Afin de mieux comprendre la répartition des densités d'états du Fe, nous avons tracé les PDOS, suivant ses 5 orbitales d identifiés dans la Figure II. 14.b. Fe^{2+} étant dans un environnement tétraédrique, nous nous attendons à deux niveaux : un premier, *e*, qui

correspond à une énergie basse doublement dégénéré en dz^2 et $dx^2 - y^2$ et un autre niveau d'énergie plus élevé t_2, triplement dégénéré en trois niveaux d_{xy}, d_{xz} et d_{yz}. Cette structuration en deux niveaux n'est pas exactement vue par nos calculs. Dans BV, la dz^2 se trouve à -1 eV, un pic à – 2,5 eV relatif à $dx^2 - y^2$ montrant un caractère liant. Une contribution à la liaison dans la BV provient aussi des orbitales t_2. Au niveau de Fermi, se trouvent les pics les plus intenses des t_2 et aussi de $dx^2 - y^2$ montrant un caractère non-liant. En effet, selon la structure représentée à la Figure II. 13, l'orbitale dz^2 est projetée suivant l'axe des z entre les ligands, l'orientation du tétraèdre respectant les axes cristallographiques, ce qui favorise plutôt un caractère non-liant de dz^2 et de t_2.

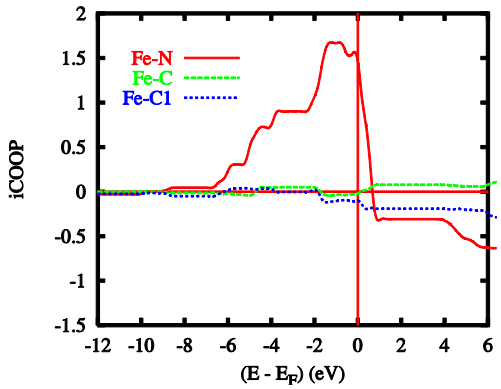
II.4.2.2.1.2. Analyse de n_{E_F} dans la théorie du champ moyen de Stoner

Dans la mesure où les états 3d du Fe, traités comme des états de valence dans le calcul, montrent de forte valeur à E_F, la théorie de Stoner l'explique comme effet d'instabilité du système dans la configuration NM (section II.3.2.2.1.2). En effet, d'après les résultats de nos calculs, la densité d'état au niveau de Fermi du Fe, n_{E_F} est égal à 67 Ryd^{-1}, alors qu' I_{Fe} qui représente l'intégrale d'échange, est égal à 0,034 Ryd. Par conséquent, pour Fe, le produit $I * n_{E_F}$ est égal à 2,2. Nous rappelons ici qu'une valeur de ce rapport supérieure à 1 est synonyme d'instabilité du système dans cette configuration due à la polarisation du Fe. Cette grande valeur est attendue en raison de la forte densité d'état obtenue au niveau de Fermi. Il est cependant nécessaire de développer un calcul magnétique tenant compte de la polarisation de spin, et dans lequel, ces derniers seront répartis en spin ↑ majoritairement et spin ↓ minoritairement.

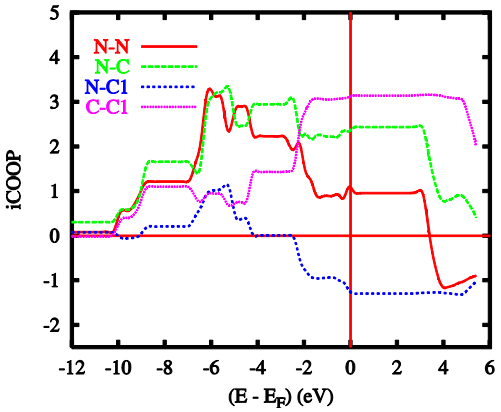
II.4.2.2.1.3. Analyse de la liaison chimique au moyen de l'intégrale de recouvrement COOP

Dans la mesure où les sections suivantes ont souligné le rôle des liaisons chimiques, celles-ci sont étudiées suivant le critère COOP, basé sur le recouvrement d'orbitales cristallines. Ces fonctions permettent d'évaluer la nature des liaisons qui seront liantes, anti-liantes ou non liantes pour des valeurs en COOP respectivement positives, négatives ou nulles. Cette étude sera faite dans le cadre du calcul NM. Elle est possible à partir d'un calcul SP : les bandes électroniques dans un tel calcul résultent en grande partie des bandes NSP avec un déplacement rigide de leurs spins. Pour plus de clarté dans les tracés, nous avons

choisi l'étude à partir du calcul NM. Selon les tracés COOP en fonction de l'énergie $E - E_F$, représentés dans les figures II.15a et II.15b, nous confirmons clairement que Fe lié à l'azote du cycle correspond à l'intensité la plus forte par comparaison avec les deux autres *Fe-C* et *Fe-C*$_1$ (C est le carbone lié à N, C_1 le carbone le plus éloigné (Figure II.15.b)). Ces liaisons sont dominantes surtout dans BV. En effet, plus la distance de séparation de deux atomes est petite, plus l'interaction entre eux est forte. Fe est lié à N et non pas à C ni à C_1 d'où son intensité plus élevée.



a)



b)

Figure II. 15 : Calculs non-magnétiques : tracés COOP des interactions Fe-ligand a) et des liaisons dans le cycle b).

En comparant les quatre liaisons du cycle pyrazolate (*N-N*, *N-C*, *N-C*$_1$ et *C-C*$_1$), les deux premières *N-N* et *N-C* sont les plus élevées, puisque que C_1 n'est pas directement lié à C.

L'intensité de la liaison *N-N* est double de la liaison *N-C* vérifiant les résultats du calcul moléculaire. Le cycle aromatique est formé de liaisons covalentes en raison des valeurs positives des COOP, alors que Fe est lié à N par une liaison de coordination plus faible (intensité égale à 1,5 u.a.) caractéristique des complexes à base de métaux de transition. Ceci sera confirmée par l'étude des ELF dans la section suivante.

II.4.2.2.1.4. Analyse de la liaison chimique et de la topologique de la localisation électronique : fonction ELF

La cartographie de la localisation électronique représentée topologiquement par les fonctions ELF est montrée à la Figure II.16. Ces fonctions, normalisées entre 0 (qui représente une localisation nulle caractérisée par une couleur bleue) et 1 (désignant une localisation maximale caractérisée par une couleur rouge), peuvent être projetées sur un plan précis de la structure cristalline considérée. Une forte localisation électronique est ainsi trouvée autour des cycles vérifiant l'hypothèse de leurs charges négatives. De même, une localisation électronique est trouvée autours des hydrogènes des cycles. En outre, une couleur rouge est trouvée autour des N. Une absence de localisation autour des cycles confirme l'abscence des liaisons entre les cycles. La basse localisation autour du Fe presque égale à 0,4, de couleur bleue verdâtre, est indicatrice de son état d'ionisation (+2). Ces hypothèses soulignent une liaison de coordination entre Fe^{2+} et le cycle *pz* chargé négativement.

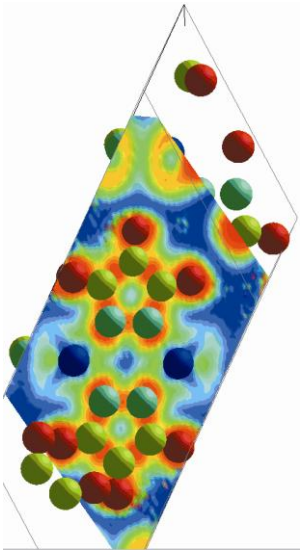


Figure II. 16 : cartographie de la fonction de localisation électronique (ELF).

II.4.2.2.2. Calculs magnétiques tenant compte de la polarisation de spin

Dans la section précédente, le complexe est prédit instable dans la configuration NSP. Des calculs tenant compte de la polarisation de spin seront donc effectués suivant deux

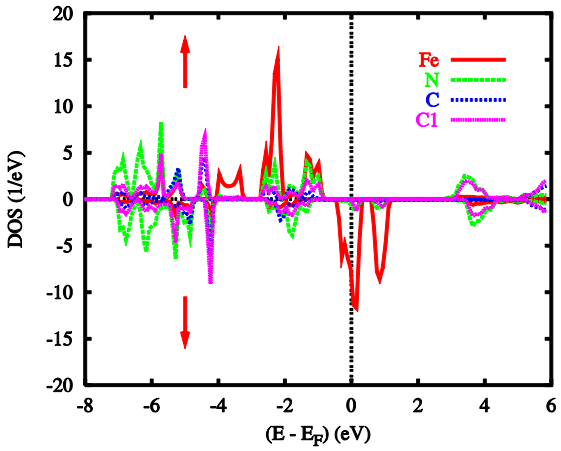
configuration, en premier lieu une configuration SP-F, puis dans un deuxième temps, une configuration SP-AF. La configuration ferromagnétique est implicitement prise en compte par les deux populations de spins majoritaires (spins ↑) et minoritaires (spins ↓). D'après l'expérience, le complexe manifestant un ordre antiferromagnétique, nous nous attendons à des moments magnétiques finis portés par les atomes de Fe dans les deux configurations. Une compensation totale de spin existe aboutissant à un moment magnétique total nul.

II.4.2.2.2.1. Analyse des densités d'état pour un calcul ferromagnétique

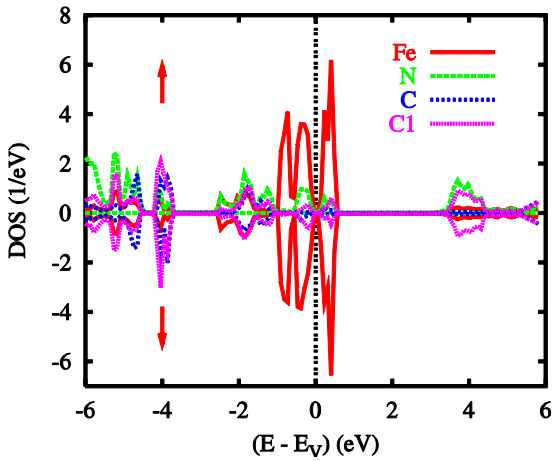
Dans une configuration SP, les spins sont répartis en spins ↑ majoritaires et en spins ↓ minoritaires. Un échange magnétique stabilisera alors le système. Considérant l'état NM comme état de départ, une valeur nulle en énergie égale à 0 lui est attribuée. L'énergie de l'état SP ferromagnétique sera plus stable que l'état NM avec une différence d'énergie de 2,91 eV (E_{SP-F} = -6860,665 Ryd, E_{NM} = -6860,449 Ryd).

Les tracés de PDOS schématisés sur la Figure II. 17a, peuvent être divisées en trois régions; une première zone de [-2,-7 eV] correspond aux états itinérants (*s*, *p*) de Fe, comme nous trouvons aussi les PDOS des N et C. Nous avons autant de spin ↑ que de spins ↓ pour les orbitales *s* et *p* de Fe ainsi que pour N et C. Ces derniers possèdent presque les mêmes PDOS obtenues pour la configuration NM compte tenu de leur aimantation quasi nulle. La répartion des spins en ↑ et ↓ est due seulement aux électrons 3d du Fe. Une deuxième zone allant de -2 eV jusqu'au E_F correspondant aux orbitales liantes e de Fe ayant des spins majoritairement ↑. Une troisième zone de [0, 6 eV] correspond aux orbitales anti-liantes t_2. D'après nos calculs, nous avons obtenu 4,8 électrons dans la couche 3d en ↑ et un seul en ↓, en complet accord avec la configuration électronique d'un ion Fe^{2+} dans un champ tétraèdrique.

Le moment magnétique de chaque espèce est donné au tableau II.8. La molécule étant composée de 2 Fe, 8 N, 4 C, 8 C_1, 4 H et 4 H_1. Un moment magnétique de 3,27 μ_B est retrouvé sur chacun des deux Fe alors que le moment magnétique total est égal à 8 μ_B réparti sur toute la maille y compris les neuf sphères vides ajoutées : la règle de Hund est vérifiée chaque Fe ayant un moment égal à 4 μ_B.



a)



b)

Figure II. 17 : Calculs magnétiques : a) Densités d'états projetées sur chacun des sites et pour chacune des deux orientations possibles du spin (↑ et ↓) dans $[Fe(pz)_2]_x$. b) par un calcul antiferromagnétique.

II.4.2.2.2.2. Analyse des densités d'état pour un calcul antiferromagnétique

L'ordre magnétique expérimental obtenu étant antiferromagnétique, un calcul SP-AF a été effectué. Le complexe cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique centré *Ibam*, il n'est pas nécessaire de doubler la maille comme tel que cela a été fait dans le chapitre avant. Cependant dans la même maille, compte tenu du nombre pair de chaque atome, la moitié a été prise avec tous leurs spins ↑, l'autre moitié possèdant tous leurs spins ↓. Un schéma représentatif est montré à la figure II.17b.

En conséquence, une compensation totale de spins ↑ avec des spins ↓, aboutit à un moment magnétique total égal à 0. Le système devient isolant avec une ouverture de gap de

0,3 eV. E_F est remplacé par E_V, d'où l'abscisse est nommée $E - E_V$. Un effet miroir est montré dans la figure 4b.

Atomes	Multiplicité	FM	AFM
Fe	2	3,2792	± 3,2650
N	8	0,0713	± 0,0183
C	4	0,0073	± 0,0005
C_1	8	0,0371	± 0,0026
H	4	-0,0020	± 0,0001
H_1	8	0,0003	± 0,0003
Magnétisation totale/fu		8	0

Tableau II. 8 : Résultats des calculs magnétiques SP-F et SP- F : moments magnétiques de chaque élément dans les deux configurations.

Le moment magnétique de chaque espèce dans la configuration AFM est donné dans le tableau II. 8.

Les résultats démontrent que l'état AFM est légèrement plus stable que l'état FM et confirment les résultats moléculaires et les données expérimentales. En déduire la valeur de J n'est cependant pas aisé. Dans le cas des analogues de bleu de Prusse, le calcul de J a été facilité en raison de la taille relativement petite de la structure, les métaux de transition étant séparés par des ponts cyanures alors qu'avec le cycle pyrazolate, il est beaucoup plus délicat de décrire l'échange. D'autres part, les valeurs expérimentales de J des deux analogues de bleu de Prusse sont beaucoup plus élevées. Enfin, les métaux de transition dans le cas des bleus de Prusse étaient dans un champ octaétrique alors que dans l'étude présente, le champ est tétraédrique avec une énergie plus petite. Le dédoublement dû au champ cristallin dans un champ tétraédrique est intrinsèquement plus faible que celui du champ octaédrique, pour la simple raison qu'il n'y a que deux tiers des ligands et que leur effet sur les orbitales 3d est moins direct. $\Delta_{tét} = \frac{4}{9}\Delta_{Oct}$, il en résulte que les énergies d'éclatement des orbitales des complexes tétraèdriques ne sont en général pas assez élevées pour forcer les électrons à s'apparier et que les configurations à bas spin sont rarement rencontrées. Si les conditions sont favorables aux champs cristallins élevés, d'autres structures géométriques que le tétraèdre seront préférées.

II.4.3. Relations entre formes et densités de spin pour les complexes tétracoordinés

Les effets de la stéréochimie et de la forme associée à chacun des états de spin pour la première série des complexes à base de métaux de transition d^n (n allant de 0 à 10), a été étudiés théoriquement par Alvarez et al. [61-65].

Les états de spin peuvent être regroupés en trois familles suivant le critère des occupations des orbitales *d* et la stéréochimie attendue. Une classification a été suivie, tenant compte des occupations des orbitales t_2 sachant que les orbitales e sont de type métal-ligand non-liantes. Il en résulte trois configurations envisageables pour les occupations t_2 : a) les trois orbitales t_2 possèdent chacune la même occupation, b) une des trois orbitales possède un niveau d'occupation supérieur aux autres et c) l'une des orbitales possède un niveau d'occupation inférieur aux deux autres. Dans ce dernier cas, une structure plan carré est vérifiée. La structure « cheval » ayant la symétrie la plus basse apparaît dans le cas b). Dans le cas a), deux stéréochimies sont possibles : les structures tétraédrique et plan carré représentées dans la Figure II. 18.

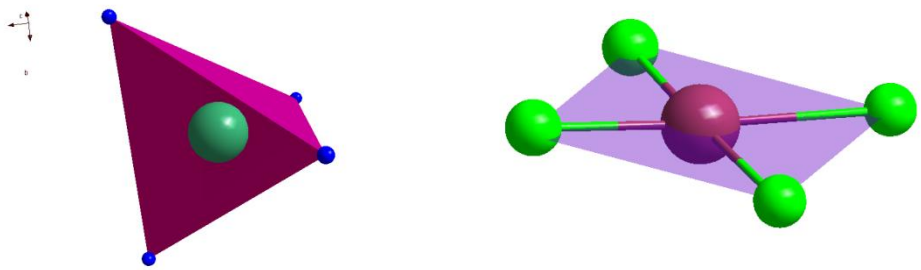


Figure II. 18 : Schématisation d'une structure tétraédrique (à gauche) les quatre atomes voisins occupent le sommet du tétraèdre et de la structure plan carré (à droite) où les cinq éléments se trouvent dans le même plan.

Au-delà de l'influence du critère d'occupation des orbitales t_2, la nature du ligand peut également jouer un rôle non négligeable. En effet, les métaux de transition de la première série avec un nombre d'électrons ne permettant qu'un seul état de spin (exemple d^0, d^1, d^2, d^9 et d^{10}), révèlent une structure tétraédrique à l'exception du cas d^9. Pour les métaux d^4-d^7 la structure tétraédrique plus stable est prévue pour l'état HS, alors que pour les configurations d^3 et d^8 LS, les deux structures tétraédrique et plan carré sont favorisées.

d^3 en état LS (s=1/2) possède une structure tétraédrique, la structure HS (s=3/2) est distordue suivant une structure « cheval ». Pour un d^4, ses trois états de spins correspondent à

trois structures : pour l'état LS (s=0) la structures est tétraédrique, « cheval » pour l'état intermédiaire (s=1) et plan-carré pour l'état HS (s=2).

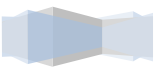
Pour un d^5, la géométrie parfaite est celle du plan carré pour s=1/2 et s=3/2, alors qu'elle est plus stable sous forme tétraédique quand s=5/2.

Dans le cas d'un d^6, la structure « cheval » est rencontrée quand s=0, plan carré pour s=1 et tétraédrique lorsque s=2.

Les composés avec des ligands bidentés et de taille petite permettent une structure plan carré alors que ceux de grande taille présentent les deux géométries tétraédrique et plan carré.

Enfin, l'état d'oxydation du métal joue un rôle sur la stéréochimie : un état d'oxydation élevé, responsable d'une interaction métal-ligand plus covalente, renforcera les orbitales *d* et favorisera, par conséquent, la configuration LS. La taille de l'ion métallique de transition a aussi des conséquences : un métal lourd favorisera plutôt la configuration tétraédrique du fait que l'énergie Δ de séparation des orbitales *d* des métaux lourds est plus large que celle des métaux plus légers ; la répulsion interelectronique y est plus faible.

Des calculs se basant sur des changements de la structure tétraédrique des ions Fe^{2+} sont en cours.



II.5. Conclusion

Nous venons de voir dans cette partie qu'une étude théorique s'appuyant sur les méthodes DFT permet une compréhension complète d'un composé donné. Cette étude s'est achevée en utilisant deux types de calcul: un premier moléculaire qui nous a permis d'évaluer la constante de couplage J entre deux métaux voisins (avec la fonctionnelle B3LYP et la base LanL2DZ) et un calcul « tout solide » (avec le code ASW dans l'approximation LDA), à partir duquel les propriétés magnétiques ont été discutées.

Pour les deux analogues de bleu de Prusse, nous avons choisi deux complexes : un premier, $KV[Cr(CN)_6]$, est caractérisé par un fort couplage antiferromagnétique entre les deux métaux de transition et une T_C élevée. Le deuxième complexe sélectionné, $KNi[Cr(CN)_6]$, présente un couplage ferromagnétique. Au travers des résultats obtenus, nous avons démontré que le signe et la valeur de J, ainsi que les densités de spin obtenues avec les calculs moléculaires en utilisant avec la fonctionnelle B3LYP et la base LanL2DZ, sont en accord avec les travaux théoriques préalablement décrits [9,11]. Le complexe $t_{2g}^m - t_{2g}^n$ donne une forte interaction antiferromagnétique (cas de $KV[Cr(CN)_6]$) alors que dans le cas où le orbitales sont de la forme $t_{2g}^m - t_{2g}^6 e_g^2$, (cas du $KNi[Cr(CN)_6]$), le couplage est ferromagnétique. Ces hypothèses sont en accord avec celles données par Ruiz [38]. Cependant les valeurs de T_C trouvées sont plus élevées que celles déterminées expérimentalement. Les spectres IR et Raman ont été examinés afin de donner une signature pour les deux complexes. A partir des fréquences de vibration, nous avons démontré que la liaison Cr-C est plus forte que V-N.

En ce qui concerne les calculs « tous solide », nous avons appliqué la méthode ASW, (avec la fonctionnelle LDA), dans le but de décrire les propriétés électroniques et magnétiques. Nos calculs ont convergé en confirmant l'état AFM pour $KV[Cr(CN)_6]$ comme état fondamental alors que pour $KNi[Cr(CN)_6]$, il s'agit de l'état FM. A partir du critère ECOV, qui représente une analyse qualitative de la liaison chimique entre les différentes espèces, la liaison Cr-C a été trouvée plus forte que la liaison V-N, confirmant les résultats moléculaires. Les signes et les valeurs de J ses valeurs ainsi que les valeurs des moments magnétiques sur chacun des atomes ont été évaluées pour les deux complexes.

Pour le complexe $[Fe(pz)_2]_x$, en utilisant les données cristallographiques accessibles, nous avons démontré que la valeur et le signe de J sont en accord avec l'expérience [25]. Les

densités d'état partielles très élevées au niveau de Fermi ont confirmé l'instabilité du système dans l'état FM, d'où le passage à des configurations tenant compte de la polarisation de spin. L'état AFM a été trouvé comme état fondamental, les moments magnétiques des différentes espèces ont été donnés. Des calculs en changeant la géométrie (passage de la structure tétraédrique à la structure plan carré) afin de faire transiter l'ion Fe^{2+} sont en cours.

L'utilisation des deux approches complémentaires, moléculaire et « tout solide », constitue une méthode originale et complète qui donne des informations sur les configurations magnétiques, tout en prédisant de nouveaux isomères.

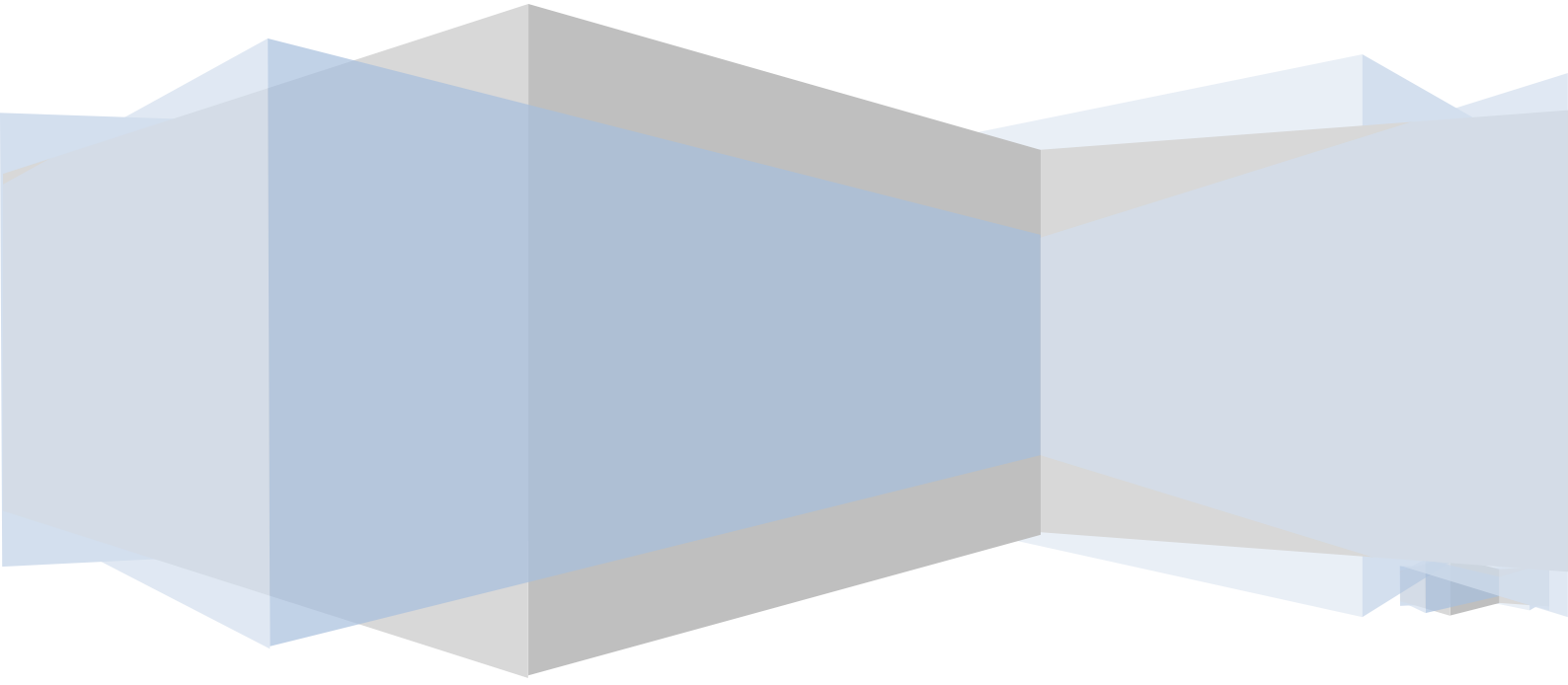
Références

1. O. Kahn, *Molecular Magnetism*; Wiley - VCH, **1993**.
2. W. Heisenberg, *Z. Pys*., **1928**, 49, 619.
3. J. H. Van Vleck, *The theory of Electric and magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, **1932**.
4. R. Carlin, Magneto-Chemistry, Springer Verlag, New York, **1986.**
5. F. Palacio, *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devicves*, NATO ASI Series, Klumer, Dordrecht, **1995**, 29.
6. L.Smart, E. Moore, Introduction à la chimie du solide, *Masson*, **1995**, 275.
7. A. Michel, Magnétisme Généralités, *Masson et Cie Editeurs*, **1996**.
8. N. Nishino, S. Takeda, W. Mori, A. Nakamura, K. Yamaguchi, Synth. Mert., 1997, 85, 1763.
9. N. Nishino, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett., 1998, 297, 51.
10. H. Weihe, H. U. Güdle, *Comments Inorg. Chem.*, **2000**, 22, 75.
11. E. Ruiz, A. Rodrìguez-Fortea, S. Alvarez, M. Verdaguer, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 2135.
12. V. Eyert, B. Siberchicot, M. Verdaguer, *Phys. Rev. B*, **1997**, 56, 8959.
13. S. Holmes, S. G. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5593.
14. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria,M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, *Gaussian Inc., Wallingford, CT*, **2004.**
15. Jaguar 4.1, *Schrödinger Inc.*, Portland, **2000**.
16. L. Noodleman, D. A. Case, *Adv. Inorg. Chem.*, **1992**, 38, 423.
17. E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Almemany, *J. Comput. Chem.*, **1999,** 20, 1391.
18. T.H. Dunning Jr., P.J. Hay, in: H.F. Shaefer III, (Ed.), *Modern Theoretical Chemistry*, vol. 3, **1976**, pp. 1–28.
19. P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 270.
20. G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, **1996**, 54, 11169.
21. Vanderbilt, Phys. Rev. B., **1990**, 41, 7892.
22. S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **1980**, 58, 1200.
23. A.R. Williams, J. Kübler, C.D. Gelatt, *Phys. Rev. B*, **1979**, 19, 6094.
24. V. Eyert, *Lecture Notes in Physics, Springer, Heidelberg*, **2007**.
25. B. O. Patrick, W. M. Reiff, V. Sánchez, A. Storr, R. C. Thompson, *Polyhedron*, **2001**, 20, 1577.

26. Bensaude-Vincent, Concoord-Gecom 2002, **13-17 Mai 2002**, Paris, France.
27. **a**. Anonyme, *Misc. Berolinensia Incrementum Scientarum* (Berlin), **1710**, 1, 377 ; **b**. J. Woodward, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **1724**, 33, 15 ; **c.** C. Brown, Philos. Trans. R. Soc. London, **1724**, 33, 17.
28. H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 2704.
29. **a**. H. J. Buser, A. Ludi, P. Fischer, T. Studach, B. W. Dale, *Z. Phys. Chem.*, **1974**, 92, 354 ; **b**. F. Herren, P. Fischer, A. Ludi, W. Hälg, *Inorg. Chem*., **1980**, 19, 956.
30. **a**. O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, **1996**, 272 ; **b.** N. Shimamoto, S.-i. Okhoshi, O. Sato and K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 678.
31. **a**. A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C. Cartier dit Moulin, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6648 ; **b.** C. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Bleuzen, M.-A. Arrio, P. Sainctavit, C. Lomenech, V. Escax, F. Baudelet, E. Dartyge, J.-J. Gallet, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6653. **c.** A. Bleuzen, V. Marvaud, C. Mathonière, B. Sieklucka, M. Verdaguer, *Inorg. Chem*., **2009**, 48, 3453.
32. S.I. Ohkoshi, H. Tohoro, H. Hashimoto, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 1830.
33. H. Tokoro, T. Matsuda, T. Nuida, Y. Moritomo, K. Ohoyama, E. D. Loutete Dangui, K. Boukheddaden, S-i Ohkoshi, *Chem. Mater*., **2008**, 20, 423.
34. **a.** S. Cobo, R. Fernàndez, L. Salmon, G. Molnàr, A. Bousseksou, *Eur. J. Inorg. Chem*., 2007, 1549. **b.** L. Salmon, E. J. M. Vertelman, C. B. Murgui, S. Cobo, G. Molnàr, P. J. Van Koninggsbruggen, A. Bousseksou, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 760.
35. L. Néel, *Ann. Phys. Paris*, **1948**, 3, 137.
36. L. Noodleman, *J. Chem. Phys.*, **1981**, 74, 5737.
37. E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Almemany, *J. Comput. Chem.*, **1999**, 20, 1391.
38. E. Ruiz, V. Polo, J. Cano, S. Alvarez, *J. Chem. Phys.*, **2005**, 123, 164110
39. C. Adamo, V. Barone, A. Bencini, R. Broer, M. Filatov, N.M. Harrison, F. Illas, J.P. Malrieu, I. de P.R. Moreira, *J. Chem. Phys.*, 124, **2006**, 107101.
40. E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, V. Polo, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, 2006, 107102.
41. S. Holmes, S. G. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5593.
42. O. Hatlevik, W. E. Buchmann, J. Zhang, J. L. Manson, J. S. Miller, *Adv. Mater*, **1999**, 11, 914.
43. S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature*, **1995**, 378, 701.
44. E. Dujardin, S. Ferlay, X. Phan, C. Desplanches, C. Cartier, P. Saintavict, F. Baudelet, E. Dartyge, P. Veillet, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11347.
45. T. Mallah, S. Thiébaut, M. Verdaguer, P. Veillet, *Science*, **1993**, 262, 1554.
46. W. R. Entley, C. R. Girolami, *Science*, **1995**, 268, 397.
47. S. Juszczyk, C. Johanson, M. Hanson, A. Ratuszna, G. Malecki, J. *Phys. Condens. Matter*, **1994**, 6, 5697.
48. W. R. Entley, C. R. Treadway, G. S. Girolami, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1995**, 273.
49. V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 9213;
50. E. Coronado, P. Delhaès, D. Gatteschi, J. *Miller, Molecular Magnetism : From Molecular Assemblies to the Devices*, NATO ASI Series, E321, 1996.
51. G. S. Rushbrook, P. J. Wood, *Mol. Phys.*, **1958**, 1, 257.
52. E. C. Stoner, *Proc. Phys. Soc. Lond. A.*, **1939**, 169, 339.
53. J. F. Janak, *Phys. Rev. B*, **1977**, 16, 255.
54. K. Nomiya, K. Tsuda, N. C. Kasuga, *J. Chem.Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 1653.
55. G. La-Monica, G. A. Ardizzoia, *Prog. in Inorg. Chem.*, **1997**, 46, 151.

56. P.J. Steele, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, 106, 227.
57. S. Trofimenko, *Prog. Inorg. Chem.*, **1986**, 34, 115.
58. M. K. Ehlert, S. J. Rettig, A. Storr, R. C. Thompson, J. Trotter, *Can. J. Chem.*, **1989**, 67, 1970.
59. N. Masciocchi, G. Attilio Ardizzoia, A. Maspero, G. LaMonica, A. Sironi, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 3657.
60. M. K. Ehlert, A. Storr, R. C. Thompson, *Can. J. Chem.*, **1993**, 71, 1412.
61. J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 190.
62. J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 2871.
63. J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 3162.
64. S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, D. Avnir, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 1693.
65. S. Alvarez, J. Cirera, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3012.

PARTIE III : ETUDES THEORIQUES DES COMPLEXES A TRANSITION DE SPIN



III.1. Introduction sur la transition de spin

Dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux impliqués dans le stockage de données, plusieurs équipes européennes, japonaises et américaines ont ciblé leur travaux sur les composés présentant le phénomène de commutation. Parmi les systèmes commutables, nous pouvons citer les composés à transition de spin, les analogues du bleu de Prusse…

Depuis la découverte du phénomène de transition de spin en 1931 par Cambi et Szegö [1] sur des complexes à base de Fe(III), de nombreux travaux ont été consacrés à la compréhension de ce mécanisme. Nous pouvons citer les travaux sur les matériaux moléculaires impliquant les ions Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Mn(II) et Mn(III) [2-4]. Plusieurs ouvrages ont été consacrés à ce sujet : un chapitre dans le livre d'Olivier Kahn [5], ainsi que trois volumes de Topics in Current Chemistry de Gütlich et al. [2]…, voire aussi de nombreuses revues. Parmi l'ensemble des ions susceptibles de conduire au phénomène de la TS, les complexes à base de Fe(II) s'avèrent les plus intéressants. Nous avons vu que, dans un environnement octaédrique, l'ion Fer(II) se présentait soit dans un état HS magnétique (S=2), soit dans un état LS non magnétique (S=0). De nombreuses techniques permettent d'affirmer que cette transition s'accompagne de modifications des propriétés magnétiques, optiques et structurales. Ce phénomène s'explique dans le cadre de la théorie du champ cristallin dans un environnement parfaitement octaédrique.

III.1.1. Théorie du champ du ligand

Le fer divalent Fe^{2+} possède six électrons sur ses cinq orbitales *d*. Dans un environnement octaédrique, la dégénérescence des cinq orbitales est levée en deux niveaux : trois orbitales t_{2g} (d_{xy}, d_{yz} et d_{xz}), essentiellement non-liantes, et deux orbitales de caractère antiliant e_g (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$) (voir figure III.1). Dans l'état fondamental, deux cas sont possibles, dépendant de l'importance du champ de ligand Δ, notée aussi 10 *Dq*, ainsi que de l'énergie d'appariement des électrons Π.

Il faut noter que Δ dépend de la nature de l'ion métallique et du ligand environnant. Les ligands peuvent créer des champs de force variable suivant la liaison chimique ainsi que l'interaction avec le métal (σ - donneur, π - donneur, π - accepteur…).

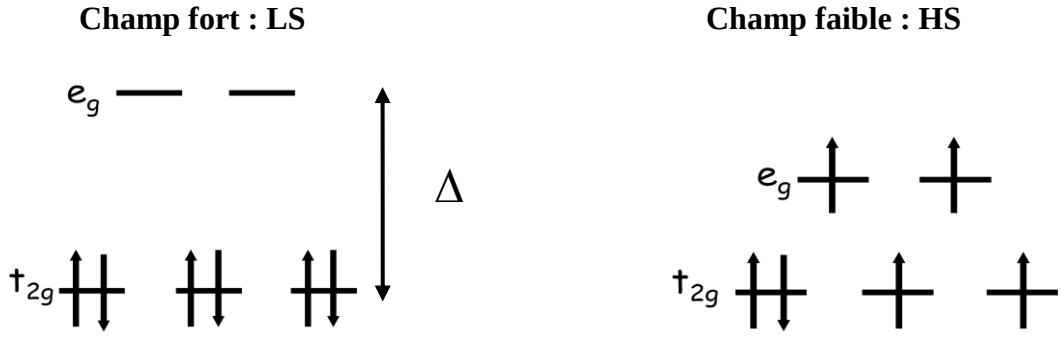


Figure III. 1 : Structure électronique du Fe^{2+} dans sa configuration $3d^6$. Δ étant l'écart énergétique entre les deux niveaux t_{2g} et e_g en environnement octaédrique (symétrie Oh).

Lorsque le champ du ligand est fort, l'écart énergétique Δ est très fortement supérieur à l'énergie d'appariement et le complexe reste LS quelque soit le domaine de température. Les six électrons sont appariés sur les trois orbitales t_{2g}, le terme spectroscopique correspondant est $^1A_1$. Le spin électronique S sera égal à 0 et l'état est diamagnétique. A l'opposé, le champ du ligand est faible par rapport à l'énergie d'appariement $\Delta \ll \Pi$, les électrons se répartissent en respectant la règle de Hund (quatre électrons sur t_{2g} et deux sur e_g, ce qui correspond au terme spectroscopique $^5T_{2g}$). De ce fait, l'ion Fe^{2+} est dans son état HS, le spin électronique égal à deux conduit à un état paramagnétique. Un dernier cas peut aussi se présenter, lorsque $\Delta \approx \Pi$: une transition peut avoir lieu souvent favorisée par un entourage azoté, le Fe^{2+} passant d'un état de spin vers un autre et ceci sous l'effet de perturbations extérieures comme le champ magnétique, la température, la pression ou encore une irradiation [6-14].

III.1.2. Effets des modifications structurales

La transition ou conversion de spin est accompagnée de variations structurales. En effet, l'étude des données cristallographiques et magnéto-chimiques d'un grand nombre de complexes de Fer (II) démontre que les distances métal-ligand varient avec l'état de spin : dans le cas HS, elles sont plus grandes et varient de 2,12 à 2,18 Å, alors qu'elles sont de

l'ordre de 1,95 à 2,00 Å pour le cas LS [15]. La variation de distance moyenne pour l'ion Fer(II) représente $\Delta d \approx 0{,}2$ Å contre 0,15 Å dans le cas des ions Fe(III)) et 0,10 Å dans le cas des ions Co(II). La transition LS →HS révèle une augmentation de la déformation de l'octaèdre augmentant ainsi la symétrie au sein de la sphère de coordination. Guionneau et al. ont proposé un paramètre pour caractériser ces changements structuraux lors de la transition [15] : le paramètre $\sum = \sum_{i=1}^{12} |\varphi_i - 90|$. Il s'agit de calculer la déformation de l'octaèdre et ceci en sommant les déviations par rapport à l'angle 90° des douze angles de la sphère de coordination. Un autre paramètre a été proposé afin de suivre les modifications dans la famille de complexes $[FeL_n(NCS)_2]$. Il s'agit du paramètre $\Theta = \sum_{i=1}^{24} |60 - \theta_i|$ qui permet d'évaluer la déviation de la géométrie *[Fe-N_6]* suivant un environnement octaédrique parfait (O_h) par rapport à une structure prismatique en géométrie trigonale (D_{3h}) [16]. La variation de la distance métal-ligand, déduite de différentes techniques comme la diffraction des rayons X ou encore la spectroscopie vibrationnelle IR et Raman, s'avère un bon moyen de caractérisation de l'état de spin du système.

III.1.3. Conditions requises pour une transition de spin

Le tracé de l'énergie en fonction de la distance métal-ligand pour l'ion Fe(II), examiné pour les états HS et LS, est schématisé à la Figure III. 2. Il montre qu'une transition de spin aura lieu lorsque certaines conditions ΔE^0 sur la différence d'énergies entre ses états de spin sont remplies.

Au cours de la transition, la distance métal-ligand varie entraînant le changement de la force du champ de ligand. Nous pouvons cependant assimiler le rapport des amplitudes relatives de ces champs avec [17] :

$$\frac{10Dq^{LS}}{10Dq^{HS}} = \left(\frac{r^{HS}}{r^{LS}}\right)^n \qquad \text{(III.1)}$$

où r^{LS} et r^{HS} sont les distances métal-ligand moyennes dans les états HS et LS et où n désigne le nombre d'électrons sur les t_{2g} dans le cas LS. En considérant les valeurs moyennes $r^{BS} \approx$ 2,0 Å et ≈ 2,2 Å, n étant égal à 6**,** le rapport est estimé à ≈ 1,77.

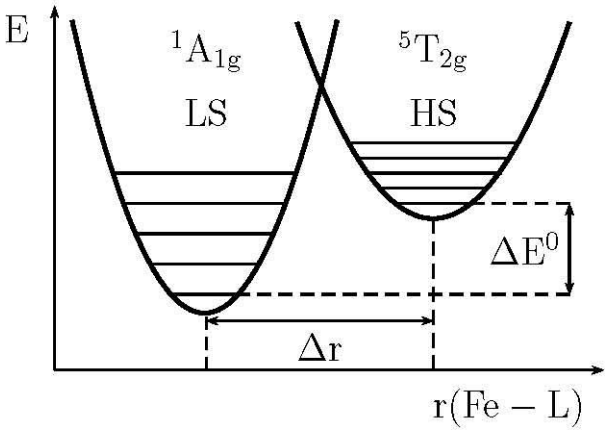


Figure III. 2 : Surface d'énergie potentielle pour les états HS et LS en fonction de la distance fer-ligand dans un système parfaitement symétrique. r(Fe-L) désigne les coordonnées de la transition.

Les puits de potentiels des états HS ($^5T_2$) et LS ($^1A_1$) représentés à la Figure III. 2 sont décalés en abscisse, l'un par rapport à l'autre, de $\Delta r \approx 0{,}2$ Å et en ordonnée de ΔE^0. Notons le décalage des énergies du point zéro entre le LS et le HS, la nature des ligands influant sur ce décalage. Pour que la transition soit possible, il faut que $\Delta E^0 = E^0_{HS} - E^0_{LS} \approx k_B T$. A basse température, l'état $^1A_{1g}$ est peuplé ; la température augmentant, l'état $^5T_{2g}$ se peuple progressivement. L'excitation d'un état quintuplet vers un état singulet, comme la désexcitation, ne sont pas observables en spectroscopie, la transition $A_{singulet} \rightarrow T_{triplet}$ étant interdite. La transition de spin est observée dans le seul cas où le minimum de la courbe d'énergie potentielle de l'état LS se situe en dessous du minimum de la courbe d'énergie potentielle de l'état HS.

Plusieurs études ont été effectuées afin de pouvoir décrire les conditions énergétiques permettant une transition de spin [17]. Pour une valeur 10 Dq^{HS} < 11000 cm^{-1}, le complexe est HS, ΔE^0 est négative, alors que, pour 10 Dq^{LS} > 23000 cm^{-1}, le complexe est dans son état LS.

III.1.4. Thermodynamique de la transition de spin

La transition de spin correspond à un équilibre physique entre le deux états HS et LS. Les lois de la thermodynamique peuvent être appliquées au niveau macroscopique (N molécules). L'état d'un spin est directement lié à l'enthalpie libre G qui dépend des termes enthalpique H et entropique S. Ainsi, nous pourrons définir une variation d'enthalpie libre correspondante à une transition indépendante de la pression $\Delta G = G_{HS} - G_{LS} = \Delta H - T\Delta S$ où ΔH représente la variation d'enthalpie $H_{HS} - H_{LS}$ et ΔS celle d'entropie $S_{HS} - S_{LS}$

A l'équilibre, ΔG s'annule ; la température d'équilibre, appelée aussi température de transition, sera alors égale à :

$$T_{1/2} = \frac{\Delta H}{\Delta S}. \qquad \text{(III.2)}$$

A cette température, la moitié des molécules du système sont à haut spin et l'autre moitié à bas spin. Remarquons que pour que la valeur de $T_{1/2}$ ait un sens physique, les variations d'enthalpie et d'entropie doivent être de même signe. Pour les valeurs de la température inférieures à $T_{1/2}$, ΔG est positif (ΔH supérieur à $T\Delta S$), l'état LS est le plus stable. Au-dessus de $T_{1/2}$, ΔH est inférieur à $T\Delta S$ et ΔG est négatif : le facteur d'entropie est dominant, l'état HS est le plus stable. En augmentant la température, un gain d'entropie sera favorisé lors de la transition du LS vers le HS : ceci explique que le HS soit l'état le plus stable et que la transition de spin soit contrôlée par une variation d'entropie. Ceci est schématisé à la figure III. 3.

La variation de l'enthalpie se répartit entre différentes contributions :

$$\Delta H = \Delta H_{él.} + \Delta H_{vib.(intra)} + \Delta H_{vib.(inter)}. \qquad \text{(III.3)}$$

La contribution électronique $\Delta H_{él}$ a été estimée à environ 1000 cm^{-1}, bien supérieure aux contributions vibrationnelles intramoléculaire $\Delta H_{vib.(intra)}$ (100 cm^{-1}) et intermoléculaire $\Delta H_{vib.(inter)}$ (de l'ordre de 10 cm^{-1}) [18].

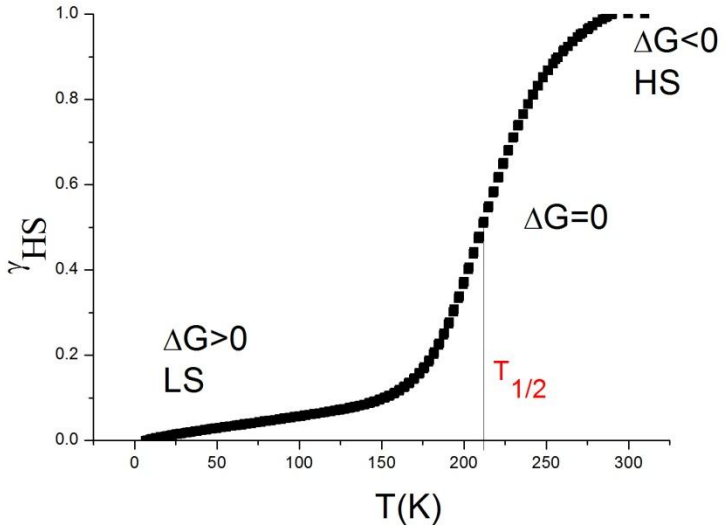


Figure III. 3 : Schéma représentant la conversion de spin thermique et l'équilibre thermodynamique en fonction de la température T.

A son tour la variation d'entropie se divise majoritairement en terme électronique $\Delta S_{él}$ et en terme vibrationnel ΔS_{vib}. La contribution électronique $\Delta S_{él}$ s'écrit sous la forme:

$$\Delta S_{él} = Nk \ln\left[\frac{\Omega_{HS}}{\Omega_{LS}}\right] > 0. \qquad \text{(III.4)}$$

Elle est directement liée au rapport des dégénérescences $\Omega_{HS} / \Omega_{LS}$ entre les deux états. Cependant, les changements de vibrations moléculaires ainsi que les modifications structurales associés à la transition de spin entraînent une variation de ΔS_{vib} positive. Le terme vibrationnel est en effet plus important dans l'état HS que dans l'état LS, en raison de distances plus longues.

III.1.5. Différents types de transition de spin

Dans ce paragraphe, nous allons détailler les différents types de transition de spin existants.

III.1.5.1. Transition de spin thermique

Les premières transitions de spin observées ont été thermo-induites. Les composés à transition de spin thermo-induite présentent différents comportements résultant de la variation du moment magnétique avec la température. Selon l'approche thermodynamique préalablement décrite, l'état HS est dominant pour les températures $T>T_{1/2}$. La population de spin aux alentours de $T_{1/2}$ est appelée « fraction d'état de spin ». Elle est notée par γ_i où i peut être soit HS soit LS. Nous allons utiliser le terme γ_{HS} comme référence. Les transitions de spin thermique graduelles avec la température, obéissent à une loi de type Gibbs-Boltzmann. Pour un système formé de N molécules isolées les unes des autres, autour de la température $T_{1/2}$, ces molécules peuvent être à l'état HS avec un taux $0 \le \gamma_{HS} \le 1$ comme elles peuvent être à l'état LS avec un taux égal à $1-\gamma_{HS}$. Dans le cas où l'enthalpie de mélange est négligée (H_{mix}=0), l'enthalpie libre du système se réduit à :

$$G = \gamma_{HS} G_{HS} + (1-\gamma_{HS}) G_{LS} - TS_{mix} \qquad \text{(III.5)}$$

où G_i représente l'enthalpie libre correspondant à l'état i (HS ou LS). S_{mix} se réduit à l'entropie de configuration idéale :

$$S_{mix} = -R\left[\gamma_{HS} \ln(\gamma_{HS}) + (1-\gamma_{HS}) \ln(1-\gamma_{HS})\right], \qquad \text{(III.6)}$$

avec R constante des gaz parfaits. L'enthalpie libre du système s'écrit alors :

$$G = \gamma_{HS} G_{HS} + (1-\gamma_{HS}) G_{LS} + RT\left[\gamma_{HS}\ln(\gamma_{HS}) + (1-\gamma_{HS})\ln(1-\gamma_{HS})\right]. \quad \text{(III.7)}$$

En prenant l'état LS comme état de référence, l'enthalpie libre prend la forme :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \gamma_{HS}\left(H_{HS} - TS_{HS}\right) + RT\left[\gamma_{HS}\ln(\gamma_{HS}) + (1-\gamma_{HS})\ln(1-\gamma_{HS})\right]. \quad \text{(III.8)}$$

A l'équilibre thermodynamique, la loi de Gibbs-Boltzmann permet de déduire γ_{HS} :

$$\gamma_{HS} = \frac{1}{1+\exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)}. \quad \text{(III.9)}$$

Cette relation conduit à une croissance continue de la fraction d'espèces HS en fonction de la température.

III.1.5.2. Transition de spin induite par la pression

L'application de la pression sur un matériau moléculaire a tendance à induire une diminution de volume, ce qui favorise l'état LS de plus petit volume. Pour une augmentation de la pression appliquée ($P_2 > P_1$), la différence d'énergie entre les deux états de spin s'accroît du travail fourni :

$$\Delta E^0(P_2) = \Delta E^0(P_1) + (P_2 - P_1)\Delta V. \quad \text{(III.10)}$$

Par suite, $T_{1/2}$ sera déplacée vers les températures les plus élevées :

$$\delta T_{1/2} = \delta P \frac{\Delta V}{\Delta S}. \quad \text{(III.11)}$$

La stabilisation de l'état LS n'est toutefois pas générale : l'application de la pression peut induire des transitions structurales dans les matériaux qui, masquant les aspects magnétiques, mèneront à des comportements inattendus [19].

III.1.5.3. Transition de spin induite par la lumière

Pour induire la transition de spin à partir de la lumière, deux sortes d'applications peuvent exister, selon que l'on agit sur le métal ou sur le ligand. Lorsqu'il s'agit du métal, c'est l'effet LIESST (*« Light Induced Excited Spin State Trapping »*), alors que dans le cas du ligand nous parlerons de l'effet LD-LISC (« *Ligand-Driven Light-Induced Spin Crossover* »).

III.1.5.3.1. Effet LIESST (« Light Induced Excited Spin State Trapping »)

Ce phénomène a été décrit pour la première fois par J. McGavery en 1982, dans un travail sur un complexe à base de Fe(II) en solution [20]. Cet auteur a démontré qu'une irradiation laser pulsée, dans la gamme des énergies correspondant à la bande de transfert de charge métal-ligand MLCT (pour « Metal Ligand Charge Transfert »), provoquait une transition $\mathrm{LS} \rightarrow \mathrm{HS}$. Un peu plus tard, Decurtins et al. mettaient en évidence le phénomène à l'état solide sur le complexe $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ (avec ptz=1-propyltétrazole) . A 10 K, une excitation lumineuse à 530 nm entraîne la population d'un état HS métastable, avec une durée de vie de l'ordre de 10^6 s [21, 22] ; le phénomène est aujourd'hui connu sous le nom d'effet LIESST (Figure III. 4).

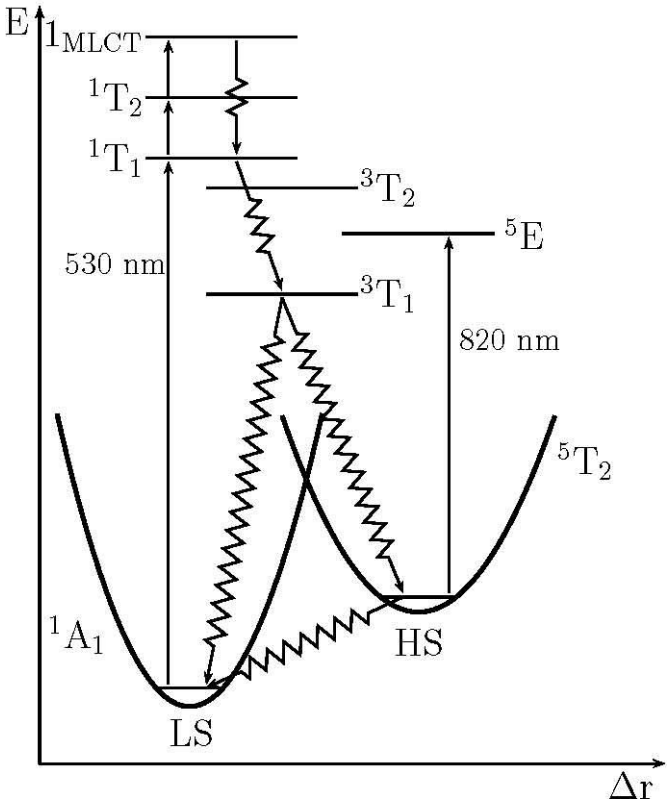


Figure III. 4 : Diagramme de configuration de l'effet LIESST expliquant le mécanisme de la transition LIESST pour les complexes de fer(II).

L'irradiation provoque une transition de spin autorisée de l'état $^1A_1$ vers l'état $^1T_1$, puis par passage « intersystème » l'état $^1T_1$ se relaxe vers un état intermédiaire $^3T_1$ d'énergie plus basse. Ce dernier se relaxe à son tour vers l'état $^5T_2$ avec un ΔS total égal à 2 : $^1T_1 \rightarrow {}^3T_1 \rightarrow {}^5T_2$. A basse température, et tant que la barrière d'énergie entre les minima des potentiels HS et LS n'est pas thermiquement franchie, la relaxation $^5T_2 \rightarrow {}^1A_1$ s'établit

uniquement par effet tunnel. L'état métastable HS reste quasi piégé avec une durée de vie extrêmement longue. De cet état métastable HS, les molécules peuvent transiter vers l'état LS par une irradiation à 820 nm dans la bande d'absorption de l'état HS $^5T_2 \rightarrow {}^5E$, suivie d'une relaxation $^5E \rightarrow {}^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$. Il s'agit de l'effet Reverse LIESST.

La température à partir de laquelle la relaxation activée l'emporte sur la relaxation « tunnel » est appelée température LIESST [23] : il s'agit d'une température limite au-dessus de laquelle les molécules de l'état HS photo-induit transitent rapidement vers l'état LS .

En outre, il a été montré que la température $T(LIESST)$ et la température $T_{1/2}$ sont liées :

$$T(LIESST) = T_0 - 0,3T_{1/2}$$

avec T_0 une constante caractéristique de la nature de l'environnement du métal.

Une augmentation des liaisons métal-ligand mène à une décroissance de T_0 et par conséquent à une diminution de $T(LIESST)$. Un autre facteur pouvant aboutir à une augmentation de cette dernière est la déformation de l'octaèdre *[FeN$_6$]*. L'un des objectifs aujourd'hui est d'obtenir des matériaux à température $T(LIESST)$ la plus élevée possible et la plus proche de l'ambiante, et donc un état métastable HS de longue durée de vie à haute température.

III.1.5.3.2. Effet LD-LISC (« Ligand-Driven Light-Induced Spin Crossover »)

L'effet LD-LISC a été découvert par J. Zarembowitch et al. [24] : il est caractérisé par un changement de spin induit par la lumière à n'importe quelle température. Les ligands sont perturbés photochimiquement, ce qui modifie le champ du ligand et autorise les transitions $LS \rightarrow HS$ et inversement, par irradiation avec des longueurs d'onde bien adaptées. La première réaction qui a permis d'observer l'effet LD-LISC était la photo-isomérisation cis-trans du ligand 4-styrylpyridine [25]. A ce jour, l'effet LD-LISC est observable en matrice souple, car une isomérisation du ligand nécessite de fortes contraintes, pas toujours acceptées par le réseau cristallin. Néanmoins, un complexe présentant ce phénomène LD-LISC a pu être intégré à un film Langmuir-Blodgett par Boillot et al. [26].

III.1.5.4. Transition de spin induite par un champ magnétique

La transition de spin peut aussi être provoquée par l'application d'un champ magnétique statique ou pulsé qui stabilise l'état HS [27-28]. L'application d'un tel champ abaisse la

température de transition : c'est le constat fait par Qi et al. qui ont mis en évidence en 1983 un décalage de - 0,12 K, dans le cas du complexe $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ (phen = 1,10-phénantroline) soumis à un champ statique de 5,5 T [29]. D'autres expériences ont également montré ce décalage en température [30-31].

III.1.6. Influence de la coopérativité sur les différents types de transition de spin

Après cette revue succinte des perturbations externes induisant le phénomène de transition de spin, il est important d'introduire la notion de coopérativité. En 1970, un premier modèle a été introduit [32] dans lequel chaque centre métallique est représenté par un système à quatre niveaux : c'est l'approche moléculaire, l'objectif principal étant de déterminer la fonction de partition Z permettant de remonter aux données macroscopiques. Dans l'approche décrite par Slitchter et Drickamer [19], un terme d'interaction noté Γ est introduit dans l'enthalpie libre (éq. III.5) : le matériau se trouve ainsi décrit par l'approximation des solutions régulières $\Gamma(P)$ ou pseudo-régulières $\Gamma(T,P)$, mélange de molécules dans l'un des deux états de spin. L'expression (III.8) de l'enthalpie libre du système, référée par rapport à l'état LS, devient :

$$\Delta G = \gamma_{HS}\left(H_{HS} - TS_{HS}\right) + \Gamma\gamma_{HS}\left(1-\gamma_{HS}\right) + RT\left[\gamma_{HS}\ln\left(\gamma_{HS}\right) + \left(1-\gamma_{HS}\right)\ln\left(1-\gamma_{HS}\right)\right]. \qquad \text{(III.12)}$$

Dans le cas des solutions régulières, la condition d'équilibre du système, $\left.\frac{\partial G}{\partial \gamma_{HS}}\right|_T = 0$ conduit à une expression où T sera fonction de Γ :

$$T = \frac{\Delta H + \Gamma\left(1-2\gamma_{HS}\right)}{R\ln\left(\frac{1-\gamma_{HS}}{\gamma_{HS}}\right) + \Delta S}. \qquad \text{(III.13)}$$

Pour γ_{HS} = 0,5, la relation (1.13) donnera $T_{1/2} = \Delta H / \Delta S$, indépendante de Γ. Plusieurs cas peuvent être envisagés selon la valeur de Γ :

a) Pour $\Gamma < 2RT_{1/2}$, les interactions intermoléculaires sont faibles, la transition est dite graduelle : le système est faiblement coopératif. Un exemple en est $[Fe(PM\text{-}AZA)_2(NCS)_2]$, où PM-AZA est le N-2'-pyridylméthylène-4-(phénylazo)aniline. Dans ce cas, la transition de spin au niveau d'une molécule dans le cristal se fait indépendamment de l'état de spin des molécules environnantes. Ce type de transition se rencontre en solution où les occupations des niveaux énergétiques des états

moléculaires répondent à la loi de Boltzmann ; il est représenté par la courbe a) de la Figure III. 5.

b) Pour $\Gamma = 2RT_{1/2}$, les interactions intermoléculaires sont fortes et la transition de spin est abrupte : le système est coopératif. C'est le cas de $[Fe(PM\text{-}BIA)_2(NCS)_2]$ avec PM-BIA = N-2'-pyridylméthylène-4-aminobiphényle. Ce type de transition se rencontre dans les solides où une molécule transitée entraîne la transition de toutes les molécules (Figure III. 5b).

c) Pour $\Gamma > 2RT_{1/2}$, les interactions intermoléculaires sont fortes et la transition de spin est abrupte avec hystérésis : le système est très fortement coopératif. Nous pouvons distinguer $T_{1/2\uparrow}$ et $T_{1/2\downarrow}$, selon que la température est croissante ou décroisssante (Figure III.5c).

Certains auteurs ont quantifié les interactions intermoléculaires en définissant un coefficient de coopérativité $C = \Gamma / 2RT_{1/2}$ qui tient compte de la coopérativité des systèmes pour les cas où l'interaction est de nature essentiellement élastique [33-34].

Enfin sans être exhaustif, le phénonème de transition de spin thermique peut également s'effectuer en deux étapes (cas Figure III. 5d), être incomplète (Figure III. 5e), voire ne pas exister (Figure III. 5f).

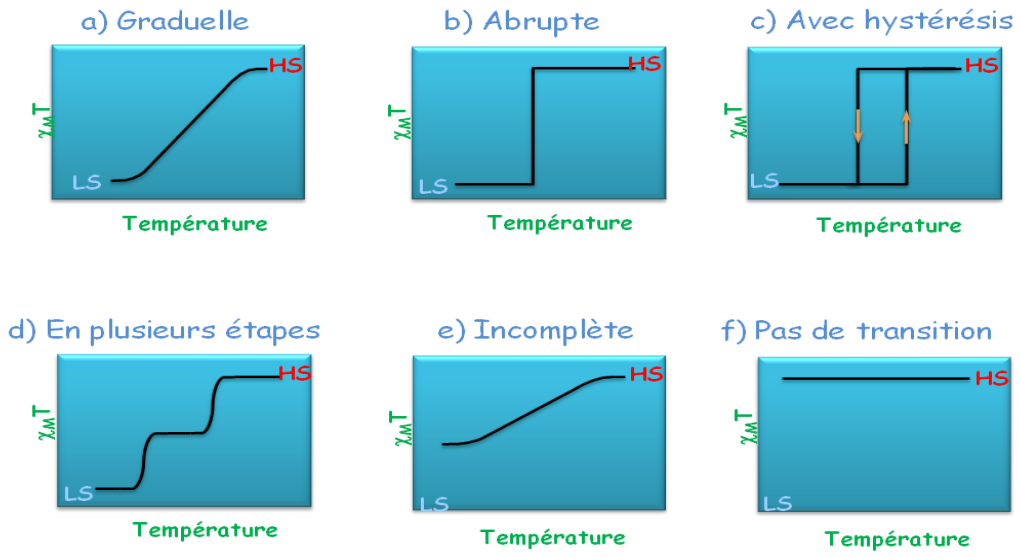


Figure III. 5 : Différentes caractéristiques d'une transition de spin thermique.

III.2. Etat de l'art, but et détails des calculs

Dans la description de la transition de spin pour les complexes à base de Fe^{2+}, nous avons mentionné que la transition de spin dépendait de la force du ligand, du gap énergétique HS-LS, des interactions moléculaires.

Visant à mieux comprendre le phénomène de transition de spin, nous allons présenter une étude théorique basée sur des calculs DFT, dans laquelle nous montrerons les capacités, mais aussi les limites, de la DFT pour décrire les différences structurale et énergétique entre l'état LS ($t_{2g}^6 e_g^0$) et l'état HS ($t_{2g}^4 e_g^2$).

La grande taille des complexes à transition de spin nous a limité dans le choix des fonctionnelles et des bases. Dans le but d'étudier l'influence du changement du ligand L sur les valeurs thermodynamiques et surtout $T_{1/2}$, nous avons choisi la famille $[Fe(L)_2(NCS)_2]$ dans laquelle la sphère de coordination du fer(II) ne varie pas. L'optimisation géométrique des différents complexes sera interprétée à la lumière de leur structure expérimentale. Les assignements vibrationnels nous seront utiles pour l'étude thermodynamique (détermination de l'entropie). Ce chapitre débutera par l'étude du complexe $[Fe(btz)_2(NCS)_2]$ pour aboutir à la série $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$ où L seront des ligands très voisins.

III.2.1. Travaux expérimentaux et théoriques récents

Dans cette partie, nous présenterons les études théoriques traitant de la thermodynamique de la transition de spin. Auparavant, rappelons les divers travaux expérimentaux qui ont contribué à ces études théoriques et les ont orientées. Nous pouvons citer ceux de Bousseksou et al. en 2000 [35], qui avaient étudié par spectroscopie Raman le complexe $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ dans le but d'évaluer la contribution des vibrations intramoléculaires sur la variation d'entropie pour un ΔS_{tot} égal à 49 $J.K^{-1}.mol^{-1}$ [35]. Les auteurs ont considéré, en accord avec les calculs théoriques, les quinze premiers modes correspondant à ceux de l'octaèdre $[FeN_6]$ (3n-6=15 modes). A partir des fréquences calculées, l'entropie vibrationnelle a pu être calculée dans les deux états de spin : la variation d'entropie vaut 20 ±

1 $J.K^{-1}.mol^{-1}$. La variation d'entropie électronique $\Delta S_{él}$ est égale à 13.4 $J.K^{-1}.mol^{-1}$. Le reliquat, $\simeq 16\, J.K^{-1}.mol^{-1}$, est associé aux vibrations intramoléculaires.

Ce travail a été complété par la suite par l'étude de divers complexes à transition de spin ; citons, à titre d'exemple, une série de complexes liés par des ponts CN, de formule $Fe(py)_2[M(CN)_4]$ (M = Pd, Pt), comparée à la famille $Fe(pz)[M(CN)_4].2H_2O$, pz étant la pyrazine [36]. Le but est d'évaluer à partir des changements spectraux la variation de l'entropie vibrationnelle et sa contribution à la variation d'entropie totale ΔS_{tot}. Leurs résultats montrent bien la contribution majeure des vibrations Fe-ligands sur ΔS_{tot} (presque 60 %) : les contributions majeures à ΔS_{vib} sont bien les vibrations $[FeN_6]$.

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'aspect thermodynamique du point de vue théorique : variation de l'énergie accompagnant la transition de spin, variation de l'enthalpie, température de transition qui s'avère plus difficile à déterminer.

- En 2000, Chen et al [37] ont présenté une étude méthodologique sur l'évaluation des différences énergétiques ΔE entre les deux états LS et HS, dans le cas du complexe $[Fe(tpen)](ClO_4)_2]$ avec tpen étant le tetrakis(2-pyridyméthyl)éthylènediamine, en s'aidant de la fonctionnelle B3LYP et de la base 3-21G. L'état HS a été retrouvé avec une bonne description structurale pour les températures au-dessus de la transition, comme pour l'état LS lorsque la température est inférieure à celle de la TS. Cependant, l'auteur signale que de petits changements dans les données cristallographiques induisent des écarts énergétiques très importants. D'où la nécessité de faire des optimisations. Ces optimisations indiquent des différences énergétiques négatives favorisant incorrectement l'état HS comme état fondamental.

- A cette même époque, Paulsen et al. en 1999, puis en 2001 [38-39], rapportent un travail théorique dans le but de simuler les spectres NIS « Nuclear Inelastic Scattering ». L'un de ces objectifs est de valider cette technique en vue d'améliorer la description des modes de vibrations intramoléculaires au sein de cristaux moléculaires. Ces auteurs ont calculé les gaps énergétiques pour différents complexes optimisés à l'aide d'une série de fonctionnelles et de bases. Cette étude reprend le complexe étudié par Chen et al. [40], ainsi que huit autres complexes à transition de spin. Certaines bases de pseudo-potentiels pour les atomes Fe^{2+} ont été testées pour la première fois. De façon

systématique, sont rapportées les énergies vibrationnelles, les enthalpies libres et les entropies calculées aux températures de transition expérimentales. Avec les fonctionnelles B3LYP, il est à noter que les énergies optimisées apparaissent plus faibles dans le cas des états LS que pour les états HS, conduisant à des énergies ΔE^0 (= $\Delta E_{él} + \Delta\left(ZPE\right)$) négatives. Un autre résultat important est que la base influe beaucoup sur les résultats. Cependant, quelque soit la fonctionnelle et la base utilisées, ΔG évalué aux $T_{1/2}$ expérimentales reste négatif. Les fonctionnelles non hybrides BLYP et PW91, couplées à la base LanL2DZ, ont permis, quant à elles, d'accéder à des valeurs positives de $\Delta E_{él}$ avec de grandes fluctuations dans les résultats. Ces auteurs ont souligné l'importance de calculer l'énergie du HS à partir de la géométrie HS et celle du LS à partir de la structure LS.

- Une autre équipe a publié également sur les complexes à transition de spin, celle de Baranovic, qui a proposé des « shifts » pour les fréquences vibrationnelles ainsi que le gap des énergies électroniques, afin de mieux reproduire le comportement magnétique de ces matériaux [41, 42]. Cependant, les « shifts » ont été ajustés de manière à faire correspondre un modèle phénoménologique aux données expérimentales. Le « shift » des fréquences vibrationnelles, surtout aux basses fréquences, a été justifié par le fait que les modes « mous » (les 50 premiers modes) contribuent davantage à l'entropie vibrationnelle. Dans la comparaison des spectres IR, calculés avec la DFT, pour les complexes $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ et son dérivé isotopique (^{54}Fe), avec l'expérience, Baranovic mentionne que la base LANL2DZ donne les meilleurs valeurs par rapport à d'autres bases du niveau triple-ζ avec des fonctions de polarisation.

- En 2001, l'équipe de Reiher en Allemagne a proposé une nouvelle fonctionnelle reparamétrisée B3LYP* [43], afin de mieux décrire la barrière d'énergie potentielle responsable de la transition $\Delta E^0 = E^0_{HS} - E^0_{BS} \approx k_B T$, et de calculer les valeurs thermodynamiques (enthalpie et entropie vibrationnelles), et éventuellement d'extraire la température de transition. La paramétrisation de la nouvelle fonctionnelle est réalisée par une modification du coefficient d'échange *a*, conformément à l'équation :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LSDA} + c_1 E_x^{B88} + c_2 E_c^{LYP} + \left(1 - c_2\right) E_c^{VWN} + c_3 \left[E_{ex \bullet ex} E_x^{LSDA}\right] \qquad \text{(III.14)}$$

où E_x^{LSDA} est l'échange de Slater, E_x^{B88} la correction de Becke de l'approximation de la densité de spin locale de l'échange LSDA, E_c^{VWN} et E_c^{LYP} représentent les fonctions de corréelation. Les paramètres c_i sont fixés à : $c_1 = 0{,}72$, $c_2 = 0{,}81$ et $c_3 = 0{,}20$. Les calculs sur différents complexes à transition de spin, en faisant variant c_i, ont été menés en liaison avec l'expérience. Ils démontrent que le gap HS-LS de ces composés dépend linéairement du coefficient c_3 ; l'obtention de l'état fondamental a lieu pour une valeur optimale de c_3 égale à 0,15. De plus, l'optimisation des structures montre que la B3LYP* améliore la description géométrique des composés étudiés par rapport à B3LYP. Ce résultat important a été également démontré par une deuxième publication en 2002 [44].

- En 2002, Reiher a repris les calculs théoriques sur un des complexes le plus étudié expérimentalement, $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ [45]. Différents calculs ont été effectués en fonction de c_3 ; les résultats sont regroupés dans le tableau III.1 :

Méthode	$\Delta E_{LS/HS}$ **(KJ/mol)**
B3LYP (c_3=0.00)	82,6
BP86/RI	66,0
BLYP	48,1
B3LYP (c_3=0,12)	11,0
B3LYP (c_3=0,13)	5,5
B3LYP (c_3=0,14)	-0,3
B3LYP (c_3=0,15)	-6,1
B3LYP	-33,4
HF	-407,5
B3LYP/3-21G	-35,5

Tableau III. 1 : Energie de transition du HS au LS (sans tenir compte du terme ΔZPE des vibrations à 0 K).

Bien que $\Delta E_{LS/HS}$ dans le cas de c_3 soit négative, ils trouvent que la fonctionnelle B3LYP* améliore la précision sur ΔE d'environ 10 $kJ.mol^{-1}$, tandis que les structures géométriques sont améliorées. Mais cela se révèle insuffisant pour la détermination de la température de transition.

- En 2003, l'équipe de Paulsen [46] s'est intéressée au rôle des différents substituants et du contre-anion sur la température de transition $T_{1/2}$, tant d'un point de vue

expérimental que théorique. Une relation entre $T_{1/2}$ et le nombre d'atomes de C a ainsi été trouvée. Dans une étude axée sur la DFT et appliquée aux complexes à transition de spin [47], la même équipe a publié un travail approfondi sur les études Mössbauer théoriques et les spectres NIS « Nuclear Inelastic Scattering ». Rappelons à cet égard que la fonctionnelle B3LYP (III.14) est connue comme décrivant incorrectement l'état fondamental. A l'opposé, les « pures » fonctionnelles, comme par exemple BLYP, PW91, décrivent bien l'état fondamental mais exagèrent la stabilisation de l'état LS. B3LYP* qui contient 15 % de l'échange HF donne des valeurs énergétiques plus réelles pour les différents états. Bien évidemment, les méthodes HF favorisent les états HS, tandis que les méthodes « pure DFT » favorisent l'état LS, mais avec une erreur appréciable ; B3LYP prédit l'état HS. Une des solutions possibles est la fonctionnelle hybride reparamétrisée B3LYP* dans laquelle l'échange HF est réduit par rapport à celui de B3LYP. Dans leurs études, Paulsen et al. ont signalé la nécessité de faire des optimisations, au vu des grandes différences associées aux légères modifications des données cristallographiques. Ils en concluent que l'influence des interactions intermoléculaires est comparable à l'erreur de $\Delta E_{él}$ calculée. Mais comme le signe de $T_{1/2}$ était négatif, ils en vinrent à prendre la valeur absolue des valeurs obtenues. Leurs résultats sont reportés au Tableau III. 2.

Fonctionnelle	$[Fe(H_2O)_5]^{2+}$	$[Fe(tmp)_2]^{2+}$	$[Fe(CN)_6]^{-}$
HF		-300,1	-1815,5
MP2		-137,1	
HFS			
BLYP		81,7	139,9
PW91		103,5	-1820,2
B3LYP	-562,4 (D_{2h})	-7,3	0,6
	-238,2 (C_{2h})		
B3LYP*		21,4	49,4
Expérience	<< 0	≈ 26	>> 0

Tableau III. 2 : Résultats obtenus par Paulsen et al. [47].

D'autre part, ils ont proposé, pour deux complexes voisins *a* et *b*, et connaissant la température de transition du complexe *a* ($T_{1/2}^{a}$), de pouvoir calculer celle de *b* en appliquant la formule $\Delta T_{1/2} = \left(\Delta E_{él}^{b} - \Delta E_{él}^{a}\right) / \Delta S\left(T_{1/2}\right)$. Cette relation est applicable essentiellement aux complexes dans lesquels un hydrogène est remplacé par un groupe

méthyl : constatant que cette substitution a pour effet de diminuer $T_{1/2}$, les auteurs ont conclu que la DFT permettait une description raisonnable des températures de transition de spin pour les complexes différant uniquement par de petites variations de ligands. De bons résultats par rapport aux distances optimisées sont également obtenus. Par contre, aucune des fonctionnelles utilisées ne permet d'identifier la nature exacte de l'état fondamental.

- D'autres équipes se sont elles-aussi intéressées aux aspects thermodynamiques. Citons Fouqueau et Casida à Grenoble, en collaboration avec Lawson-Daku de l'équipe d'Andreas Hauser à Genève, qui ont réalisé une étude sur une série de complexes tels que $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ et le complexe à transition de spin $[FeL(NHS_4)]$, afin de comparer les résultats DFT et post-HF avec l'expérience. L'équipe grenobloise a confirmé l'importance du terme d'échange dans la détermination de ΔE et de Δr. Leurs conclusions pour les deux premiers complexes étaient que les fonctionnelles GGA RPE et hybrides B3LYP* donnent les meilleurs résultats énergétiques. L'étude réalisée sur le complexe à transition de spin $[FeL(NHS_4)]$ montre que le meilleur accord entre les valeurs de la variation d'enthalpie libre ΔG calculée et ΔG déterminée expérimentalement est obtenu avec les fonctionnelles B3LYP*, GGA OLYP. Cette dernière a l'avantage d'être moins coûteuse en temps et en ressources de calcul [48-50].

- L'équipe de Serguei Borshch s'est intéressée aux complexes binucléaires avec la détermination des gaps d'énergie ainsi que des constantes d'interactions d'échange à l'aide d'une approche « broken-symmetry » [51-53].

- En parallèle, l'équipe de Brehm a étudiée théoriquement l'aspect vibrationnel des complexes à TS et l'impact de ΔS_{vib} sur ΔS_{tot} au cours de la transition du complexe $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ en passant des états LS à HS. Les spectres de vibrations expérimentaux et théoriques ont été calculés [54]. L'importance de cette étude est que ces auteurs ont pu montrer que la différence entre le calcul et l'expérience s'explique par l'absence de l'effet de « packing » présent dans tout le cristal. L'effet des interactions intermoléculaires se manifeste également par un décalage des fréquences par rapport à l'expérience (en moyenne 50 cm^{-1}). Afin d'améliorer cette dérive, les auteurs ont proposé d'ajouter deux groupements pyridine de part et d'autres des NCS

dans le cas de l'état LS, tout en respectant les données expérimentales de la maille entière. La distance $C_{pyridine}$-$S_{[Fe(phen)2(NCS)2]}$, qui originellement est égale à 3,367 Å, devient égale à 4,08 Å après optimisation. De la sorte, la position des vibrations NCS est nettement améliorée. Une étude de la variation d'entropie durant la transition montre que ΔS_{vib} provient essentiellement des 32 premiers modes (40 % de ΔS_{tot}). Ce travail a été complété par la suite en 2006 [55].

- Gnezdilov et al. ont réalisé des spectres Raman du complexe $[Fe(pmd)(H_2O)\{Au(CN)_2\}_2].H_2O$ (pmd y est la pyrimidine), dans le but de caractériser le complexe au cours de la transition [56]. Le travail expérimental s'appuie d'autre part sur une approche théorique.

- Enfin, une étude très récente de Jensen et al. [57], sur les précisions des enthalpies calculées pour des complexes à base d'ions Fe^{2+} et Co^{2+} confirme que le choix de la base utilisée influe fortement sur ΔE, ainsi que sur la détermination de ΔH. L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau III. 3. Il démontre que la fonctionnelle B3LYP sous-estime l'enthalpie alors que BP86 et TPSS la surestime. La TPPSSh qui contient 10 % d'échange donne les valeurs les plus proches des données expérimentales.

Complexe	ΔH_{exp}	BP86	B3LYP	TPSSh	TPSS	M06L	M06
$[Fe(acac)_2trien]^+$	7-17	57	-13	33	70	-14	-129
$[Fe(papth)_2]^{2+}$	16	65	-34	15	67	10	-24
$[Fe(tacn)_2]^{2+}$	21-24	48	-21	16	54	14	-96
$[Fe(2\text{-}amp)_3]^{2+}$	18-25	60	-30	14	69	-4	-115
$[Fe(HB(pz))_2]^{2+}$	16-22	105	-3	51	107	45	-76
$[Fe(py(bzimH))_2]^{2+}$	20-21	80	-29	26	81	30	-89
$[Fe(tppn)]^{2+}$	25-30	80	-22	31	85	60	-101
$[Co(terpy)_2]^{2+}$	9-16	57	-20	3	45	-19	-37
$[Co(py(imine)_2)_2]^{2+}$	11-17	59	-26	3	45	71	28
MAE		50	40	11	51	25	101
LAE		86	52	32	88	33	137

Tableau III. 3 : ΔH (KJ/mol) expérimentales et calculées pour des complexes à transition de spin.

III.2.2. Conditions d'un calcul sur les complexes à transition de spin

Rappelons que la stratégie d'un calcul théorique débute par un test de certains paramètres connus, comme les paramètres structuraux, certains paramètres spectroscopiques.... Une deuxième étape est de tester l'état prédictif de ces mêmes paramètres sur des systèmes modèles, ou simplement l'évolution de ces paramètres en fonction de certains changements (structuraux ou environnementaux …). Une telle stratégie est capable, à court et à long terme, de donner des indications à l'expérimentateur. Le calcul théorique est loin d'être évident. Il s'agit de complexes contenant au moins 56 atomes avec l'ion Fe(II) et très souvent un ou plusieurs atomes de S ce qui contribue à ralentir le calcul. Il est en conséquence indispensable de trouver le bon compromis entre temps de calculs et qualité des résultats, permettant d'accéder à des informations sur la structure électronique, la structure géométrique, et les propriétés thermodynamiques.

Ci-après, nous allons passer en revue l'ensemble des conditions qu'un calcul théorique doit satisfaire pour décrire correctement les caractéristiques d'un matériau à transition de spin :

1. La première est que l'énergie correspondante au minimum de la surface d'énergie potentielle de l'état LS doit être inférieure à celle de l'état HS (Figure III. 6). La différence d'énergie $\Delta E^{él}_{HS-LS} = \Delta E^{él}_{HS} - \Delta E^{él}_{LS}$ doit être positive. En effet, comme nous venons de le voir, la plupart des fonctionnelles ont tendance à favoriser l'état HS. Les méthodes HF conduisent ainsi à l'état fondamental HS en raison de la prise en compte de l'échange sans l'intervention de la corrélation [47]. Les méthodes GGA (cas des fonctionnelles BLYP, BW91…) améliorent sensiblement les résultats, les trous de Fermi et de Coulomb étant pris en compte.
2. La densité de spin atomique pour Fe^{2+} à l'état HS doit être très proche de 4, compte tenu des quatre électrons non appariés, voisine de 0 dans l'état LS.
3. La valeur moyenne de l'opérateur $< S^2 >$ ne doit pas s'éloigner de sa valeur exacte S(S+1).
4. Les fonctions d'onde doivent correspondre aux états $t_{2g}^4 e_g^2$ et $t_{2g}^6 e_g^0$.

Les résultats devront également vérifier plusieurs conditions :

- L'augmentation de la sphère de coordination pour le complexe à l'état HS par rapport à celle de l'état LS.

- La transition de l'état LS vers l'état HS s'acccompagnera d'une augmentation d'entropie.
- la symétrie de l'octaèdre dans le cas du HS doit être plus basse que celle de l'état LS.
- En HS, les fréquences de vibrations, plus précisément celles des modes d'élongations doivent être plus faibles que celles de l'état LS.

La structure de départ est dans la plupart des cas choisie à partir des fichiers « CIF » (s'ils existent). Cependant une optimisation géométrique est nécessaire pour plusieurs raisons. A la fin d'un calcul théorique, il est indispensable de se situer au minimum sur la courbe d'énergie potentielle EP, une structure « CIF » ne l'est pas nécessairement. Les fréquences sont obtenues par une dérivation seconde de l'énergie : d'où l'importance d'être au minimum sur EP. Comme le schématise la Figure III. 6, la dérivée première de l'énergie est nulle dans deux cas : le premier cas correspond à un minimum, alors que le second représente un maximum. Les dérivées secondes dans le cas d'un minimum donneront des valeurs positives et pour un maximum, les dérivés secondes négatives conduiront à des fréquences négatives correspondant à des vibrations « virtuelles ».

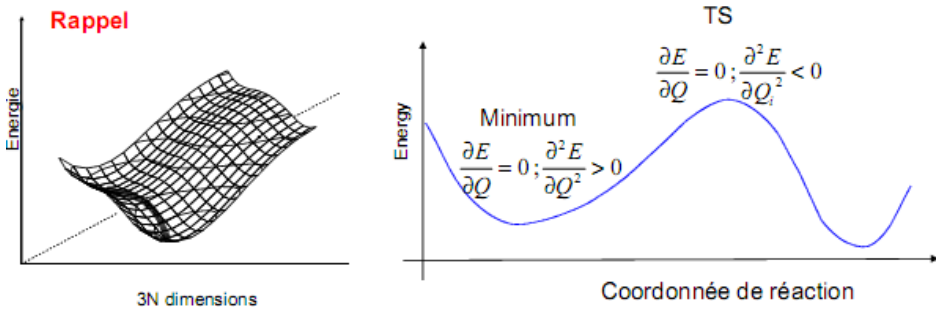
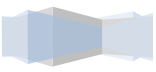


Figure III. 6 : Surface d'énergie potentielle (gauche) ; dérivée seconde de l'énergie pour un minimum et un maximum (droite).

Par définition, un bon résultat correspondra à une structure très proche de l'expérience. Toutefois, dans un calcul moléculaire, la molécule est isolée. Il peut ainsi exister un « décalage » avec la structure donnée par diffraction des rayons X qui concerne le cristal dans son ensemble. Dans le calcul moléculaire, les interactions intermoléculaires de van der Waals ne sont pas prises en compte. Un autre facteur primordial est le choix de la base et surtout de la fonctionnelle. Comme préalablement énoncé, la fonctionnelle GGA a tendance à surestimer les distances par rapport à celles données par la LDA. Cette dernière est connue pour être

« overbonding » : en exagérant la force des liaisons, elle aboutit à des distances plus courtes. L'accent devra être porté sur les liaisons Fe-N sensibles à l'état de spin.

Après avoir listé les diverses conditions qu'un calcul DFT doit satisfaire, dans la partie suivante, nous présenterons en premier lieu les aspects vibrationnels du complexe $[Fe(btz)_2(NCS)_2]$. Nous étudierons ensuite la série $[Fe(PM\text{-}L)_2](NCS)_2]$ en rapportant également les aspects vibrationnels et aussi les aspects thermodynamiques accompagnant la transition de spin. Un des complexes de la série sera étudié avec l'aide de la dynamique moléculaire. Outre les calculs théoriques, nous présenterons, pour un complexe issu de la famille $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$, le suivi de la boucle d'hystérésis par spectroscopie Raman.



III.3. Etudes du complexe $[Fe(btz)_2(NCS)_2]$ (btz =2,2'-Bi-4,5-dihydrothiazine)

III.3.1. Synthèse et caractérisation magnétique

Les caractérisations du complexe $[Fe(btz)_2(NCS)_2]$ ont été faites par Frantz SUEZ-PANAMA-BOUTON au cours des années de thèse soutenue en 1991 [58]. La synthèse est obtenue en ajoutant la une solution de ligand (btz) dans le méthanol) à une solution $(Fe(py)_4(NCS)_2$, méthanol préalablement synthétisé sous atmosphère d'argon [59,60].

$$Fe(py)_4(NCS)_2 + 2btz \xrightarrow[argon]{CH_3OH} [Fe(btz)_2(NCS)_2] + 4(py).$$

Les données cristallographiques [59,60] sont regroupées au (Tableau III. 4).

Température expérimentale	**T = 293 ± 2K**
Formule brute	$C_{18}H_{24}N_6S_6Fe$
Masse molaire	572,6 $g.mol^{-1}$
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	*Pbcn*
Paramètre de maille	
a (Å)	13,2880
b (Å)	10,8610
c (Å)	16,9199
Volume de maille ($Å^3$)	2441,9
Multiplicité	4

Tableau III. 4 : Données cristallographiques du complexe.

La structure géométrique du complexe est représentée à la Figure III. 7. Les deux ^-NCS y sont *cis* l'un par rapport à l'autre.

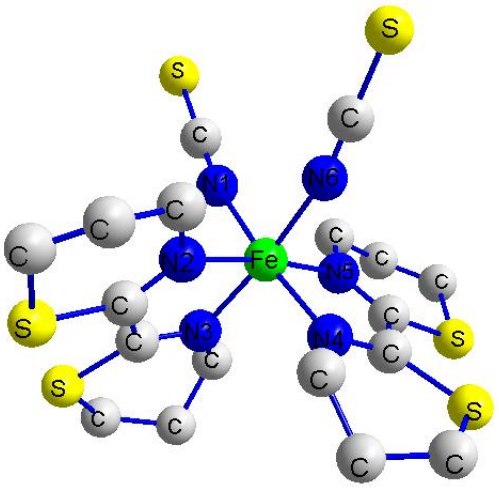


Figure III. 7 : Structure géométrique du complexe [Fe(btz)$_2$(NCS)$_2$].

La Figure III. 8 compare les mesures de susceptibilité magnétiques des complexes [Fe(btz)$_2$(NCS)$_2$] et [Fe(phen)$_2$(NCS)$_2$]. Contrairement à ce dernier, la transition de spin est graduelle et n'est accompagnée d'aucune transition structurale. La température de transition peut être estimée aux alentours de 215 K.

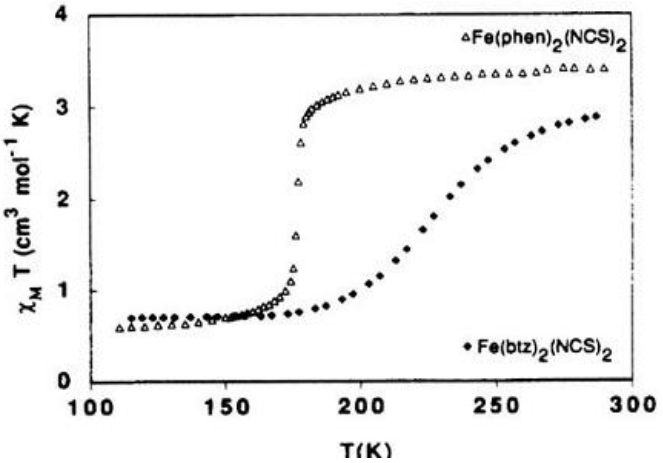


Figure III. 8 : Comparaison des mesures de susceptibilité magnétique des complexes [Fe(btz)$_2$(NCS)$_2$] et [Fe(phen)$_2$(NCS)$_2$] [58].

Les valeurs thermodynamiques ΔH_{exp} et ΔS_{exp} peuvent être estimées à partir de la formule de Slichter et Dickamer [5] :

$$\chi = \frac{1}{1+\exp\left[\left(\frac{\Delta H}{R}\right)\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_C}\right)\right]} \qquad \text{(III.15)}$$

Ceci donne un ΔH de l'ordre de 15 kJ/mol et ΔS de 64 J/K/mol. Par abus de language, nous attribuerons, ces données extraites des mesures expérimentales respectivement à ΔH_{exp} et ΔS_{exp} .

III.3.2. Optimisation de la géométrie

Les calculs présentés ont été réalisés avec le logiciel GAUSSIAN03 [61] en se servant de la fonctionnelle hybride UB3LYP [62-64]. Différentes bases « tout-électron » [65] et la base pseudo-potentielle LanL2DZ [66,67] ont été utilisées.

Comme élément de départ, nous avons utilisé les structures cristallographiques connues du $[Fe(btz)_2(NCS)_2]$ dans les deux états LS et HS. Ces structures ont été par la suite optimisées sans contraintes appliquées (contrainte de symétrie, contrainte de pression, fixation des angles, fixation de distances,….). Une fois l'optimisation réalisée, un point stationnaire (un minimum) est obtenu sur la surface d'énergie potentielle.

Nos structures optimisées possèdent la symétrie C2 dans le cas de l'état LS et C1 dans le cas de l'état HS. Le tableau III. 5 regroupe quelques valeurs de distances et d'angles, comparées à celles obtenues par diffraction des rayons X pour l'état LS. Dans le cas de l'état HS, les grandeurs équivalentes sont reportées au tableau III. 6. Un bon accord est trouvé avec l'expérience. La molécule étant symétrique, les distances *Fe-N_1* et *Fe-N_6* sont égales ; il en est de même pour *Fe-N_2* et *Fe-N_5*, comme pour le couple *Fe-N_3*, *Fe-N_4*.

	3-21	6-31	6-311	LanL2DZ	**Exp [59]**
Fe-N_1	1,893	1,938	1,944	1,978	**1,946**
Fe-N_2	1,942	1,995	2,006	2,005	**1,962**
Fe-N_3	1,922	1,979	1,986	1,987	**1,980**
$\theta_{N_1FeN_2}$	88,426	87,636	87,641	85,992	**91,14**
$\theta_{N_1FeN_3}$	87,596	87,56	87,544	87,167	**89,71**
$\theta_{N_1FeN_6}$	91,220	92,995	93,124	93,353	**87,00**

Tableau III. 5 : Valeurs obtenues pour le complexe LS avec la fonctionnelle UB3LYP pour différentes bases.

Dans le cas de l'état HS, l'octaèdre obtenu est beaucoup plus distordu que son homologue expérimental. Ceci est surtout vrai pour les deux *NCS* qui se retrouvent, après optimisation, avec un angle voisin de 108°. Les valeurs des distances *Fe-N* sont surestimées, surtout *Fe-*N_2. La valeur moyenne de *Fe-N* est de 0,2 Å (≈ 10 %) plus grande que celle de l'état LS, ce qui est le cas des valeurs expérimentales.

	3-21	6-31	6-311	LanL2DZ	**Val. exp. [59]**
Fe-N_1	1,98	2,01	2,01	2,08	**2,066**
Fe-N_2	2,10	2,17	2,25	2,267	**2,165**
Fe-N_3	2,17	2,25	2,17	2,207	**2,177**
$\theta_{N_1FeN_2}$	94,67	95,16	88,21	84,460	**97,395**
$\theta_{N_1FeN_3}$	88,75	88,20	95,16	93,949	**90,746**
$\theta_{N_1FeN_6}$	108,04	105,39	105,40	107,7	**91,503**

Figure III. 6 : Valeurs obtenues pour le complexe HS avec la fonctionnelle UB3LYP et différentes bases.

Dans nos simulations, la distorsion angulaire est plus importante dans le cas de l'état HS (23 °) que pour l'état LS (7 °), montrant que l'augmentation de spin s'accompagne de fortes modifications de la sphère de coordination du Fe^{2+}. Cette tendance est en accord avec l'expérience dans une moindre mesure. N'oublions pas cependant que les calculs DFT sont réalisés sur une molécule isolée, en phase gazeuse et à 0 K (pas de dépendance explicite avec la température lors du calcul de l'énergie et des fonctions propres), tandis que les études expérimentales comme la cristallographie par diffraction des rayons X sont réalisées sur des composés à l'état solide (tenant compte des effets de réseau et des interactions intermoléculaires) et à température fixée. Un autre élément important est le choix de la base dont l'influence sur les résultats (distances et angles) est non négligeable : la base 3-21g a tendance à sous-estimer les valeurs *Fe-N*. En conséquence, nous avons choisi la base pseudo-potentielle LanL2DZ « rapide » et donnant le meilleur compromis qualité/temps de calcul. D'une façon générale, une optimisation prend deux semaines de calculs sur 8 processeurs en parallèles. L'accès aux structures optimisées permet ensuite de calculer les spectres IR et Raman.

III.3.3. Spectres de vibration

Comme nous l'avons préalablement signalé, les méthodes DFT sont de plus en plus prometteuses pour calculer les fréquences des systèmes possédant un grand nombre d'atomes,

notamment pour les complexes à transition de spin [38-47]. De plus, des résultats thermodynamiques peuvent aussi en être retirés.

Pour une molécule non linéaire à N atomes, les trois modes de translation (suivant les trois axes *x*, *y* et *z*) et les trois modes de rotation possèdent des faibles fréquences. Les 3N-6 modes restant correspondent aux modes de vibration. Des fréquences négatives signifieraient que la structure optimisée ne correspond pas à un minimum sur la surface d'énergie potentielle.

Les fréquences de vibration, et donc les constantes de forces, sont calculées dans l'approximation harmonique en déterminant les dérivées secondes de l'énergie suivant les coordonnées nucléaires cartésiennes, puis en les transformant en coordonnées « masse réduite » [79]. Ainsi pour le complexe possédant 51 atomes, nous avons 3N-6 = 147 modes de vibrations. Nous avons trouvé 53 modes à des fréquences inférieures à 600 cm^{-1}, 74 modes dont les fréquences sont comprises dans l'intervalle 600 - 2200 cm^{-1} et 20 modes entre 2200 et 3200 cm^{-1}.

Les spectres expérimentaux complets pour ce complexe n'existent pas ; par contre, nous pouvons faire appel à des fins de comparaison aux fréquences expérimentales de l'octaèdre *Fe-(N)*$_6$, et à celles caractéristiques du ligand *NCS*.

Nos résultats sont très comparables à ceux de Brehm et al. [54] qui ont obtenu 51 modes de fréquences inférieures à 600 cm^{-1}, 80 modes de fréquences comprises entre 600 et 2200 cm^{-1} et 16 modes de fréquences supérieures à 3100 cm^{-1} dans les deux états LS et HS, en utilisant la méthode BP86/TZVP. Les modes de fréquences inférieures à 600 cm^{-1} sont ceux de *[Fe-N*$_6$*]*. Ces derniers contribuent principalement au changement d'entropie accompagnant la transition de spin. La visualisation des modes de vibration (logiciel GAUSSVIEW) permet une attribution plus aisée des pics.

Les élongations *N-C* du ligand *NCS* sont caractéristiques de l'état de spin. Deux modes d'élongations existent : le premier correspond à un étirement antisymétrique des deux liaisons *C-N* (expérimentalement, il se trouve en IR et en Raman, à 2107 cm^{-1} pour l'état LS, à 2062 cm^{-1} pour l'état HS [35]) ; le deuxième traduit un étirement symétrique des liaisons *C-N* (nous le trouvons expérimentalement à 2110 cm^{-1} pour l'état LS, à 2072 cm^{-1} dans le cas du HS [35]). La comparaison des spectres théoriques Raman du complexe $[Fe(btz)_2(NCS)_2]$ dans les deux états HS et LS est rapportée à la Figure III. 9. Le tableau III. 7 regroupe ces deux types de fréquences avec les deux bases 6-311 g et la LanL2DZ.

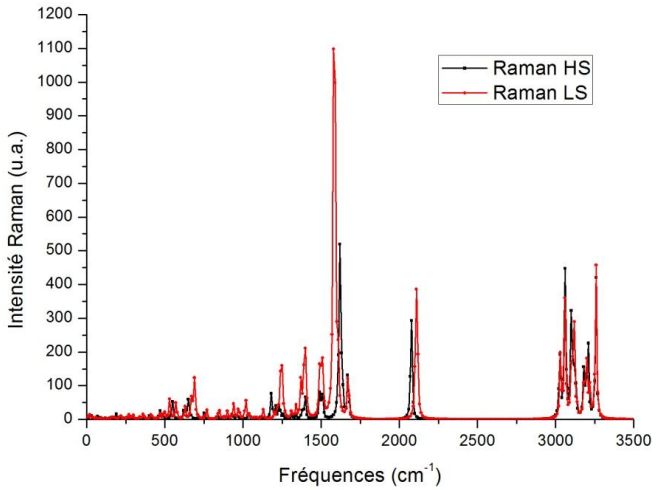


Figure III. 9 : Spectres Raman du complexe en ses deux états.

HS (exp 2062, 2072)				LS (exp 2107, 2110)				
6-311g		LanL2DZ		6-311g		LanL2DZ		N-C-S
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	Elong.
2090	2090	2070	2070	2122	2122	2103	2103	a.s.
2098	**2098**	**2078**	**2078**	**2131**	**2131**	**2113**	**2113**	**s.**

Tableau III. 7 : Elongations symétriques et antisymétriques (en cm^{-1}) dans le complexe $[Fe(btz)_2(NCS)_2]$ pour les deux états de spin.

Les valeurs obtenues pour ces deux élongations avec la base LanL2DZ sont très proches des données expérimentales. Les déplacements des fréquences pour ces deux modes pour l'état HS sont de 8 et -6 cm^{-1}, alors qu'ils sont de 4 et -3 cm^{-1} dans le cas du LS. Ces résultats très satisfaisants nous ont encouragé à utiliser la LanL2DZ pour la suite.

Ensuite, nous nous sommes intéressés aux modes de vibrations en dessous de 600 cm^{-1}. Il s'agit des modes Fe-N : le tableau III. 8 regroupe quelques modes Fe-N.

Elongation	LS (cm^{-1})	HS (cm^{-1})
$N_6 \rightleftharpoons Fe \rightleftharpoons N_1$	160	117
$Fe \rightleftharpoons N_2$	185	177
$\uparrow \qquad \uparrow$ $N_6 - Fe - N_1$	212	191
$\uparrow$ $N_2 - Fe \rightleftharpoons N_4$	326	291
$Fe \rightleftharpoons N_1$	532	510
$\uparrow$ $Fe - N_2$	547	516
$\uparrow \qquad \uparrow$ $N_3 - Fe - N_5$	548	532

Tableau III. 8 : Fréquences de quelques modes vibrationnels dans la sphère de coordination du complexe $[Fe(btz)_2(NCS)_2]$ pour les deux états de spin.

La deuxième région de fréquences, entre 600 et 1700 cm^{-1}, correspond aux modes de vibrations des cycles btz. Dans le tableau III. 9, nous avons rapporté les modes d'intensité élevée. Enfin, la dernière zone (de 3000 à 3260 cm^{-1}) est consacrée aux élongations C-H.

Elongation	LS (cm^{-1})	HS (cm^{-1})
Déformations angulaires C-N-C	690	647
Elongation hors du plan C-H	713	655
Respiration des cycles	768	753
Déformation angulaire C-N-C	1510	1490
Elongation C=N, déformation CH	1620	1616
Elongation C=C	1673	1672

Tableau III. 9 : Fréquences de vibrations des deux états LS et HS du complexe dans la région 600 - 1700 cm^{-1}.

III.3.4. Variation d'entropie et transition de spin

Outre le fait que les fréquences et leur attribution peuvent être extraites des spectres théoriques IR et Raman, nous pouvons également évaluer l'entropie vibrationnelle. Cette dernière, appelée force « motrice », gère le phénomène de transition de spin thermo-induite.

A partir de l'équation III.15, nous avons obtenu une valeur de ΔH_{exp} de 15 kJ/mol avec un ΔS_{exp} égal à 64 J/K/mol. La contribution électronique à ΔS_{exp} est égale :

$$\Delta S_{él} = R\left[\ln\left(2S+1\right)_{HS} - \ln\left(2S+1\right)_{LS}\right] = R\ln\left(2S+1\right)_{HS} \qquad \text{(III.16)}$$

D'où la valeur de $\Delta S_{él}$ égale à 13,4 J/K·mol. La partie restante (équivalente à 50,6 J/K/mol) provient, pour une grande part, des deux entropies vibrationnelles (en particulier des fréquences *Fe-N*). Les fréquences de vibrations calculées par DFT permettent d'analyser ces différentes contributions. L'entropie totale est calculée en sommant toutes les contributions d'un mode de vibration de fréquence (*i*) [45], chaque contribution s'exprimant sous la forme :

$$S_i\left(w_i, T\right) = R\frac{\hbar w_i}{2k_B T}\tanh^{-1}\left(\frac{\hbar w_i}{2k_B T}\right) - R\ln\left[2\sinh\left(\frac{\hbar w_i}{2k_B T}\right)\right] \qquad \text{(III.17)}$$

La diminution des valeurs de fréquences en passant de l'état LS à l'état HS se traduit par une augmentation de l'entropie totale :

$$\Delta S\left(T\right) = S_{HS}\left(T\right) - S_{LS}\left(T\right) \qquad \text{(III.18)}$$

Sur la base de ce raisonnement, nous avons trouvé une variation d'entropie ΔS_{DFT} égale à 63 J/K·mol, très proche de l'expérience (64 J/mol·K). Ce résultat est relativement logique, à la vue de la bonne description des fréquences calculées proches des données expérimentales.

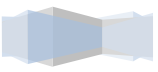
La variation d'enthalpie peut aussi être évaluée : la valeur trouvée est égale à 7,5 kJ/mol alors qu'expérimentalement elle est de 14 kJ/mol. Cette différence par rapport aux valeurs expérimentales a surtout pour origine la variation ΔE ($= E_0 + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans}$) avec $E_0 = E_{él} + ZPE$, ZPE étant l'énergie correspondante à la population des niveaux vibrationnels à T=0 K, donnée par :

$$ZPE = \frac{1}{2} R \sum_R \frac{h\nu_k}{k_B} \qquad \text{(III.19)}$$

avec ν_k la fréquence de vibration du mode *k*. Plusieurs causes pourraient être à l'origine de ces valeurs souvent surestimées : les liaisons intermoléculaires qui ne sont pas prises en compte par le calcul GAUSSIAN.

III.3.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé des calculs DFT sur le complexe à transition de spin $[Fe(btz)_2(NCS)_2]$ en partant des données cristallographiques pour les deux états de spin LS et HS. Le changement des distances *Fe-N* accompagnant la transition est bien retrouvé par nos calculs. Des spectres théoriques, IR et Raman, ont été calculées et les différents pics attribués. Nos résultats s'accordent bien avec les données expérimentales. Nous avons également calculé les valeurs thermodynamiques accompagnant la transition de spin. Dans le chapitre suivant, nous présenterons une étude DFT sur la série $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$ connue pour sa capacité de contrôler les propriétés de transition de spin suivant les intéractions intermoléculaires.



III.4. Etudes de la famille $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$

III.4.1. Travaux expérimentaux sur cette série

Cette série de complexes à transition de spin a été découverte et synthétisée à partir de 1997 au sein de notre équipe par Létard et al. [68-78]. L'une des originalités de cette famille de matériaux est qu'en fonction de la force des interactions intermoléculaires de type hydrogène et $\pi-\pi$, le degré de coopérativité change. Le thiocyanate joue le rôle de ligand et d'anion, il assure aussi la neutralité de la molécule. L'allongement des ligands aromatiques favorise, dans une certaine limite, la coopérativité du système ; des transitions de spin abruptes avec ou sans hystérésis peuvent être obtenues. Toutefois, le choix du ligand aromatique est très subtil. Au-delà d'une certaine limite, pour les complexes à large (ou long) « plateau » aromatique, l'insertion de molécules de solvant défavorise le phénomène de transition de spin.

Les effets de température, de pression et d'irradiation sur les structures cristallographiques du complexe sont rapportés dans la littérature, de même que les modifications structurales dues à la transition de spin [78, 80-81] puisque les structures sont connues avec précision. Nous nous sommes intéressés à cinq composés de cette série :

$[Fe(PM\text{-}AZA)_2(NCS)_2]$ = cis-bis(thiocyanato)bis(N-(2'-pyridylméthylène)-4-azophenyl aniline)Fe(II),

$[Fe(PM\text{-}BIA)_2(NCS)_2]$ = cis-bis(thiocyanato)bis(N-(2'-pyridylméthylène)-4-aminophényl)Fe(II),

$[Fe(PM\text{-}DMA)_2(NCS)_2]$ = cis-bis(thiocyanato)bis(N-(2'-pyridylméthylène)-2,6-diméthyl-aniline)Fe(II),

$[Fe(PM\text{-}MA)_2(NCS)_2]$=cis bis(thiocyanato)bis(N-(2'-pyridylméthylène)-2-méthyl aniline)Fe(II)

$[Fe(PMA)_2(NCS)_2]$ = cis-bis(thiocyanato)bis(N-(2'-pyridyl-méthylène)aniline)Fe(II).

III.4.2. Propriétés magnétiques et photomagnétiques

L'analyse centésimale pour les cinq composés est regroupée dans le tableau III. 10 :

		% Fe	% C	% H	% N	% S
[Fe(PM-BIA)$_2$(NCS)$_2$]	Expérimental	7,81	63,76	4,08	11,82	9,38
	Théorique	8,14	66,28	4,07	12,21	9,30
[Fe(PM-AZA)$_2$(NCS)$_2$]	Théorique	7,50	61,29	3,79	18,81	8,61
	Expérimental	7,43	60,51	3,80	18,50	8,28
[Fe(PMA)$_2$(NCS)$_2$]	Théorique	10,45	58,21	3,70	15,67	11,94
	Expérimental	10,07	58,03	3,74	15,50	11,95
[Fe(PM-DMA)$_2$(NCS)$_2$]	Théorique	9,92	59,27	4,96	14,89	11,35
	Expérimental	9,00	59,21	4,68	14,25	11,30
[Fe(PM-MA)$_2$(NCS)$_2$]	Théorique	10,37	57,77	4,44	15,55	11,85
	Expérimental	9,59	58,95	4,18	14,76	12,52

Tableau III. 10: Analyses centésimales des différents composés.

Le complexe [Fe(PM-AZA)$_2$(NCS)$_2$] montre une conversion de spin graduelle et complète à 184 K. Pour le complexe [Fe(PM-BIA)$_2$(NCS)$_2$], deux types de comportements ont été signalés suivant le mode de synthèse. Celui dont les mesures de susceptibilités magnétiques sont présentées à la Figure III. 10 correspond à la phase I. Il présente une transition de spin extrêmement abrupte avec une hystérésis de 5 K ($T_{1/2\uparrow}$ = 168 K et $T_{1/2\downarrow}$ = 173 K). La phase notée II, quand à elle, présente une conversion de spin très graduelle à $T_{1/2}$ = 205 K.

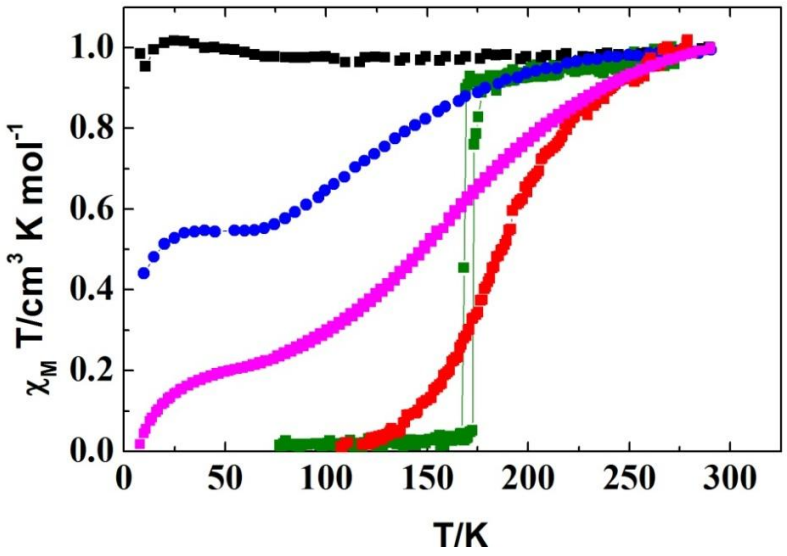
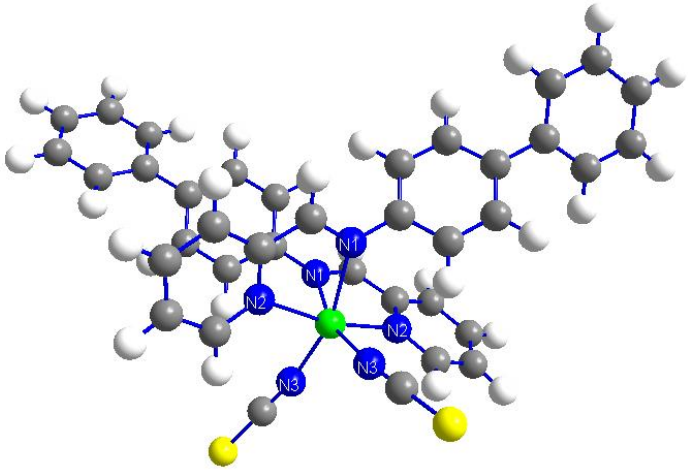


Figure III. 10 : Propriétés magnétiques de quelques composés de la série [Fe(PM-L)$_2$(NCS)$_2$], la courbe noire est celle du complexe [Fe(PM-DMA)$_2$(NCS)$_2$], la courbe bleue correspond au complexe [Fe(PM-A)$_2$(NCS)$_2$], la courbe verte est celle du [Fe(PM-BIA)$_2$(NCS)$_2$], la courbe rouge est celle du [Fe(PM-AZA)$_2$(NCS)$_2$], la courbe rose est celle du [Fe(PM-MA)$_2$(NCS)$_2$].

Pour le complexe $[Fe(PM\text{-}A)_2(NCS)_2]$, la transition est graduelle et incomplète avec une $T_{1/2}$ égale à 186 K. La partie de la courbe correspondante à des températures inférieures à 50 K (résiduelle de γ_{HS} égale à 0,5) est due au « zéro-field splitting » des ions Fe^{2+}. Dans le cas du complexe $[Fe(PM\text{-}MA)_2(NCS)_2]$, une transition graduelle est observée vers 168 K. Le dernier complexe $[Fe(PM\text{-}DMA)_2(NCS)_2]$ ne présente pas de transition de spin : les ions Fe^{2+} restent toujours à l'état quintuplet.

La compréhension des caractéristiques de la transition de spin dans cette série a permis de corréler les propriétés magnétiques et structurales. Chaque maille élémentaire est formée de quatre molécules et cristallise avec l'une des deux symétries (*Pccn* et $P2_1/c$). Dans les deux cas, les molécules s'agencent dans les plans (*a*, *c*) en pseudo-feuillets parallèles : c'est l'agencement des octaèdres [FeN_6] qui est responsable de la diversité des structures. Ces octaèdres sont orientés suivant l'axe *c* dans le cas des mailles orthorhombiques, alors qu'un enchaînement en zig-zag est noté dans le cas de phases monocliniques. L'environnement moléculaire est symétrique dans le cas de la phase orthorhombique et dissymétrique dans la phase monoclinique [83-85]. La schématisation du complexe $[Fe(PM\text{-}BIA)_2(NCS)_2]$ et celles des différents ligands L utilisés sont représentés à la Figure III. 11.



a)

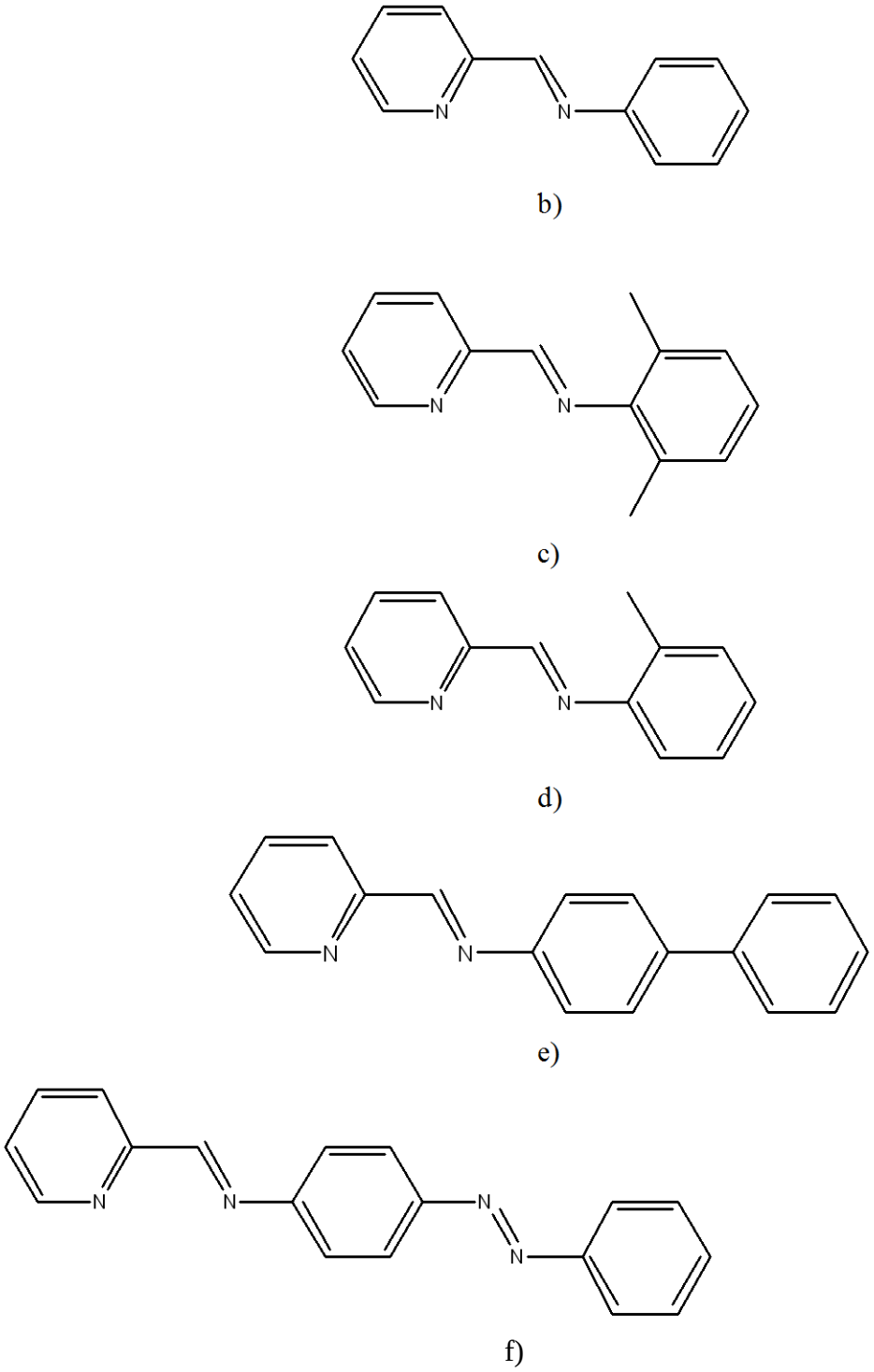


Figure III. 11 : a) Structure du complexe [Fe(PM-BIA)$_2$(NCS)$_2$], Fe est coloré en vert, N en bleu, C en gris et H en gris plus clair. b) le ligand PM-A, c) le ligand PM-DMA, d) le ligand PM-MA, le ligand PM-BIA, f) le ligand PM-AZA.

En outre, cette série montre une relation entre le caractère coopératif de la transition de spin et les contacts intermoléculaires : le contact intra-feuillet est assuré par des liaisons de type hydrogène, tandis que les interactions inter-feuillets sont dues à des liaisons Van der Waals suivant l'axe *b* et perpendiculaires aux feuillets [71,72]. Plus ces liaisons sont courtes, plus le système est coopératif (surtout pour la liaison C-S [84,85]).

Cette famille possède deux bandes d'absorption à 70 K dans l'UV-Visible. La première au-dessous de 400 nm est attribuée aux transitions $\pi - \pi^*$ des ligands aromatiques, la deuxième autour de 640 nm est due à un transfert de charge du métal vers le ligand associé à l'état LS. L'effet LIESST a été étudié pour cette famille en irradiant à 647 nm.

L'objectif de cette étude est d'évaluer les aspects spectroscopiques et thermodynamiques accompagnant la transition de spin de ces cinq composés dans la série $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$. Une attention particulière sera portée à la détermination de $T_{1/2}$. Les résultats seront présentés en utilisant différentes fonctionnelles et bases. Par conséquent, nous avons trouvé nécessaire de comparer les résulats avec les deux fonctionnelles hybrides B3LYP et B3LYP*. La première étape du calcul débutera par une optimisation des structures cristallographiques existantes. Pour les composés dont les données cristallographiques n'ont pas été rapportées, la structure est construite à l'aide du logiciel GAUSSVIEW. Les spectres théoriques seront comparés avec les données expérimentales de Hoefer [86].

III.4.3. Optimisation géométrique

Comme nous l'avons préalablement indiqué, l'ion Fe^{2+} de la série $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$ est hexacoordonné avec deux ligands anioniques monodentes NCS^- et deux ligands bidentes. La valeur moyenne de l'opérateur $<S^2>$ a été systématiquement trouvée dans l'intervalle 6,005-6,008 pour l'état HS et strictement égale à 0 pour l'état LS. Les structures HS optimisées possèdent une symétrie C1, caractéristique des complexes à couches ouvertes.

L'optimisation du complexe $[Fe(PM\text{-}BIA)_2(NCS)_2]$ sous ses deux formes cristallographiques engendre la même structure. Ce résultat n'est pas pour nous surprendre, dans la mesure où notre calcul traite la molécule comme étant isolée, sans tenir compte du réseau cristallin. Ainsi, l'obtention de structures optimisées identiques, à partir des structures cristallographiques différentes pour les phases I et II, démontre bien que les modifications structurales enregistrées pour ce complexe sont purement d'origine cristalline et dues à des réarrangements liées aux contraintes imposées par le réseau.

Pour le complexe $[Fe(PM\text{-}DMA)_2(NCS)_2]$, bien que les données expérimentales correspondent quelque soit le domaine de température à l'état HS, l'optimisation de la géométrie entraîne l'état LS.

Les tableaux III.11 - III.15 collectent quelques valeurs de distances et d'angles caractéristiques, en particulier celles correspondantes aux atomes de la sphère de coordination

(distances et angles Fe-ligand) en utilisant les combinaisons « fonctionnelle-base » B3LYP/LanL2DZ et B3LYP*/LanL2DZ.

Les valeurs des distances et des angles sont comparées, pour celles qui existent, aux structures expérimentales obtenues par diffraction des rayons X. Dans leur ensemble, elles sont en bon accord. Les valeurs des longueurs de liaisons *Fe-N* calculées sont légèrement plus grandes. Les variations de distances sont supérieures à 0,2 Å et la variation moyenne <*Fe-N*> est surestimée d'environ 0,2 Å. Les valeurs des angles calculées sont également en très bon accord avec la géométrie expérimentale. Les distorsions de la sphère de coordination sont bien reproduites dans chaque état de spin. Des différences plus importantes sont notables dans le cas des paramètres structuraux impliquant l'atome Fe. A partir des tableaux III. 11- III. 14 nous pouvons également noter que les deux méthodes de calcul avec B3LYP/LanL2DZ et B3LYP*/LanL2DZ sous-estiment très légèrement les distances *Fe-N* de l'état LS pour tous les complexes étudiés. Pour les deux complexes $[Fe(PM\text{-}BIA)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(PM\text{-}AZA)_2(NCS)_2]$, la précison obtenue avec la fonctionnelle B3LYP* est meilleure pour les distances que pour les angles, signe d'une distortion surestimée de l'octaèdre régulier dans le cas de l'état LS. L'état HS est beaucoup mieux décrit avec la fonctionnelle B3LYP*.

	$[Fe(PM\text{-}BIA)_2(NCS)_2]$					
Distances (Å)	LS B3LYP	**LS B3LYP***	LS_{exp}	HS B3LYP	**HS B3LYP***	HS_{exp}
Fe-N₁	2,013	**1,987**	1,956	2,317	**2,290**	2,250
Fe-N₂	1,986	**1,977**	1,949	2,219	**2,185**	2,228
Fe-N₃	1,963	**1,950**	1,914	2,057	**2,046**	2,040
Angles (°)						
N₁-Fe-N₁	87,99	**89,80**	86,04	81,53	**80,06**	78,58
N₁-Fe-N₂	81,19	**81,54**	80,38	74,08	**74,42**	74,37
N₁-Fe-N₃	89,27	**89,36**	93,24	92,24	**91,15**	95,97
N₂-Fe-N₃	92,78	**90,01**	93,91	89,83	**90,90**	90,33
N₃-Fe-N₃	94,27	**99,23**	88,05	98,51	**101,38**	93,36

Tableau III. 11 : Comparaison de longueurs de liaisons *Fe-N* (Å) et angles calculées et expérimentales pour le complexe $[Fe(PM\text{-}BiA)_2(NCS)_2]$ dans les deux états HS et LS. Les données cristallographiques par diffraction des rayons X correspondent à la phase I de groupe cristallin Pccn.

	[Fe(PM-AZA)$_2$(NCS)$_2$]					
Distances (Å)	LS B3LYP	**LS B3LYP***	LS$_{exp}$	HS B3LYP	**HS B3LYP***	HS$_{exp}$
Fe-N$_1$	2,010	**1,990**	1,980	2,330	**2,292**	2,269
Fe-N$_2$	1,987	**1,981**	1,968	2,207	**2,195**	2,171
Fe-N$_3$	1,961	**1,952**	1,940	2,060	**2,042**	2,059
Angles (°)						
N$_1$-Fe-N$_1$	84,85	**87,90**	85,57	80,43	**79,74**	79,43
N$_1$-Fe-N$_2$	81,11	**81,38**	80,74	74,07	**74,54**	74,46
N$_1$-Fe-N$_3$	90,74	**90,12**	91,21	85,74	**90,64**	92,64
N$_2$-Fe-N$_3$	94,17	**87,98**	93,73	90,49	**90,07**	94,66
N$_3$-Fe-N$_3$	94,17	**93,05**	90,54	113,9	**90,64**	95,73

Tableau III. 12 : Comparaison de longueurs de liaisons *Fe-N* (Å) et angles calculés et expérimentals pour le complexe [Fe(PM-AZA)$_2$(NCS)$_2$] dans les deux états HS et LS. Les données cristallographiques par diffraction des rayons X correspondent au groupe d'espace cristallin P21/c.

Cependant pour les deux complexes [Fe(PM-A)$_2$(NCS)$_2$] et [Fe(PM-MA)$_2$(NCS)$_2$], la fonctionnelle B3LYP* est satisfaisante pour les deux états. Enfin en ce qui concerne le complexe [Fe(PM-DMA)$_2$(NCS)$_2$], les deux fonctionnelles ont conduit à l'état LS.

	[Fe(PM-A)$_2$(NCS)$_2$]			
Distances (Å)	LS B3LYP	**LS B3LYP***	HS B3LYP	**HS B3LYP***
Fe-N$_1$	2,010	**1,989**	2,330	**2,274**
Fe-N$_2$	1,988	**1,975**	2,207	**2,205**
Fe-N$_3$	1,964	**1,951**	2,060	**2,071**
Angles (°)				
N$_1$-Fe-N$_1$	88,56	**88,60**	80,43	**79,80**
N$_1$-Fe-N$_2$	81,21	**81,47**	74,07	**74,03**
N$_1$-Fe-N$_3$	88,96	**89,25**	85,74	**88,99**
N$_2$-Fe-N$_3$	92,78	**92,14**	90,49	**91,09**
N$_3$-Fe-N$_3$	94,31	**93,66**	113,9	**104,90**

Tableau III. 13: Comparaison de longueurs de liaisons *Fe-N* (Å) et angles calculés pour le complexe [Fe(PM-A)$_2$(NCS)$_2$] dans les deux états HS et LS avec les deux fonctionnelles B3LYP et B3LYP*.

	[Fe(PM-DMA)$_2$(NCS)$_2$]				[Fe(PM-MA)$_2$(NCS)$_2$]			
Distances (Å)	LS B3LYP	**LS B3LYP***	HS B3LYP	**HS B3LYP***	LS B3LYP	**LS B3LYP***	HS B3LYP	**HS B3LYP***
Fe-N$_1$	2,010	**2,082**	2,404	**2,380**	2,038	**2,016**	2,326	**2,308**
Fe-N$_2$	2,000	**1,988**	2,201	**2,190**	1,991	**1,978**	2,209	**2,198**
Fe-N$_3$	1,977	**1,964**	2,095	**2,087**	1,970	**1,960**	2,077	**2,066**
Angles (°)								
N$_1$-Fe-N$_1$	93,54	**93,44**	87,07	**81,14**	91,73	**91,88**	83,45	**83,40**
N$_1$-Fe-N$_2$	80,89	**81,24**	73,97	**74,34**	81,13	**81,41**	74,42	**74,73**
N$_1$-Fe-N$_3$	88,44	**88,51**	85,67	**85,62**	81,74	**88,13**	84,99	**85,04**
N$_2$-Fe-N$_3$	83,19	**83,14**	89,60	**83,60**	85,93	**85,96**	88,44	**88,28**
N$_3$-Fe-N$_3$	90,45	**90,39**	108,67	**108,53**	93,66	**92,96**	112,20	**112,01**

Tableau III. 14 : Résultats de l'optimisation des deux complexes [Fe(PM-DMA)$_2$(NCS)$_2$] [Fe(PM-DMA)$_2$(NCS)$_2$].

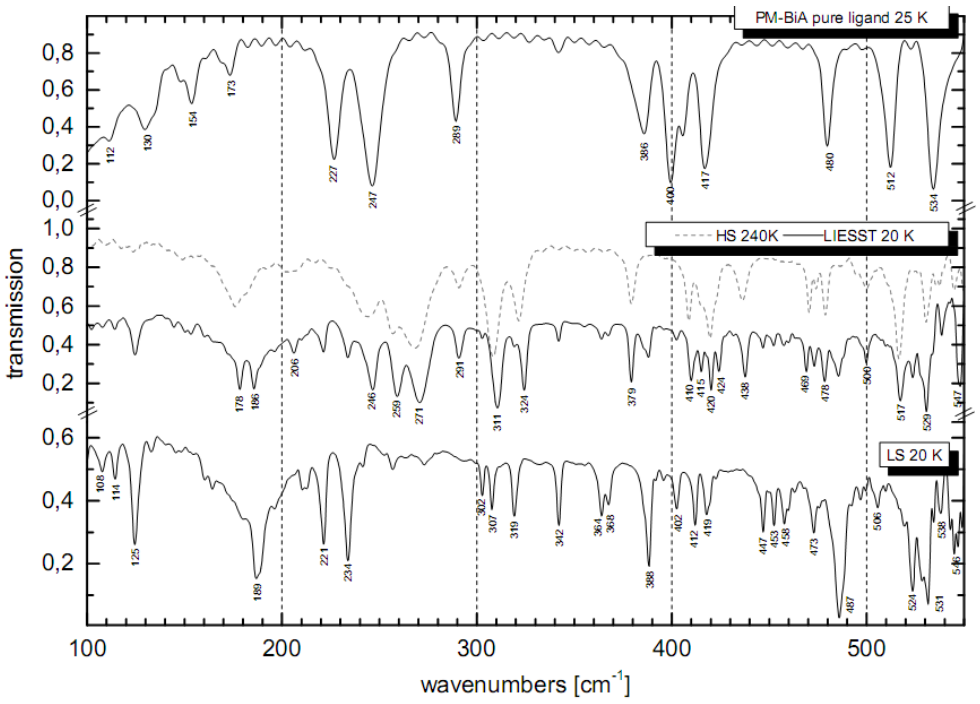
D'une façon générale le passage de la fonctionnelle B3LYP à la B3LYP*, caractérisée par une diminution du coefficient lié au terme d'échange exact (de 0,20 à 0,15), tout en gardant la même base, entraîne une légère diminution des distances *Fe-N*, rendant les calculs plus proches de l'expérience. Si l'énergie d'échange exacte calculée avec la méthode Hartree-Fock est bien connue pour surestimer les distances *Fe-N*, la méthode DFT avec B3LYP*/LanL2DZ donne globalement des valeurs plus proches de l'expérience pour les géométries dans les deux états de spin.

III.4.4. Aspects vibrationnels

Les complexes de la série [Fe(PM-L)$_2$(NCS)$_2$] comportent un nombre important d'atomes. Le plus petit est le complexe [Fe(PM-A)$_2$(NCS)$_2$] qui contient 55 atomes. Il présente 3N-6 = 159 modes de vibration. A l'inverse le complexe le plus important est le [Fe(PM-AZA)$_2$(NCS)$_2$] qui contient 79 atomes et donc 231 modes de vibration. Les calculs d'optimisation et de fréquences sont en conséquence très longs, pouvant atteindre l'échelle de plusieurs mois.

Dans ce paragraphe, les spectres théoriques IR et Raman, calculés en utilisant B3LYP/LanL2DZ et B3LYP*/LanL2DZ sont présentés et comparés aux spectres mesurés par Hoefer [86]. Dan son travail de thèse, Hoefer a étudié par spectroscopie Raman et IR huit composés de la série [Fe(PM-L)$_2$(NCS)$_2$] ainsi que les ligands PM-L associés. La Figure III.

12 rapporte le cas du complexe $[Fe(PM\text{-}BIA)_2(NCS)_2]$. L'assignement de certains modes a été possible. Hoefer s'est appuyé sur des calculs DFT pour identifier les modes les plus sensibles au changement d'état de spin. De façon générale, il s'agit des modes d'élongation *Fe-N* apparaissant à 220 - 270 cm^{-1} (HS) et 340 - 400 cm^{-1} (LS) dans l'infrarouge lointain. Pour les spectres Raman, ces pics se situent autour de 130 - 200 cm^{-1} (HS) et 200 - 250 cm^{-1} (LS). Le mode de déformation NCS centré autour de 470 cm^{-1}, quant à lui, est relativement insensible au phénomène de transition de spin, tout comme le mode d'élongation C-S situé autour de 800 cm^{-1}. Pour les modes d'élongation de *C-N* caractéristiques de la transition de spins, ils se trouvent à ~ 2070 cm^{-1} (HS) et ~ 2120 cm^{-1} (LS).



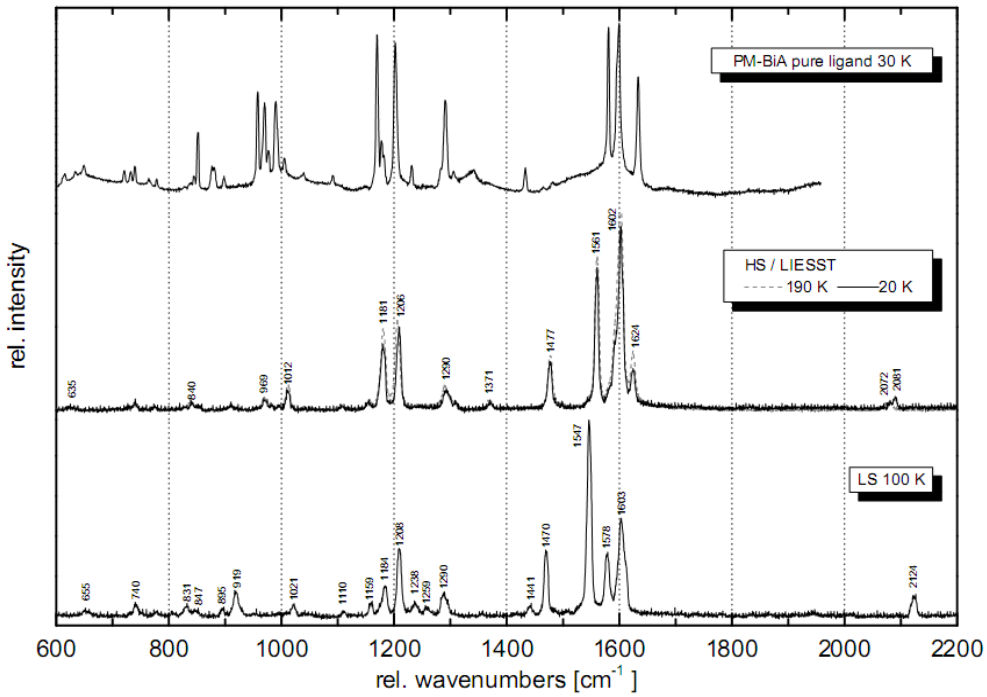


Figure III. 12 : Spectres IR et Raman expérimentaux du complexe [Fe(PM-BIA)$_2$(NCS)$_2$] [86].

Plusieurs modes du ligand de type « α-diimine » sont influencés par la transition de spin via le mouvement de l'atome central. Ces modes se situent dans deux domaines de fréquences, à 450 - 700 cm^{-1} et autour de 1000 et 1600 cm^{-1}.

Les tableaux III.15 - II.23 regroupent les différentes vibrations théoriques et expérimentales pour la série [Fe(PM-L)$_2$(NCS)$_2$].

Les fréquences calculées y sont en bon accord avec les spectres de Hoefer. Les valeurs des basses fréquences les plus impliquées dans la transition de spin [35] sont bien reproduites. Le domaine à basses fréquences allant de 0 à 550 cm^{-1}, caractérisé par une augmentation des fréquences en passant du HS au LS, et qui correspond aux modes associés à la première sphère de coordination est relativement bien reproduit. Une bonne reproduction par rapport à l'expérience est faite. Le changement des fréquences avec l'état du spin de l'ion Fe^{2+} des modes internes des ligands (600 à 1650 cm^{-1}) est également retrouvé. Les modes C-S se situent aux alentours de 770 et 800 cm^{-1}. Les modes associés aux déformations (respirations) des cycles pyridines, induisant des élongations N-Fe-N, peuvent également servir de marqueurs lors de la transition de spin. Ils sont bien retrouvés par le calcul, se situent expérimentalement à 635 cm^{-1} et 1012 cm^{-1} pour l'état HS et sont décalés respectivement vers 655 cm^{-1} et 1021 cm^{-1} pour l'état LS.

Dans le domaine 2000 à 2100 cm^{-1}, les deux modes d'élongation C-N antisymétrique et symétrique des ligands NCS^- sont influencés par le peuplement des orbitales t_{2g} et e_g différent dans les états de spin HS et LS. Ils représentent le décalage en fréquence le plus important de la transition de spin. Ces modes sont bien intenses sur le spectre IR mesuré et légèrement moins sur le spectre Raman. Expérimentalement, ils se situent à ~ 2070 cm^{-1} et 2081 cm^{-1} pour l'état HS et 2124 cm^{-1} pour l'état LS. Avec la fonctionnelle B3LYP, le calcul conduit, pour les cinq complexes étudiés, aux valeurs à 2030-2060 cm^{-1} et 2074 cm^{-1} pour l'état HS, tandis qu'avec la fonctionnelle reparamétrisée B3LYP* ces valeurs sont comprises entre 2041-2044 cm^{-1} et 2060-2067 cm^{-1}. Pour l'état LS, les modes d'élongation sont obtenus, avec la fonctionnelle B3LYP, sont à 2120 et 2130 cm^{-1}, tandis qu'avec la fonctionnelle B3LYP*, les valeurs sont 2100 et 2110 cm^{-1}.

Complexe	**Modes**	**IR**					
		HS			LS		
		Expérience	B3LYP LanL2DZ	B3LYP* LanL2DZ	Expérience	B3LYP LanL2DZ	B3LYP* LanL2DZ
PM-BIA	Fe-N	246	241	241	342	340	339
		259	255	257	364	365	363
		271	287	294	368	369	369
	δ(NCS)	438	450	436	447	426	427
		469	458	442	453	442	435
		478	461	448	458	446	441
	C-S		775	779	809	768	770
			779	783		771	775
	C-N	2074	2030	2044	2124	2123	2098
			2072	2067		2133	2109
	Elongations α-dimine	1564	1503	1568	1548	1550	1539
		1595	1593	1611	1580	1585	1559
		1626	1636	1621	1601	1601	1602
						1621	1631

Tableau III. 15 : Fréquences vibrationnelles IR : comparaison calcul (deux fonctionnelles) expérience pour le complexe $[Fe(PM\text{-}BIA)_2(NCS)_2]$ dans les deux états de spin.

Complexe	Modes	Raman					
		HS			LS		
		Expérience	B3LYP LanL2DZ	B3LYP* LanL2DZ	Expérience	B3LYP LanL2DZ	B3LYP* LanL2DZ
PM-BIA	Fe-N	151 207 326	174 202 311	163 208 323	237	240	243
	δ(NCS)		454 458 461	440 446 447		426 434 446	427 435 441
	C-S	840	775 779	779 783	831 847	768 771	770 775
	C-N	2072 2081	2030 2072	2044 2067	2124	2123 2133	2098 2109
	Elongations α-dimine	1561 1602 1624	1654 1593 1657	1557 1568 1611 1613	1547 1578 1603	1550 1585 1602	1559 1566 1604

Tableau III. 16 : Comparaison des fréquences vibrationnelles Raman par rapport aux données expérimentale des deux états du complexe [Fe(PM-BIA)$_2$(NCS)$_2$].

Complexe	Modes	IR					
		HS			LS		
		Expérience	B3LYP LanL2DZ	B3LYP* LanL2DZ	Expérience	B3LYP LanL2DZ	B3LYP* LanL2DZ
PM-AZA	Fe-N	255 268	258 266	228 255	345 357 382/391	342 355 392	341 356 392
	δ(NCS)	467 470 476	453 455 457	442 446 448	472 477 480	431 442 447	425 432 436
	C-S		780 782	775 791	802 810 818	770 773	771 777 778

Complexe	Modes	IR					
		HS			LS		
		Expérience	B3LYP LanL2DZ	B3LYP* LanL2DZ	Expérience	B3LYP LanL2DZ	B3LYP* LanL2DZ
	C-N	2070	2060	2041	2110	2121	2107
		2082	2076	2060	2122	2131	2118
	Elongations α-dimine	1569	1526	1569	1554	1524	1560
		1590	1597	1590	1599	1589	1595
		1623	1625	1613	1611	1611	1605

Tableau III. 17 : Fréquences vibrationnelles IR calculées par les deux fonctionnelles et comparées aux données expérimentale des deux états du complexe [Fe(PM-AZA)$_2$(NCS)$_2$].

Complexe	Modes	Raman					
		HS			LS		
		Expérience	B3LYP LanL2DZ	B3LYP* LanL2DZ	Expérience	B3LYP LanL2DZ	B3LYP* LanL2DZ
PM-AZA	Fe-N					342	341
			258	221		355	356
			266	228		377	392
	δ(NCS)		439	442		431	425
			453	443		442	432
			455	446		447	436
	C-S		780	771		770	771
			782	775		773	777
							778
	C-N		2060	2041		2121	2107
			2076	2060		2131	2118
	Elongations α-dimine		1594	1569		1584	1560
			1603	1590		1589	1595
			1625	1620		1621	1612

Tableau III. 18 : Fréquences vibrationnelles Raman calculées par les deux fonctionnelles et comparées aux données expérimentale des deux états du complexe [Fe(PM-AZA)$_2$(NCS)$_2$].

Complexe	**Modes**	**IR**					
			HS			LS	
		Expérience	B3LYP LanL2DZ	B3LYP* LanL2DZ	Expérience	B3LYP LanL2DZ	B3LYP* LanL2DZ
PM-A	Fe-N	221 246 251	219 230 251	223 230 251	356 390	358 390	344 398
	δ(NCS)	470 474 481	451 453 458	457 463 464	475 482	433 442 448	440 452 459
	C-S		777 780	770 790		767 771	771 775
	C-N	2071	2083 2108	2048 2063	2104 2108	2123 2133	2104 2114
	Elongations α-dimine		1522 1610 1624	1577 1590 1624		1518 1587	1577 1612

Tableau III. 19 : Fréquences vibrationnelles IR calculées par les deux fonctionnelles et aux données expérimentale des deux états du complexe [Fe(PM-A)$_2$(NCS)$_2$].

Complexe	**Modes**	**Raman**					
			HS			LS	
		Expérience	B3LYP LanL2DZ	B3LYP* LanL2DZ	Expérience	B3LYP LanL2DZ	B3LYP* LanL2DZ
PM-A	Fe-N	146 174 192	153 171 182	138 160 183		339 379	344 388
	δ(NCS)		451 453 458	455 463 464		433 442 448	440 442 459
	C-S		777 780	770 790		767 771	771 775

	Modes	**Raman**					
		HS			LS		
		Expérience	B3LYP LanL2DZ	B3LYP* LanL2DZ	Expérience	B3LYP LanL2DZ	B3LYP* LanL2DZ
	C-N	2075	2083 2108	2048 2063	2109	2123 2133	2104 2114
	Elongations α-dimine	1561 1589 1623	1522 1598 1624	1577 1590 1629	1551 1614	1586 1591	1577 1612

Tableau III. 20 : Fréquences vibrationnelles Raman calculées par les deux fonctionnelles et comparées aux données expérimentale des deux états du complexe $[Fe(PM\text{-}A)_2(NCS)_2]$.

Complexe	**Modes**	**IR**			**Raman**		
		Expérience	B3LYP LanL2DZ	B3LYP* LanL2DZ	Expérience	B3LYP LanL2DZ	B3LYP* LanL2DZ
PM-DMA	Fe-N	242 249 262	236 249 256	239 255 263	134 164 181	138 168 187	143 160 181
	δ(NCS)	481	454 467 469	465 478 480	481 490	456 468	465 478 480
	C-S	811	774 775	775 776	809	774 775	775 776
	C-N	2071	2061 2074	2041 2054	2066	2061 2074	2041 2054
	Elongations α-dimine	1569 1595 1638	1534 1597 1636	1535 1590 1648	1569 1589 1634	1534 1597 1636	1535 1590 1631

Tableau III. 21 : Fréquences vibrationnelles IR et Raman calculées par les deux fonctionnelles et comparées aux données expérimentales pour le complexe $[Fe(PM\text{-}DMA)_2(NCS)_2]$ dans son état HS.

Complexes	**Modes**	**IR**			
		HS		LS	
		B3LYP LanL2DZ	B3LYP* LanL2DZ	B3LYP LanL2DZ	B3LYP* LanL2DZ
PM-MA	Fe-N	228 245 298	223 246 251	355 391	359 387
	δ(NCS)	449 453 454	461 462 463	450 451	451 463 465
	C-S	778 780	780 781	768 771	774 778
	C-N	2065 2083	2045 2062	2115 2125	2093 2103
	Elongations α-dimine	1597 1599 1630	1531 1586 1635	1536 1624	1538 1610

Tableau III. 22 : Fréquences vibrationnelles IR calculées par les deux fonctionnelles pour le complexe $[Fe(PM\text{-}MA)_2(NCS)_2]$.

Complexes	**Modes**	**Raman**			
		HS		LS	
		B3LYP LanL2DZ	B3LYP* LanL2DZ	B3LYP LanL2DZ	B3LYP* LanL2DZ
PM-MA	Fe-N	131 164 183	136 168 189	143 158 172	147 161 188
	δ(NCS)	449 451 455	461 462 463	450 451	451 463 465
	C-S	778 780	780 781	768 771	774 778
	C-N	2061 2083	2045 2062	2115 2125	2093 2103

Modes	**Raman**			
	HS		LS	
	B3LYP LanL2DZ	B3LYP* LanL2DZ	B3LYP LanL2DZ	B3LYP* LanL2DZ
Elongations α-dimine	1597	1531	1532	1636
	1599	1586	1591	1678
	1643	1635	1644	1640

Tableau III. 23 : Fréquences vibrationnelles IR calculées par les deux fonctionnelles et comparées aux données expérimentales pour le complexe [Fe(PM-MA)$_2$(NCS)$_2$] en ces états, des spectres expérimentaux n'existent pas.

III.4.5. Conclusion

En résumé, les deux fonctionnelles B3LYP et B3LYP* couplées à la base LanL2DZ reproduisent de façon staisfaisante les fréquences de vibrations pour la série [Fe(PM-L)$_2$(NCS)$_2$] dans les deux états de spin de Fe^{2+}. Il est important de rappeler qu'il serait illusoire d'espérer un meilleur accord compte tenu que les spectres sont mesurés à l'état solide et que les calculs sont réalisés sur une molécule isolée. Par ailleurs, l'utilisation des calculs DFT dans l'attribution de pics conduit à un effet prédictif très intéressant. Ainsi, dans le cas complexe [Fe(PM-DMA)$_2$(NCS)$_2$], nous avons pu obtenir théoriquement la signature spectroscopique de l'état LS qui est expérimentalement inaccessible à pression ambiante.

III.5. Aspects tout solide, $T_{1/2}$ pour la série $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$

Dans cette section, l'intérêt se portera sur la thermodynamique de la transition et plus précisément sur les variations de ΔH et de ΔS ainsi que sur la température $T_{1/2}$. Nous aurons à l'esprit que deux facteurs pourront fortement influencer les résultats : le choix de la base et surtout la fonctionnelle utilisée.

III.5.1. Influence de la base utilisée

Afin d'étudier l'influence du choix de la base, nous avons décidé d'utiliser toujours la même fonctionnelle (B3LYP). Les différentes bases sélectionnées pour le calcul ont été : 3-21G, 6-31G, LanL2DZ et des bases couplées, comme par exemple la base 6-31G(d,p) pour les atomes C, H et N, alors que pour les atomes lourds Fe et S, nous avons utilisé la base Stuttgart RSC 1997 ECP. Cette dernière est formée de deux bases, 6-31G(d,p) pour C, H et N, et la base Stuttgart-Dresden SDD pour Fe et S. Dans le tableau ci-dessous, nous avons regroupé les énergies obtenues. Cette étude a été faite pour toute la famille des $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$. En raison de l'analogie des résultats dans la série, nous présentons seulement ceux relatifs au complexe $[Fe(PM\text{-}BIA)_2(NCS)_2]$ (tableau III.24).

$[Fe(PM\text{-}BIA)_2(NCS)_2]$	**3-21G**	**6-31G**	**LanL2DZ**	**6-31G(d,p) Sttutgart RSC**	**6-31G(d,p) SDD**
$\Delta E_{él}$ **(kJ/mol)**	-45,19	+85,65	-14,92	-3,78	-29,73

Tableau III. 24 : $\Delta E_{él}$ pour le complexe $[Fe(PM\text{-}BIA)_2(NCS)_2]$.

Différents auteurs [27-32] ont confirmé que le signe de $\Delta E_{él}$ est lié au facteur d'échange présent dans la relation (III.14) qui implique la fonctionnelle et non pas la base. Par conséquent, la valeur d'énergie la plus logique (aux alentours de 10 kJ/mol dans le cas du complexe $[Fe(PM\text{-}BIA)_2(NCS)_2]$ [70]) était notre critère de sélection, d'où le choix de LanL2DZ. Les bases 3-21G et 6-31G +SDD sous-estiment la valeur énergétique alors que 6-31G la sur-estime. La base couplée 6-31G(d,p)+Sttutgart RSC donne des valeurs très faibles. Une fois notre base sélectionnée, la deuxième étape était le choix de la fonctionnelle.

III.5.2. Choix de la fonctionnelle

L'arbitrage ici est beaucoup plus délicat. L'enjeu est d'identifier la fonctionnelle la plus efficace pour l'étude thermodynamique des complexes à transition de spin. Compte-tenu de la palette de fonctionnelles et des temps de calcul nécessaires à un « balayage » complet, nous avons restreint l'étude aux fonctionnelles B3LYP et B3LYP*.

Dans le tableau III.25, nous avons regroupé les valeurs thermodynamiques obtenues avec la fonctionnelle B3LYP. Pour les cinq composés étudiés, $\Delta E^0_{él}$ est négative, montrant une fois de plus que la fonctionnelle B3LYP décrit l'état HS comme état fondamental, contrairement à l'expérience. De ce fait, $\Delta H^{DFT}_{T_{1/2}}$ toujours négative donne des valeurs de $T^{DFT}_{1/2}$ négatives.

Complexe [Fe(PM-L)$_2$(NCS)$_2$]	**L= PM-BIA**	**L= PM-AZA**	**L= PM-A**	**L= PM-MA**	**L= PM-DMA**
$\Delta E^0_{él}$ (kJ/mol)	-25,40	-26,03	-14,11	-32,5	-56,35
$\Delta H^{DFT}_{T_{1/2}}$ (kJ/mol)	-22,20	-22,72	-14,14	-28,81	
$\Delta H^{exp}_{T_{1/2}}$ (kJ/mol) [70]	10,06	6,68			
$\Delta S^{DFT}_{T_{1/2}}$ (J/K·mol)	15,37	13,80	20,01	20,70	
$\Delta S^{exp}_{T_{1/2}}$ (J/K·mol) [70]	59,65	35,30			
ΔG^{DFT} (kJ/mol)	-22,20	-33,33	-31,01	-43,35	
$T^{exp}_{1/2}$ (K) [88]	170,5	184	186	168	

Tableau III. 25 : Résultats obtenus en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base LanL2DZ.

L'observation de Paulsen et Reiher est ainsi vérifiée. Il est indispensable de diminuer de 0,20 à 0,15 la constante liée à l'échange c_3. Ce constat nous a conduit à tester la fonctionnelle B3LYP*. Les résultats sont rapportés dans le tableau III.26.

Des différences d'énergie $\Delta E^0_{él}$ sont trouvées positives dans le cas de deux complexes [Fe(PM-BIA)$_2$(NCS)$_2$] et [Fe(PM-AZA)$_2$(NCS)$_2$]. Une explication possible est que pour ces deux complexes, la structure de départ était issue des données de cristallographie, alors que pour les trois autres complexes, ce n'était pas le cas (structure inconnue tant pour les états HS que LS). Pour les trois complexes [Fe(PM-A)$_2$(NCS)$_2$], [Fe(PM-MA)$_2$(NCS)$_2$] et [Fe(PM-DMA)$_2$(NCS)$_2$], de faibles variations de $\Delta E^0_{él}$ ont été signalées avec le changement de la

fonctionnelle. Une comparaison des $\Delta H^{DFT}_{T_{1/2}}$ obtenues avec la fonctionnelle B3LYP* valide notre approche pour [Fe(PM-AZA)$_2$(NCS)$_2$]. Par contre, dans le cas du complexe [Fe(PM-BIA)$_2$(NCS)$_2$], l'accord est moins satisfaisant. Quant à la variation d'entropie $\Delta S^{DFT}_{T_{1/2}}$, elle est sous estimée pour toute la série.

Complexe [Fe(PM-L)$_2$(NCS)$_2$]	**L= PM-BIA**	**L= PM-AZA**	**L= PM-A**	**L= PM-MA**	**L= PM-DMA**
$\Delta E^{0}_{él}$ (kJ/mol)	+14,9	1,58	-14,11	-33,25	-56,90
$\Delta H^{DFT}_{T_{1/2}}$ (kJ/mol)	20,10	5,05	-18,23	-29,67	
$\Delta H^{exp}_{T_{1/2}}$ (kJ/mol) [70]	10,06	6,68			
$\Delta S^{DFT}_{T_{1/2}}$ (J/K·mol)	12,09	16	13,67	15,94	
$\Delta S^{exp}_{T_{1/2}}$ (J/K·mol) [70]	59,65	35,30			
ΔG^{DFT} (kJ/mol)	12	7,26		-40,87	
$T^{exp}_{1/2}$ (K) [88]	170,5	184	186	168	

Tableau III. 26 : Résultats obtenus en utilisant la fonctionnelle B3LYP* et la base LanL2DZ.

Pour essayer d'identifier la nature de la dérive, nous avons choisi d'étudier ΔH^{DFT}, ΔS^{DFT} et ΔG^{DFT} en fonction de la température T en calculant $T^{DFT}_{1/2}$ et en traçant ΔG^{DFT} en fonction de la température.

A. Cas du complexe [Fe(PM-BIA)$_2$(NCS)$_2$]

Les Figures III.13 et III.14 présentent, respectivement, la variation de ΔH^{DFT} et ΔS^{DFT} en fonction de la température.

ΔH^{DFT} varie d'une manière exponentielle pour des températures supérieures à 50 K. Pour de plus hautes températures, la variation devient constante avec un palier sur la courbe : la valeur maximale de ΔH^{DFT} atteinte est de 6 kJ/mol (Figure III.13). ΔS^{DFT} varie de la même manière et le maximum de ΔS^{DFT} trouvé est de 55 J/K·mol.

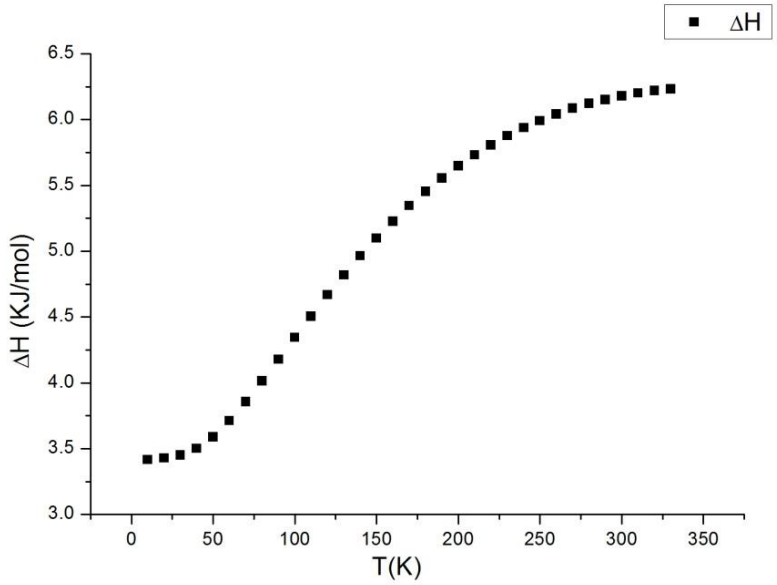


Figure III. 13 : Variation de $\Delta H^{DFT} = f(T)$ pour le complexe [Fe(PM-BIA)$_2$(NCS)$_2$].

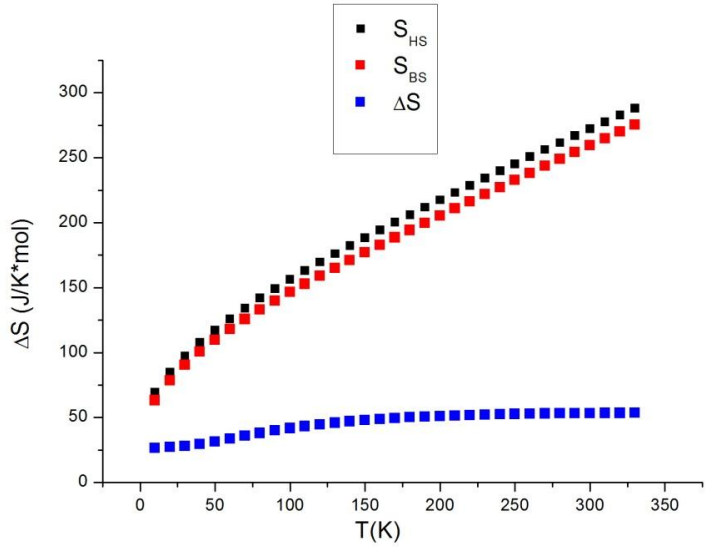


Figure III. 14 : S_{HS}^{DFT} , S_{LS}^{DFT} et ΔS^{DFT} du complexe [Fe(PM-BIA)$_2$(NCS)$_2$] en fonction de la température.

Connaissant ΔH^{DFT} et ΔS^{DFT}, déterminés à 0 K, nous pouvons calculer la variation de l'enthalpie libre en fonction de la température (Figure III. 15). Cette variation de ΔG_{DFT} avec la température est presque linéaire : la température annulant ΔG_{DFT} est estimée à 110 K (à comparer avec l'expérience, 170 K [87], soit une différence de 35,3 %). Nous pouvons

supposer qu'il s'agit d'une d'erreur « systématique » due à l'abscence de la prise en compte des liaisons intermoléculaires.

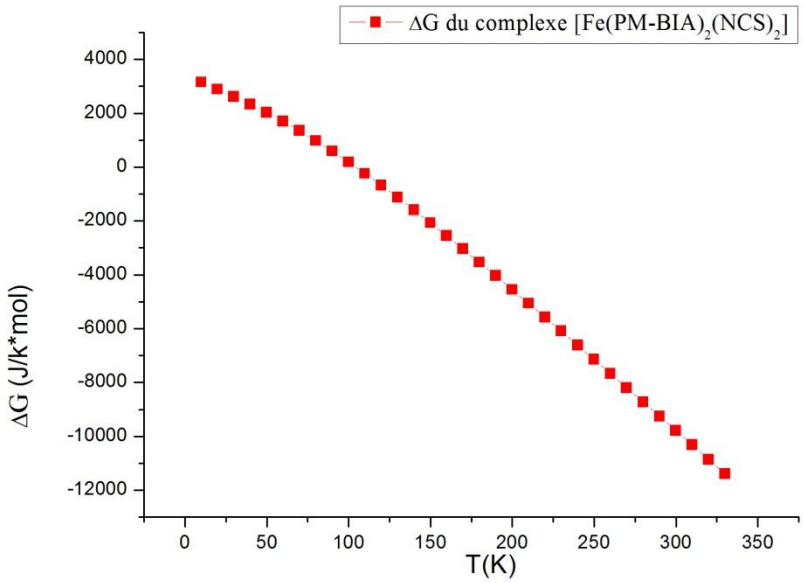


Figure III. 15 : ΔG^{DFT} du complexe [Fe(PM-BIA)$_2$(NCS)$_2$] en fonction de la température.

Pour mieux cibler la source de cette différence, nous avons comparé sur la Figure III.16, la valeur ΔG_{DFT} théoriquement obtenue, aux résultats « semi-théoriques » issus en intégrant l'entropie expérimentale ($\Delta H_{DFT} - T\Delta S_{exp}$) avec ΔS_{exp}=59,65 J/K·mol, ainsi que l'enthalpie expérimentale ($\Delta H_{exp} - T\Delta S_{DFT}$). A titre d'exemple, lorsque $\Delta H_{DFT} - T\Delta S_{exp}$ est utilisée, $T_{1/2}$ vaut 70 K, signe que ΔH_{DFT} est sous-estimée par la méthode. Si maintenant nous utilisons la valeur expérimentale, ΔH_{exp}, nous trouvons une valeur de 200 K : la différence de 30 K provennant du terme entropique ΔS_{DFT}.

En résumé, le calcul DFT appliqué à ce complexe donne une différence de $T_{1/2}^{DFT}$ dûe à ΔH_{DFT}, égale à 59 % par rapport à l'expérience, alors que celle due à ΔS_{DFT} est de 18 %.

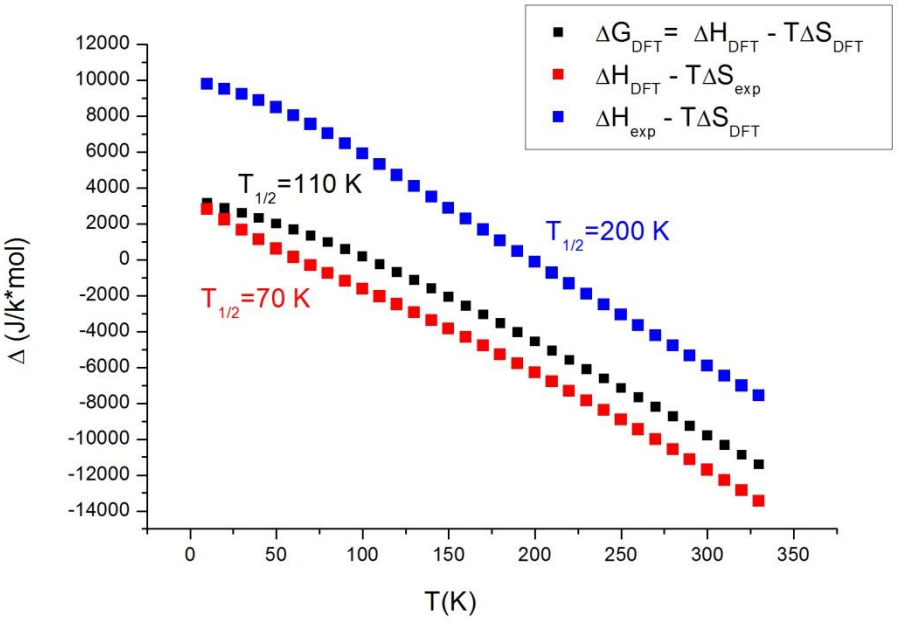


Figure III. 16 : ΔG_{DFT} **tracé en faisant varier** ΔH **et/ou** ΔS **.**

B. Cas du complexe [Fe(PM-AZA)$_2$(NCS)$_2$]

La même étude a été reprise pour le complexe [Fe(PM-AZA)$_2$(NCS)$_2$] dont la $T_{1/2}^{exp}$ expérimentale est égale à 184 K [87]. La Figure III. 17 montre les différentes manières d'obtenir la fonction enthalpie libre en utilisant différentes sources pour ΔH et ΔS .

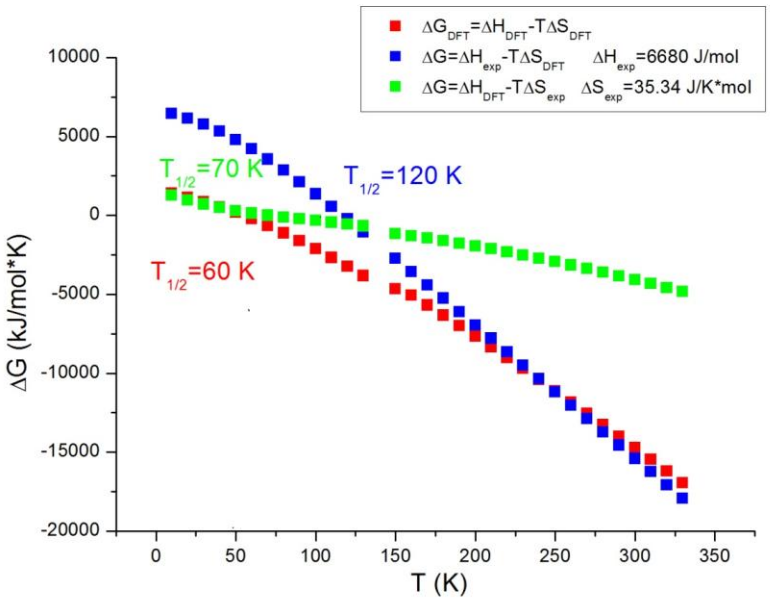


Figure III. 17 : $\Delta G_{DFT} = f(T)$ **tracé en faisant varier** ΔH **et/ou** ΔS **.**

Tout d'abord, le calcul de $T_{1/2}^{DFT}$ réalisé avec ΔH_{DFT} et ΔS_{DFT} conduit à une valeur égale à 60 K. Lorsque ΔH_{exp} est utilisée, $T_{1/2}^{DFT}$ atteint 120 K, ce qui représente encore une variation de 35 % par rapport à la valeur expérimentale. Enfin lorsque ΔS_{exp} est utilisé, $T_{1/2}^{DFT}$ est trouvée égale à 60 K, soit une variation de 67 % par rapport à l'expérience.

Dans le tableau III. 27, nous avons regroupé les différents paramètres calculés à $T_{1/2}^{DFT}$ et comparés avec ceux obtenus à $T_{1/2}^{\text{exp}}$.

Complexe	**$[Fe(PM\text{-}BIA)_2(NCS)_2]$**		**$[Fe(PM\text{-}AZA)_2(NCS)_2]$**	
	Expérience	DFT	Expérience	DFT
$T_{1/2}$ [87]	170	110	184	60
$\Delta H_{T_{1/2}}$ [70] (kJ/mol)	10,06	4,5	6,68	2,25
$\Delta S_{T_{1/2}}$ [70] (J/K·mol)	59,65	43,22	35,30	10

Tableau III. 27 : Fonctions thermodynamiques calculées à $T_{1/2}^{DFT}$ et comparée avec celles obtenues à $T_{1/2}^{\text{exp}}$.

En résumé pour les deux complexes $[Fe(PM\text{-}BIA)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(PM\text{-}AZA)_2(NCS)_2]$, nous avons un écart important avec l'expérience. Devant ce semi-échec nous avons décidé d'introduire un décalage en énergie appliqué à la fonction ΔG_{DFT}. Différentes constantes ont été ajoutées à ΔG^{DFT} (Figure III. 18). Dans le cas du $[Fe(PM\text{-}BIA)_2(NCS)_2]$, l'ajout d'une valeur 2kJ/mol permet de retrouver la valeur expérimentale de $T_{1/2}^{DFT}$ de 170 K. A ce stade du raisonnement, nous formulons l'hypothèse que cette différence de 2 kJ/mol correspond à la contribution manquante des liaisons intermoléculaires.

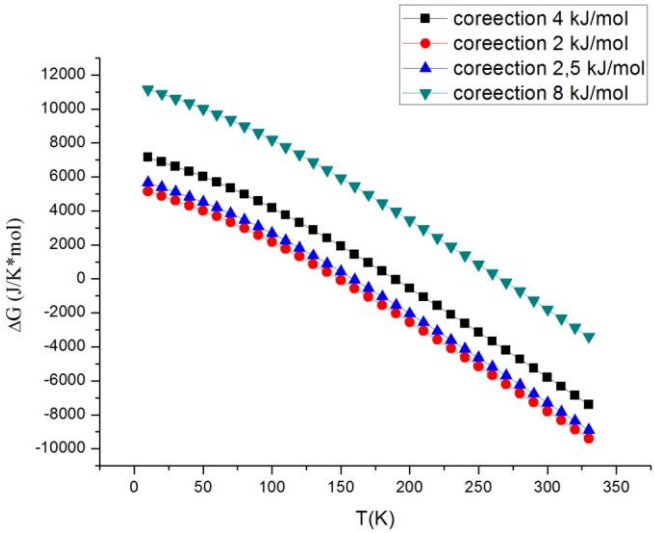


Figure III. 18 : Différentes constantes ajoutées à ΔG_{DFT} pour le complexe [Fe(PM-BIA)$_2$(NCS)$_2$] afin d'obtenir une $T_{1/2}^{DFT}$ égale à l'expérience.

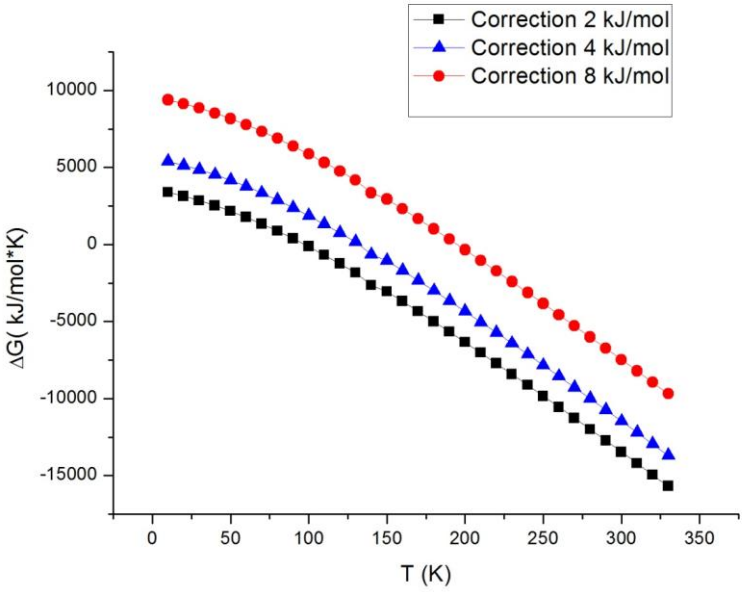


Figure III. 19 : Différentes constantes ajoutées à ΔG_{DFT} du complexe [Fe(PM-AZA)$_2$(NCS)$_2$] afin d'obtenir une $T_{1/2}^{DFT}$ égale à l'expérience.

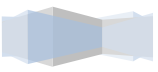
La Figure III.19 montre la même approche pour le complexe [Fe(PM-AZA)$_2$(NCS)$_2$]. Dans ce cas, le décalage de ΔG_{DFT} est de 8 kJ/mol pour obtenir la valeur de ΔH_{exp} égale à 184 K. La constante additive tout d'abord se doit l'être différente pour les deux complexes, au regard des liaisons intermoléculaires non équivalentes en quantité et en nombre. Cependant, il est étonnant de constater que le décalage, et l'ajout additif, est le plus important pour le complexe le moins coopératif [Fe(PM-AZA)$_2$(NCS)$_2$].

III.5.3. Conclusion

D'après nos résultats, nous pouvons conclure que la fonctionnelle B3LYP est peu satisfaisante pour décrire correctement l'état fondamental, la fonctionnelle B3LYP* est quant à elle plus prometteuse. Différentes pistes sont à envisager pour améliorer les résultats :

1. Il serait nécessaire d'étudier la variation de la constante d'échange c_3 dans l'équation III. 14 sur les termes ΔH_{DFT}, ΔS_{DFT} et ΔG_{DFT}.
2. Le changement de la fonctionnelle (exemple utiliser TPSSh, TPSS et M06L) serait également avantageux.
3. Tenir compte des effets de « packing », des liaisons d'hydrogène, et des liaisons intermoléculaires. Différents essais ont été faits jusqu'à présent, soit en ajoutant des charges ponctuelles, soit des ligands voisins, mais aucun résultat quantitatif significatif n'a pu être retenu

En résumé, pour l'instant, le calcul de la température de transition reste inaccessible par le calcul moléculaire. Il en est de même pour les calculs « tout solide », utilisant les codes ASW ou VASP, avec lesquels il n'est pas possible de suivre l'évolution de la transition de spin en fonction de la température. L'objet du prochain chapitre est d'utiliser les méthodes classiques, et plus précisément la dynamique moléculaire, qui prend en compte l'ensemble du cristal.



III.6. Dynamique moléculaire appliquée à la transition de spin : cas du complexe $[Fe(PM\text{-}BIA)_2(NCS)_2]$

La prise en compte des interactions intermoléculaires est essentielle afin de bien décrire le comportement d'un composé. Bien qu'elles ne représentent qu'une faible contribution de l'énergie totale du système par rapport à la contribution résultant des forces intramoléculaires dans les molécules individuelles, les forces intermoléculaires agissent surtout sur le plan macroscopique : ce sont les forces électrostatiques et les forces de van der Waals. Connaissant les difficultés de la DFT à évaluer ces dernières, nous avons fait appel à la dynamique moléculaire (MD). Dans ce chapitre, nous en verrons l'application aux complexes à transition de spin et plus particulièrement au complexe $[Fe(PM\text{-}BIA)_2(NCS)_2]$. Nous présenterons les résultats sur les molécules isolées, suivis des calculs préliminaires relatifs aux solides cristallisés qui intègrent les interactions de van der Waals.

III.6.1. Obtention du champ de forces intramoléculaires

III.6.1.1. Paramétrisation de la surface d'énergie obtenue en calcul quantique

Des calculs quantiques réalisés avec le code de calcul GAUSSIAN03 (fonctionnelle B3LYP et base 6-31G(d)), couplés avec une analyse de Mulliken, ont conduit à l'optimisation de la structure géométrique de la molécule et aux charges ponctuelles dans les deux états de spin, ainsi qu'aux modes de vibration.

Dans l'hypothèse de modèle classique, la paramétrisation de la surface d'énergie potentielle (SEP) obtenue avec GAUSSIAN permet en théorie l'obtention des paramètres pour toutes les interactions. Pour un type de paire *Fe-N*$_i$ (i=1,2,3, Figure III. 11), les constantes du potentiel suivant la formulation de Morse (voir (I.40)) se déduisent de l'évolution de l'énergie en fonction de la distance r_{FeN_i} variant autour de sa valeur optimisée, à condition (cas de *Fe-N*$_1$ ou de *Fe-N*$_2$) de tenir compte de la variation concomitante de l'angle (respectivement θ_{FeN_2C} ou θ_{FeN_1C}) décrite harmoniquement. Au préalable, il sera nécessaire d'intégrer la composante électrostatique de l'énergie de la paire *Fe-N*$_i$, due aux charges q_{Fe} et q_{N_i} (tableau III. 28).

	q (LS)	***q (HS)***
Fe	1,5099	1,0442
N_1	-0,7245	-0,7662
N_2	-0,7678	-0,6936
N_3	-0,7567	-0,7326

Tableau III. 28 : Charges de Mulliken des atomes de l'octaèdre *Fe-(N)$_6$* exprimées en fraction d'électron.

Les Figures III. 20-III. 22 (pour la molécule LS) et les Figures III. 23-III. 25 (dans le cas HS) montrent que l'hypothèse « Morse » pour les distances $Fe\text{-}N_i$ et le modèle harmonique pour les angles θ_{FeN_iC} décrivent bien les interactions correspondantes déduites des calculs quantiques. On notera cependant un léger « décrochage » en énergie pour la courbe V=f[(d_{FeN2})] (Fig. III. 21, molécule LS), plus important pour la courbe V=f[(d_{FeN3})] (Fig. III. 25, molécule HS), probablement dus à un mauvais contrôle de la déformation moléculaire imposée lors de l'établissement de SEP.

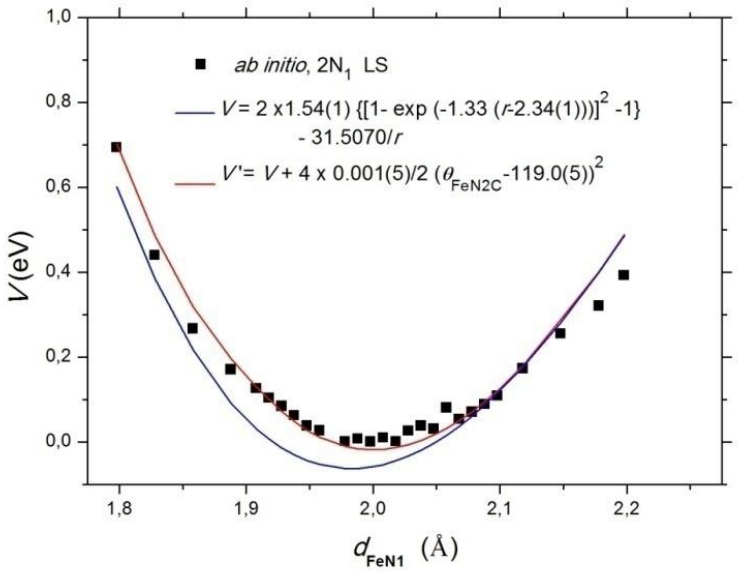


Figure III. 20 : Potentiel d'interaction *Fe-N$_1$* (Morse+Coulomb) avec la contribution angulaire FeN$_2$C(état LS).

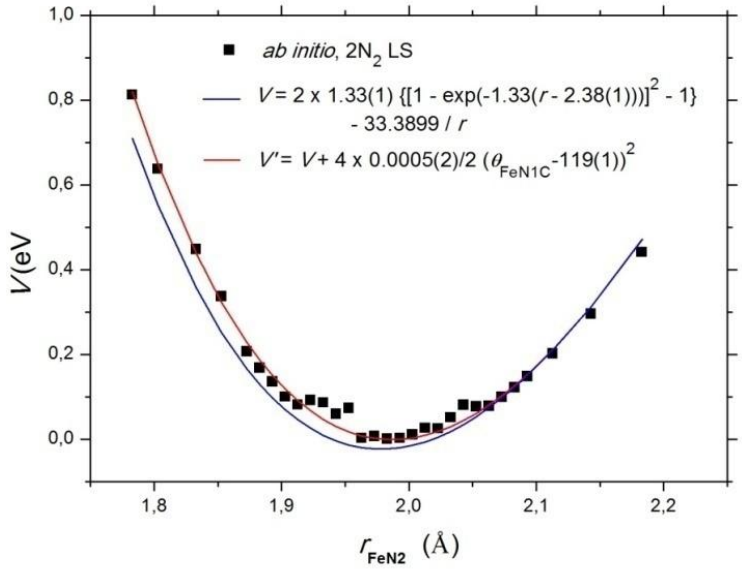


Figure III. 21 : Potentiel d'interaction *Fe-N_2* (Morse+Coulomb) avec la contribution angulaire FeN_1C (état LS).

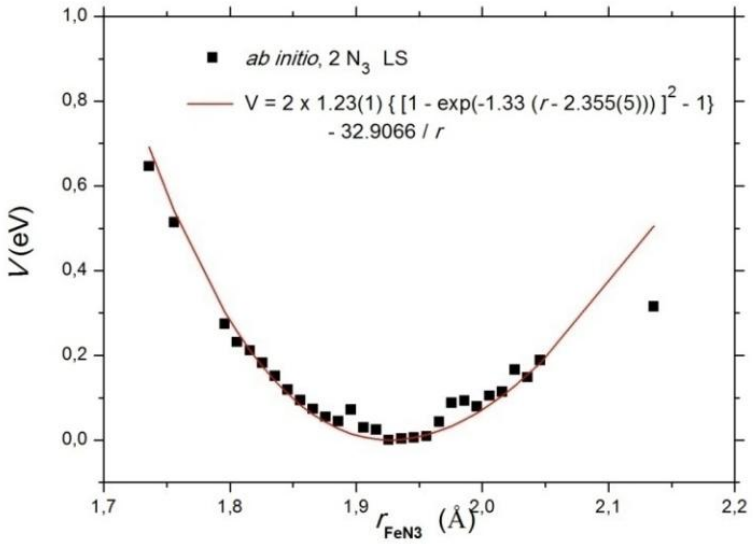


Figure III. 22 : Potentiel d'interaction *Fe-N_3* (Morse+Coulomb) (état LS).

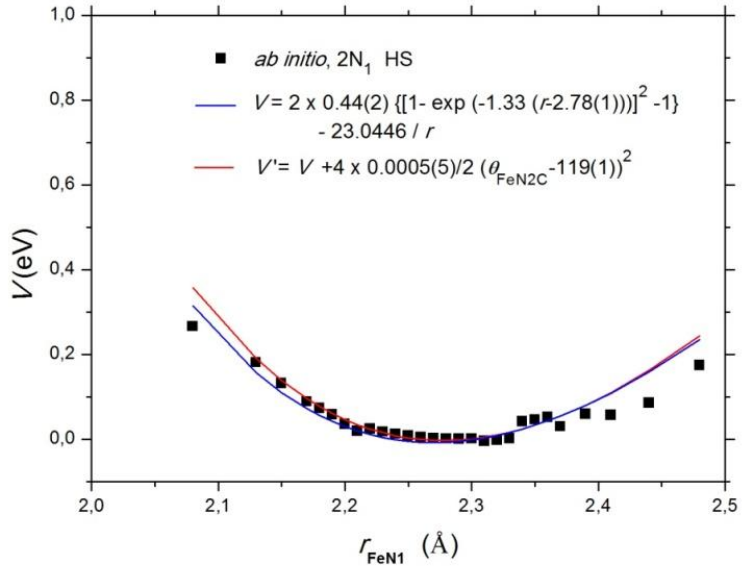


Figure III. 23 : Potentiel d'interaction *Fe-N_1* (Morse+Coulomb) avec la contribution angulaire FeN_2C (état HS).

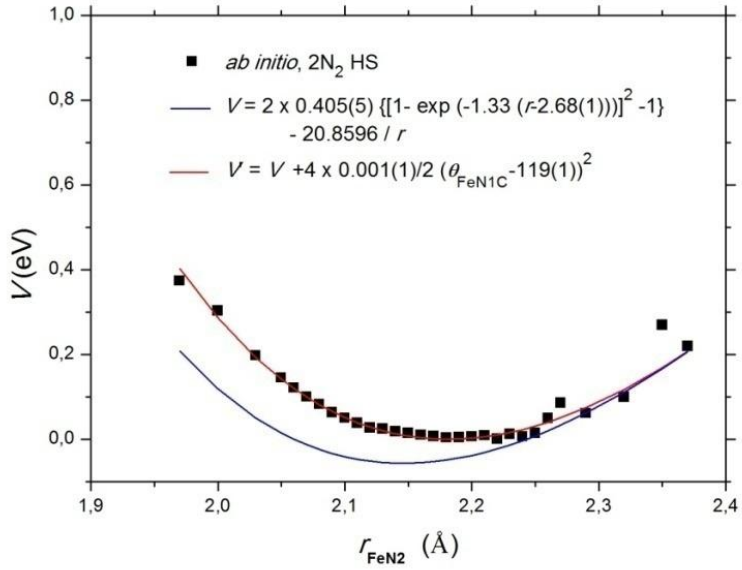


Figure III. 24 : Potentiel d'interaction *Fe-N_2* (Morse+Coulomb) avec la contribution angulaire FeN_1C (état HS).

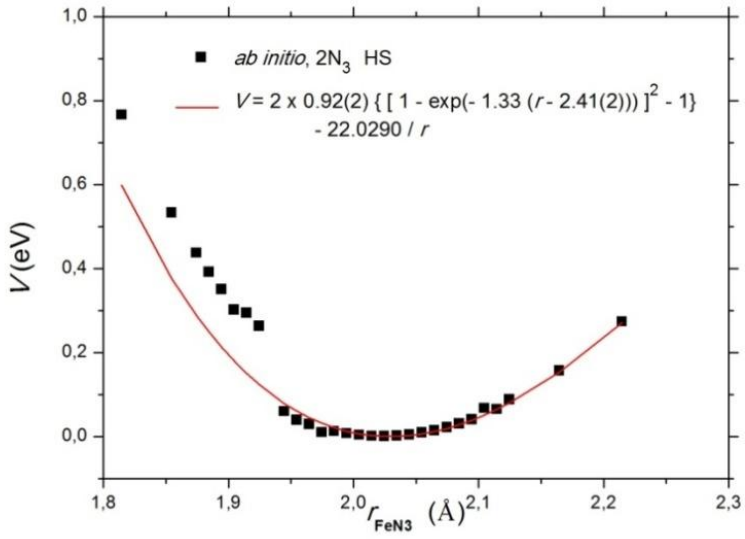


Figure III. 25 : Potentiel d'interaction *Fe-N₃* (Morse+Coulomb) (état HS).

Le tableau III. 29 rassemble les diverses constantes de la paramétrisation pour les deux états de spin.

	E^o **(eV)**	ρ **(Å^{-1})**	r^o **(Å)**	$r_{min}^{(opt)}$ **(Å)**	$r_{min}^{(DFT)}$ **(Å)**	k ***(meV/°²)***	$\theta_{min}^{(opt)}$ **(°)**	$\theta_{min}^{(DFT)}$ **(°)**
Fe-N₁ (LS)	1,54(1)	1,33	2,34(1)	2,000(5)	1,998	1,0	119(1)	114,5
Fe-N₂ (LS)	1,33(1)	1,33	2,38(1)	1,990(5)	1,983	0,52	119(1)	114,3
Fe-N₃ (LS)	1,23(2)	1,33	2,355(5)	1,925(5)	1,936			
Fe-N₁ (HS)	0,44(2)	1,33	2,78(1)	2,280(5)	2,28	0,52	119(1)	117,0
Fe-N₂ (HS)	0,405(5)	1,33	2,68(1)	2,180(5)	2,170	0,92	119(1)	113,5
Fe-N₃ (HS)	0,92(2)	1,33	2,41(2)	2,03(1)	2,014			

Tableau III. 29 : Paramètres des potentiels de Morse (pour les interactions *Fe-N$_i$*) et des potentiels harmoniques (pour les interactions *FeN$_i$C)* déduits de la surface d'énergie calculée en DFT.

Dans les deux états de spin, les paramètres r^o doivent cependant être de nouveau ajustés grâce à des simulations en MD, de façon à rendre compte de la géométrie de l'octaèdre *[Fe-N₆]* pour les deux états de spin, rappelée dans le tableau III.30. Ce nouveau jeu de valeurs

n'affecte en rien la courbure de la surface d'énergie, et donc les fréquences des modes qui lui sont associées, en raison de la forme du potentiel utilisée pour la paramétrisation. En effet, avec un potentiel de Morse (relation (I.40)), ces fréquences (en cm^{-1}) s'expriment pour un oscillateur d'énergie de dissociation E_{ij}^{o} (en eV) et de masse réduite μ_{ij} (en g) par :

$$\nu_{Morse} = 738\rho_{ij}\left[E_{ij}^{o}/\mu_{ij}\right]^{1/2}, \qquad \text{(III.20)}$$

démontrant leur indépendance vis-à-vis du paramètre r^{o} [88].

III.6.1.2. Choix des autres composantes des champs de force

Pour les interactions harmoniques *C-C*, *C-N*, *C-S*, *C-H* et *N-N* (voir (I.39)), les constantes k_{ij} sont ajustées de façon à respecter le spectre de vibrations calculé en DFT.

Distances (Å)	**LS**			**HS**		
	r^{o}	exp	MD	r^{o}	Exp	MD
Fe-N₁	2,105	1,965	1,967	2,586	2,250	2,250
Fe-N₂	2,100	1,964	1,967	2,640	2,228	2,229
Fe-N₃	2,067	1,938	1,934	2,288	2,040	2,041
N₁-N₁		2,695	2,695		2,850	2,850
N₁-N₂		2,546	2,552		2,707	2,707
"		2,896	2,893		3,246	3,246
N₁-N₃		2,831	2,828		3,191	3,191
N₂-N₃		2,837	2,844		3,030	3,030
"		2,781	2,780		3,293	3,293
N₃-N₃		2,695	2,694		2,969	2,970
Angles (°)						
N₁-Fe-N₁		86,58	86,47		78,58	78,60
N₁-Fe-N₂		80,79	80,86		74,37	74,40
"		94,98	94,61		92,90	92,93
N₁-Fe-N₃		92,98	92,90		95,97	95,96
N₂-Fe-N₃		90,88	90,89		90,33	90,30
"		93,27	93,54		100,86	100,84
N₃-Fe-N₃		88,08	88,29		93,36	93,35

Tableau III. 30 : Géométrie de l'octaèdre : comparaison entre expérience et dynamique moléculaire.

Quant aux distances r_{ij}^{o} et aux angles θ_{jik}^{o}, ils doivent s'accorder avec la géométrie de la molécule, octaèdre *[Fe-N_6]* comme ligands (cycles aromatiques, pyridine, *SCN*) : le tableau III. 30. dénote l'accord très satisfaisant pour l'octaèdre aussi bien pour les distances entre atomes d'azote que pour les angles N_i-*Fe*-N_j.

		LS		HS	
Modes	Attributions	MD	DFT [a]	MD	DFT [a]
198, 199	*C-H* près de N_1	3191	3176	3142, 3143	3170
200, 201	*C-H* arom.	3197	3183	3195	3172, 3173
202, 203	*C-H* arom.	3198	3194	3197	3175, 3176
204, 205	*C-H* arom.	3199	3195	3199	3188
206, 207	*C-H* arom.	3202, 3203	3197	3200	3192
208, 209	*C-H* arom.+ *C-C* arom.	3209, 3212	3200	3207	3193
210, 211	*C-H* pyr.+ *C-C* pyr.	3216	3210	3210	3194
212, 213	*C-H* arom.+ *C-C* arom.	3223	3212	3227	3197
214, 215	*C-H* arom.+ *C-C* arom.	3226	3225	3229	3198
216, 217	*C-H* arom.+ *C-C* arom.	3232	3227	3230	3208
218, 219	*C-H* pyr.+ *C-C* pyr.	3238	3252	3236	3212
220, 221	*C-H* pyr.+ *C-C* pyr.	3243	3253	3240	3223
222, 223	*C-H* arom.+ *C-C* arom.	3249, 3250	3254	3243	3224
224, 225	*C-H* pyr. près de N_2	3276	3255	3262	3243

[a] Résultats obtenus avec la fonctionnelle B3LYP* et la base LanL2DZ

Tableau III. 31 : Comparaison des fréquences de vibrations en cm^{-1} résultant de l'optimisation « classique » à celles obtenues en DFT.

Le tableau III. 31 montre l'excellent accord pour la partie haute fréquence du spectre où vibrent principalement les liaisons *C-H* : l'écart DFT-MD n'y dépasse pas 10 cm^{-1}.

Quant au tableau III. 32, il concerne les fréquences des modes du groupement *NCS*. Bien que pour ce groupement l'ajustement soit délicat avec quatre constantes k_{CS}, k_{CN}, k_{NCS} et A_{NCS} en raison des couplages « vibration de valence-déformation angulaire », nos résultats concordent avec les mesures de Hoefer [86] (écart maximal exp.-MD égal à 30 cm^{-1}) comme le font les calculs DFT (écart expérience-DFT allant jusqu'à 30 cm^{-1}) pour les modes liés à la déformation angulaire *δ(N-C-S)* ou à la vibration de valence *C-S*, tandis que pour les modes liés à la vibration de valence *C-N*, les valeurs données par les simulations MD et DFT sont au contraire toutes deux très proches des valeurs expérimentales.

	LS			**HS**		
	Exp. [86]	MD	DFT [a]	**Exp. [86]**	MD	DFT [a]
δ(N-C-S)	**447, 453, 458, 473, 487**	418, 431, 446, 452	427, 435, 441	**438, 469, 478**	429, 460, 488	436, 442, 448
C-S	**809, 831, 847**	825, 845	770, 775	**840**	837, 846	779, 783
C-N	**2124**	2148, 2161	2098, 2109	**2074, 2081**	2093, 2111	2044, 2067

[a] Résultats obtenus avec la fonctionnelle B3LYP* et la base LanL2DZ

Tableau III. 32 : Comparaison des fréquences de vibrations en cm^{-1} pour le groupement *NCS*.

L'ensemble du champ de force est donné en annexe pour les deux états de spin.

Pour chacun des états de spin, l'énergie trouvée à 0 K et à pression atmosphérique (E_{LS} = -26,11 eV et E_{HS} = - 25,99 eV) permet le calcul de l'enthalpie de la molécule, et donc la variation d'enthalpie lors de la transition:

$$\Delta H^{MD} = \Delta E_{LS \to HS} + p\Delta V_{LS \to HS} . \qquad \text{(III.21)}$$

Le terme lié à la variation de volume, $p\Delta V_{LS \to HS}$, étant négligeable dans cette équation, la différence d'énergie entre les deux états de spin donne directement la valeur de l'enthalpie de la transition : ΔH^{MD} = 0,12 eV (11,2 kJ/mol), valeur de l'ordre de celles obtenues

expérimentalement par analyse thermique différentielle (10,06 kJ/mol, [70]) et par DFT (4,5 kJ/mol).

III.6.2. Obtention du champ de forces intermoléculaires

Les structures expérimentales (140 K pour l'état LS, 300 K dans le cas HS, [70]) conduisent à des « configurations » de départ à 8 mailles (2 mailles dans chacune des directions de la maille origine) avec conditions périodiques, configurations qu'il faut optimiser à 0 K. Pour cette température et d'autres isothermes *T*, des simulations à pression atmosphérique sont ensuite réalisées dans l'ensemble *Nσ**T***, afin de permettre aux rapports **b**/**a** et **c**/**a** de varier, mais aussi de s'assurer de la symétrie orthorhombique de la structure modélisée (les angles α, β et γ de la maille doivent rester aussi proches que possible de 90°). Chaque simulation est suivie d'une seconde dans l'ensemble *NpT*. Du fait de la taille des « boîtes » et compte tenu des remarques faites plus haut (§ I.3.3.2.3), nous avons utilisé un rayon de coupure de 12 Å.

Le volume de la maille et la structure globale sont sensibles aux paramètres décrivant les interactions les plus nombreuses (interactions *C...C*, *C...H* et *H...H*), mais également aux liaisons hydrogène plus énergétiques (*N...H* et *S...H*). Ils le sont beaucoup moins aux paramètres intervenant dans les interactions à plus longue distance et moins nombreuses (interactions *C...N*, *C...S*, *N...N*, *N...S*, *S...S*). En l'absence de données sur la compressibilité, nous avons repris pour les constantes énergétiques E_{ij}^{o} des interactions *C...C*, *C...N*, *C...H*, *N...N*, *N...H* et *H...H*, les valeurs établies dans le 9,10-dicyano-anthracène (DCA) par [89]. Pour les interactions *C...S*, *N...S* et *S...S*, ainsi que pour les liaisons hydrogène *S...H*, nous avons ajusté E_{ij}^{o} sur les données cristallographiques à 140 K et 298 K [70]. Pour chaque ensemble d'interactions (LS et HS), les valeurs des paramètres σ_{SH} sont optimisées de façon à rendre compte des « contacts van der Waals » dans la structure (140 K pour l'état BS, 298 K pour l'état HS).

Le tableau III. 33 permet la comparaison entre champs de forces intermoléculaires dans les deux états de spin. On remarquera quelques différences, dont celle marquée pour les paramètres σ_{SH} : la valeur pour le complexe à l'état LS (2.450 Å) est inférieure à celle de l'état HS (2.900 Å), signe de liaisons hydrogène fortes.

L'énergie associée aux interactions de van der Waals dans l'état LS, E_{LS}^{vdw}, vaut -281,25 kJ/mol, soit un peu plus de 10 % de l'énergie totale E_{LS}. Pour l'état HS, $E_{HS}^{vdw} = -278,90$

kJ/mol et représente également 10 % de l'énergie totale. Négliger les termes dus aux interactions intermoléculaires revient à sous-estimer ΔH^{MD} de 2,3 kJ/mol : c'est, à peu de choses près, la valeur de la constante additive (2 kJ/mol) rendant compatible avec l'expérience la valeur de $T_{1/2}^{DFT}$ trouvée au § III.5.2.

	LS		**HS**	
	E_{ij}^{o} (kJ/mol)	σ_{ij} (Å)	E_{ij}^{o} (kJ/mol)	σ_{ij} (Å)
C…C	0,393	3,400	0,393	3,420
C…N	0,357	3,480	0,357	3,570
C…S	0,752	3,720	0,752	3,741
C…H	0,208	2,900	0,208	2,900
N…N	0,324	3,662	0,324	3,662
N…S	0,685	3,846	0,685	3,846
N…H	0,208	2,913	0,208	2,913
S...S	1,439	4,030	1,439	4,030
S...H	0,234	2,450	0,234	2,900
H...H	0,038	2,100	0,038	2,100

Tableau III. 33 : Interactions intermoléculaires dasn les deux états de spin

III.6.3. Modélisation des mailles cristallines : vers la transition thermo-induite LS↔HS

Avec cette paramétrisation des forces de van der Waals, nous avons simulé les mailles pour les deux états de spin (0 K, pression atmosphérique) : l'énergie de l'état HS (- 28.65eV) est trouvée légèrement inférieure à celle de l'état LS (-28.29 eV). En fait, la différence entre ces deux valeurs étant de l'ordre des fluctuations de chacune d'entre elles, l'évaluation de la variation d'enthalpie à l'aide de la relation (III.21) ne peut conduire à un résultat probant.

La bonne valeur de ΔH^{MD} doit être déterminée à la température de transition $T_{1/2}$. Une première méthode est de faire évoluer le système par des simulations isothermes à *T* croissant,

la variation brutale du volume et des propriétés cristallographiques, d'une part, et celle de l'enthalpie, d'autre part, portant la signature de la transition.

Une deuxième méthode, plus précise, consiste à calculer la variation d'enthalpie ΔG^{MD} entre les deux états de spin à diverses températures, $T_{1/2}$ étant la température pour laquelle ΔG^{MD} est nulle. En effet, on saît très bien (voir par exemple les travaux de P.A. Cazade [89] ou le manuel d'utilisation de DL_POLY dans sa version 2.20 [90]) calculer cette grandeur par intégration thermodynamique de l'hamiltonien classique $\mathcal{H}(\mathrm{P},\lambda)$ décrivant les deux états : cet hamiltonien est une fonction de l'espace des phases (coordonnées, vitesses ou impulsions) et du paramètre λ parcourant l'intervalle [0, 1] quand le système passe de l'état LS à l'état HS. La différence d'enthalpie libre ΔG^{MD} ne dépendant que des états initial et final, l'hamiltonien hybride peut tout à fait prendre une forme du type :

$$\mathcal{H}(P,\lambda) = \mathcal{K}_{LS} + \mathcal{K}_{HS} + (1-\lambda)V_{tot,LS} + \lambda V_{tot,HS} \qquad \text{(III.22)}$$

où $\mathcal{K}_{LS}$ et $\mathcal{K}_{HS}$ réprésentent l'énergie cinétique respectivement dans l'état LS et dans l'état HS, $V_{tot,LS}$ et $V_{tot,HS}$ l'énergie potentielle dans les mêmes états.

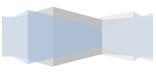
La relation (III.22) permet le calcul de ΔG^{MD} par intégration de la dérivée moyennée de $\mathcal{H}(\mathrm{P},\lambda)$ par rapport à λ :

$$\Delta G^{MD} = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}(P,\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda d\lambda \,. \qquad \text{(III.23)}$$

Un autre avantage est que la combinaison des deux méthodes (connaissance simultanée de ΔH^{MD} et de ΔG^{MD}, nulle à la transition) permet de donner une valeur approchée de la variation d'entropie ΔS^{MD}.

Par manque de temps, du fait que la deuxième méthode nécessite (1+1/*m*) simulations pour chaque isotherme (*m* étant le pas de variation de λ), nous nous sommes restreints à la détermination de $T_{1/2}$ par l'étude de l'évolution thermale des propriétés géométriques et de l'enthalpie (première méthode).

L'ensemble des Figures III .26-III. 28 montre l'évolution des paramètres de maille avec la température et la Figure III. 29 celle du volume.



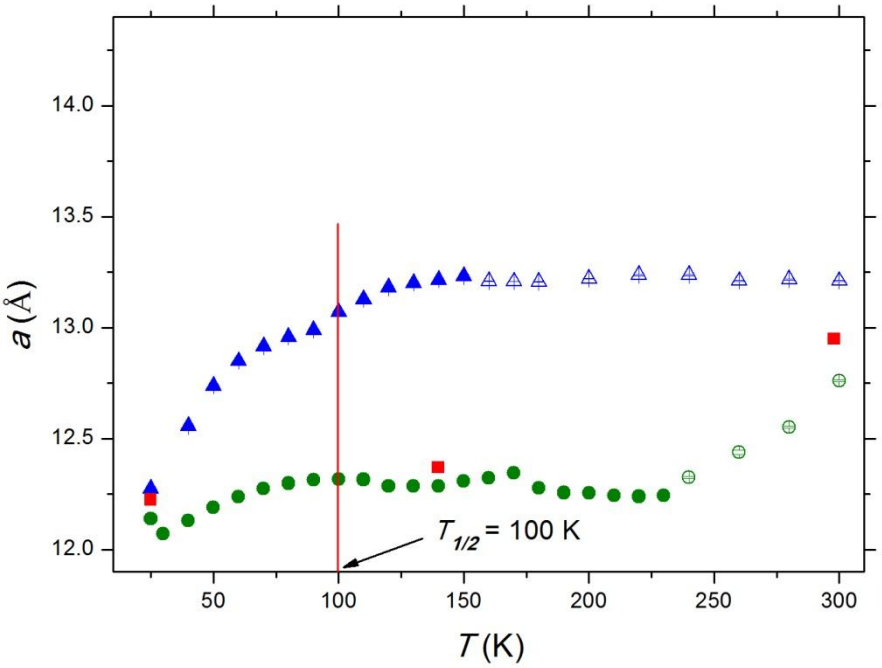


Figure III. 26 : Evolution du paramètre de maille *a* en fonction de la température (LS est en vert (cercles pleins pour la montée en T, vides pour la descente); HS est en bleu (triangles pleins pour T croissant, vides pour T décroissant). Les carrés rouges correspondent aux résultats de diffraction RX [70, 85].

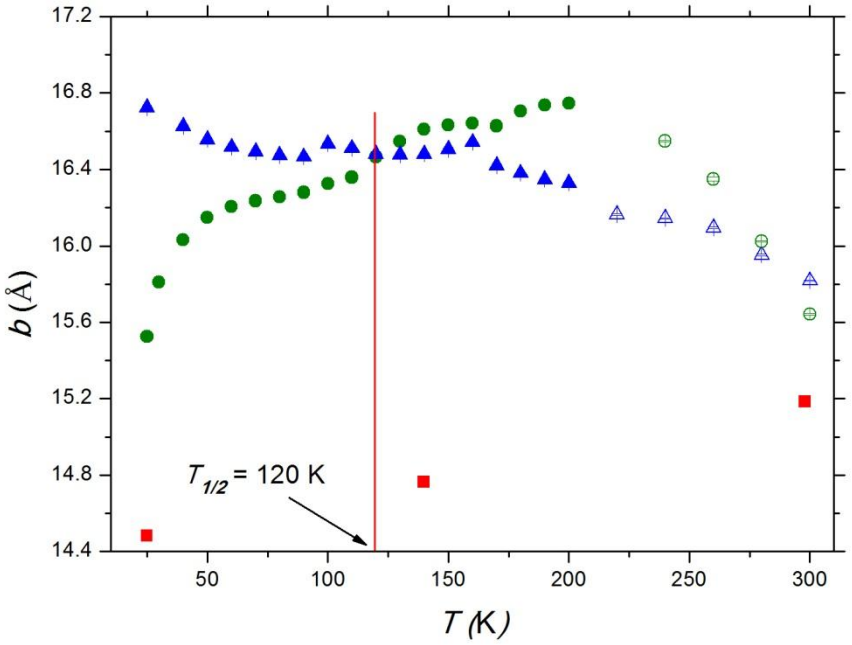


Figure III. 27 : Evolution du paramètre de maille *b* en fonction de la température (LS est en vert (cercles pleins pour la montée en T, vides pour la descente); HS est en bleu (triangles pleins pour T croissant, vides pour T décroissant). Les carrés rouges correspondent aux résultats de diffraction RX [70, 85].

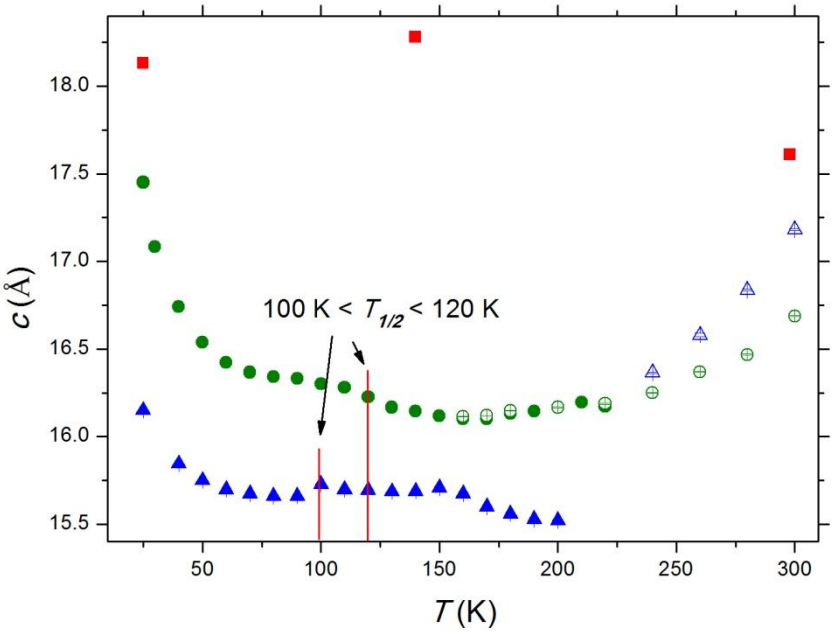


Figure III. 28 : Evolution du paramètre de maille *c* en fonction de la température (LS est en vert (cercles pleins pour la montée en T, vides pour la descente); HS est en bleu (triangles pleins pour T croissant, vides pour T décroissant). Les carrés rouges correspondent aux résultats de diffraction RX [70, 85].

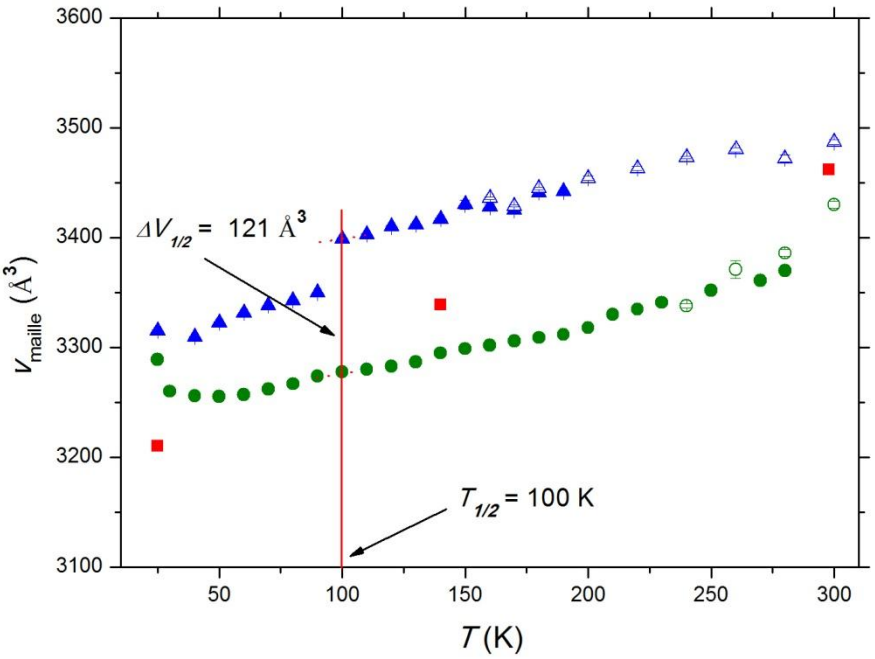


Figure III. 29 : Evolution du paramètre du volume de maille en fonction de la température (LS est en vert (cercles pleins pour la montée en T, vides pour la descente); HS est en bleu (triangles pleins pour T croissant, vides pour T décroissant). Les carrés rouges correspondent aux résultats de diffraction RX [70, 85].

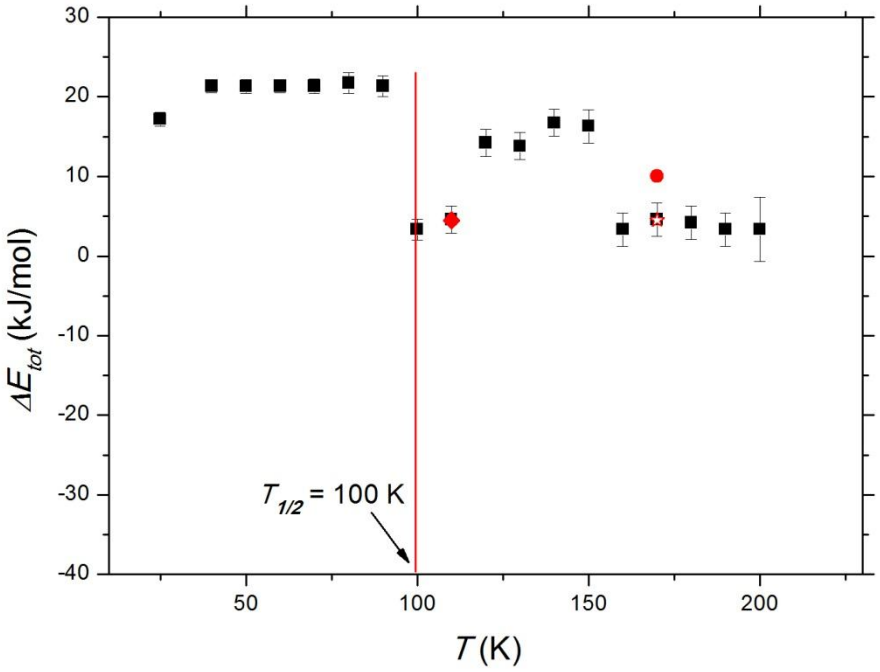


Figure III. 30 : Evolution de *ΔE* en fonction de la température. Les résultats MD y sont en carrés noirs pleins. La mesure DSC ancienne (Olivier Kahn et al.) apparaît comme un cercle rouge plein, celle de D. Mondieig et al. est une étoile rouge, la DFT est signalée par un losange rouge plein.

A températures croissantes, la courbe $a = f(T)$ dans la phase métastable HS présente une « marche » après 100 K, rejoignant celle construite à partir des simulations HS réalisées à température décroissantes. Corrélativement, les courbes LS et HS relatives au paramètre *b* se croisent à 120 K à températures croissantes. Si le paramètre *c* ne présente pas de particularités nettes lors d'une simulation isotherme à l'autre, le volume traduit les accidents décelés pour *a* et *b* dans la même gamme de températures (Figure III. 29).

L'ensemble de ces résultats conduisent à considérer que la température de transition de spin $T_{1/2}^{MD}$ vaut (110±10) K ; conforme à celle trouvée par DFT, elle se situe donc 60 K en dessous de la valeur expérimentale. D'autre part, le recouvrement des courbes résultant des simulations à températures croissantes et celles obtenues à températures décroissantes est en accord avec le principe même des simulations : les résultats présentés traduisant un état stationnaire sensé être celui à l'équilibre, il n'y a pas de « retard » et donc pas d'hystérésis. Ce comportement aurait pu être différent si nous avions privilégié le comportement dynamique du système étudié.

Le tableau III. 34 permet de comparer les mailles obtenues par nos simulations en MD à celles déterminées par diffraction X.

	LS			HS		
	MD	exp.	écart (%)	MD	exp.	écart (%)
25 K [85]						
***a* (Å)**	12,1393(4)	12,224(3)[a]	-0,7			
***b* (Å)**	15,5257(6)	14,484(4)[a]	7,2			
***c* (Å)**	17,4516(6)	18,130(5)[a]	-3,7			
V (Å^3)	3289.1(4)	3210(1)[a]	2,5			
140 K [70]						
***a* (Å)**	12,287(1)	12,370(3)[b]	-0,7	13,216(2)		6,8
***b* (Å)**	16,610(2)	14,764(3)[b]	12,5	16,481(2)		11,6
***c* (Å)**	16,146(2)	18,281(4)[b]	-11,7	15,688(2)		-16,5
V (Å^3)	3295(1)	3339(2)[b]	-1,3	3417(1)		2,3
300 K [70]						
***a* (Å)**				13,211(3)	12,949(7)[b]	2,0
***b* (Å)**				15,818(3)	15,183(2)[b]	4,2
***c* (Å)**				16,688(3)	17,609(5)[b]	-5,2
V (Å^3)				3487(2)	3462(2)[b]	0,7

Tableau III. 34 : Paramètres et volume de maille obtenus en dynamique moléculaire et comparés à l'expérience.

Les écarts sur les paramètres de maille peuvent être importants (jusqu'à 12,5 % pour le paramètre *b* dans le cas d'une maille LS à 140 K, -16,5 % pour le paramètre *c* d'une maille HS à cette même température). Ceux-ci se compensant, les écarts sur le volume de maille sont plus faibles (au maximum 2,5 % pour la maille LS à 25 K). Au moment de la transition, les N autour d'un Fe LS se distribuent autour de la valeur moyenne $d_{Fe\text{-}N}$ = (1,953±0.011) Å, quasiment la valeur expérimentale à 25 K ($d_{Fe\text{-}N}$ = 1,956 Å). Après la transition, la distribution de ces mêmes distances est bimodale $d_{Fe\text{-}N}$ = (2,054±0.005) Å et $d_{Fe\text{-}N}$ = (2,229±0.012) Å,

alors que dans la maille HS à 300K, l'octaèdre, tout aussi distordu, est construit sur des distances valant 2,040 Å, 2,228 Å et 2,250 Å.

La bonne conservation de la géométrie moléculaire dans les simulations « cristallines » conforte l'idée que ce sont les interactions intermoléculaires qui sont responsables des désaccords observés sur la maille. Les pistes pour un meilleur accord sur la maille et la température de transition ne manquent pas : ajustement plus fin du champ de forces intermoléculaires (paramètres énergétiques E_{ij}^{o} et rayons de contact σ_{ij}) pour mieux rendre compte de la structure cristallographique, simulations exclusivement dans l'ensemble $N\boldsymbol{\sigma}T$ pour éviter l'incidence du blocage des rapports *b*/*a* et *c*/*a* sur le « bruit » en température et en pression, simulations plus longues pour améliorer la statistique.

Après la transition, la variation d'enthalpie ΔH^{MD} (Figure III. 30) fluctue d'une simulation à l'autre entre 4 et 16 kJ/mol (valeur moyenne ≈ 8 kJ/mol). Cette dispersion n'est pas surprenante, du fait que cette grandeur est calculée comme étant la différence de deux énergies connues avec une incertitude de 2kJ/mol. Néanmoins, se situant dans le domaine des résultats DFT et des déterminations par analyse thermique différentielle, elle reste raisonnable, en attendant une détermination plus précise au travers de l'évaluation de ΔG^{MD}.

III.6.4. Conclusion

Cette section était dédiée à l'étude par dynamique moléculaire du complexe [Fe(PM-BIA)$_2$(NCS)$_2$] réalisée en étroite collaboration avec A. Marbeuf du Centre de Physique Moleculaire Optique et Hertzienne (CPMOH). A partir des champs de forces intra- et intermoléculaires, les simulations numériques ont permis d'étudier les propriétés à l'état d'équilibre de ce complexe dans les deux états de spin du polymorphe orthorhombique I. Elles confirment la part des liaisons de van der Waals et des liaisons hydrogène à l'énergie estimée en DFT. La température de transition entre les deux états de spin et la variation d'enthalpie qui l'accompagne ont été évaluées : leurs valeurs, bien qu'imprécises, sont conformes à celles obtenues en DFT. Comme pour les paramètres et le volume de maille, un meilleur accord ne pourra être obtenu qu'au prix d'un réexamen approfondi des interactions intermoléculaires. Dans de telles conditions, en ce qui concerne la variation d'enthalpie et la température lors de la transition, seule l'étude de l'évolution de la variation d'enthalpie libre par intégration thermodynamique pourra conduire à des valeurs plus proches de l'expérience.

De manière générale, en tant que « méthode classique », la dynamique moléculaire apparaît bien, tout au long de cette étude, comme un complément faisant le lien entre l'expérience et les approches quantiques telles que la DFT.

III.7. Spectroscopie Raman du polymère de coordination à base de fer: $[Fe(NH_2Trz)_3](NO3)_2$

Afin de caractériser les différents états de la transition, les aspects spectroscopiques peuvent être riches d'enseignement, la spectroscopie Raman se révélant une technique de choix pour évaluer l'état de spin. Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés au polymère de coordination à base d'ion Fer(II), $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$, NH_2trz étant le 4-amino-1,2,4-triazole qui joue le rôle du ligand, l'ion nitrate NO_3^- étant le contre-anion. Des calculs théoriques sur un fragment du polymère, en utilisant le code GAUSSIAN, la fonctionnelle B3LYP et la base LanL2DZ, vont permettre d'attribuer les différents pics obtenus.

III.7.1. Synthèses, caractéristiques et études spectroscopiques des polymères de coordination $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$

La synthèse de ce composé s'effectue en deux étapes, à savoir :

Dans un premier temps, un échange d'anion en milieu aqueux entre le sulfate de Fer II, $FeSO_4$ avec le nitrate de Baryum $BaNO_3$ conduisant à la formation du sulfate de Baryum $BaSO_4$.

$$FeSO_4 + 2\ BaNO_3 \rightarrow BaSO_4 + Fe(NO_3)_2$$

Par la suite, le sel $Fe(NO_3)_2$ ainsi obtenu est complexé avec le ligand 4-amino-1,2,4-triazole ; un précipité rose apparait, il s'agit du complexe $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$:

$$Fe(NO_3)_2 + 3\ NH_2trz \rightarrow [Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$$

Dans le tableau III. 35, nous présentons l'analyse centésimale du polymère. La formule proposée est $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2 \cdot H_2O$.

		% Fe	% C	% H	% N	% O
$[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$	Expérimental		16,06	2,95	43,37	
$[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$	Théorique	12,92	16,68	2,80	45,38	22,22
$[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.H_2O$	Théorique	12,41	16,01	3,14	43,57	24,88
$[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.2H_2O$	Théorique	11,93	15,39	3,45	41,89	27,34
$[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2.3H_2O$	Théorique	11,49	14,82	3,73	40,34	29,62

Tableau III. 35 : Analyse centésimale du complexe expérimental sans H_2O. Comparaison avec les valeurs théoriques du même complexe ainsi que celui comportant n molécules d'eau (n=1, 2 et 3).

La structure de ce composé (Figure III. 31) est formée de chaînes 1D pontées du motif $[Fe^{II}(NH_2trz)]^{2+}$ où chaque ion Fe^{2+} est triplement lié aux cycles voisins à travers des azotes

[91]. La distance Fe-Fe est de 3,65 Å, et les octaèdres sont réguliers. Les anions NO_3^- sont éloignés de 6 à 8 Å des ions Fe^{2+}. Dans l'état LS, la chaîne est linéaire. A l'inverse, l'augmentation des distances dans le cas du HS provoque une perte de la linéarité. Une forme en « zigzag » est adoptée, due à la distorsion orthorhombique de l'octaèdre du Fe^{2+} [92].

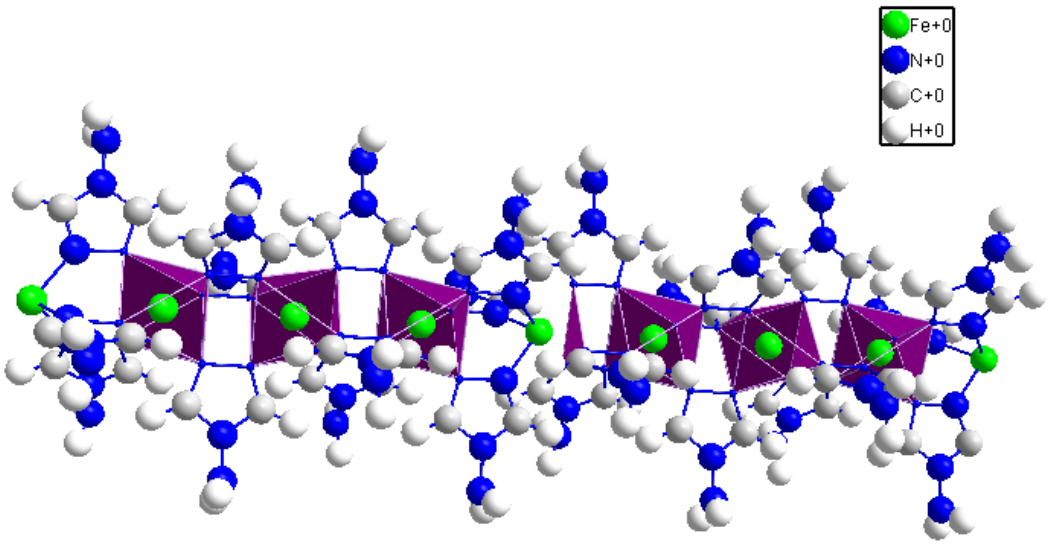


Figure III. 31 : Structure du motif $[Fe(NH_2trz)_3]^{2+}$. Fe (couleur verte) se trouve dans un environnement octaédrique.

Ce type de composé possède un thermochromisme. Il est rose à température ambiante dans l'état LS (absorption d-d, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ située vers 530 nm). A l'inverse, à plus haute température, il devient blanc à l'état HS (transition située d-d ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ située à 820 nm) [93]. La Figure III. 32 schématise ces deux états. Cette transition peut être aussi induite optiquement par un pulse laser [94,95].

Figure III. 32 : Photos du polymère en solution dans ses deux états : LS rose et HS blanc.

L'étude de la réponse magnétique en fonction de la température permet de suivre la transition de spin thermique et d'en déduire la fraction HS. La Figure III. 33 représente le produit $\chi_M T$ en fonction de la température T. L'hystérésis varie avec le nombre de cycles effectués. Pour le premier cycle, $T_{1/2\uparrow}$ est trouvée à 332,6 K et $T_{1/2\downarrow}$ à 309 K. Le deuxième cycle montre respectivement une $T_{1/2\uparrow}$ à 343 K et une $T_{1/2\downarrow}$ à 310 K. Un tel phénomène a originalement été rapporté par O. Kahn et attribué à une mise en ordre du matériau au regard du phénomène de transition de phase. Au final, ce complexe possède une transition de spin abrupte avec une hystérésis de l'ordre de 40 K.

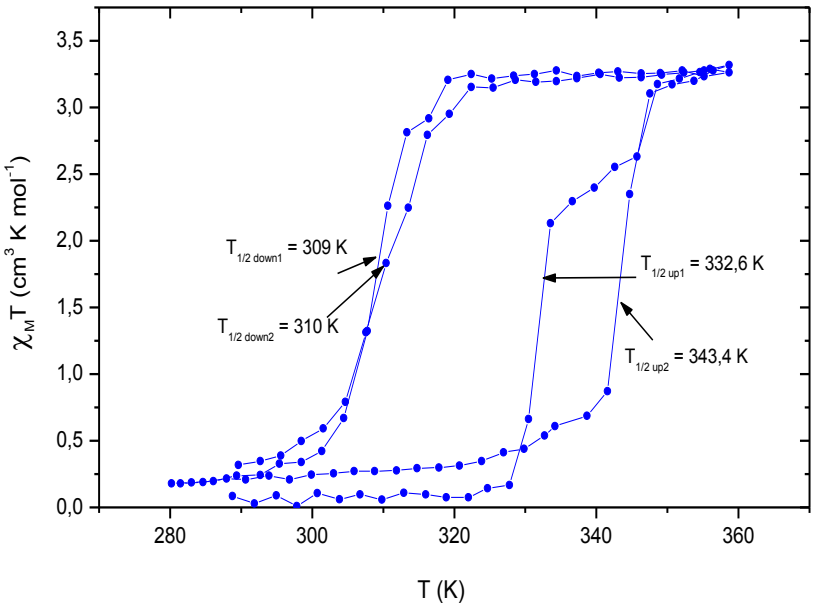


Figure III. 33 : Mesures magnétiques du polymère $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$.

La Figure III. 34 représente la variation du signal de la réflectivité diffuse en fonction de la température pour deux cycles de chauffage et de refroidissement. Les températures de transition mesurées sur la branche montante sont respectivement 343 K et 341,5 K contre 308 K pour la branche descendante.

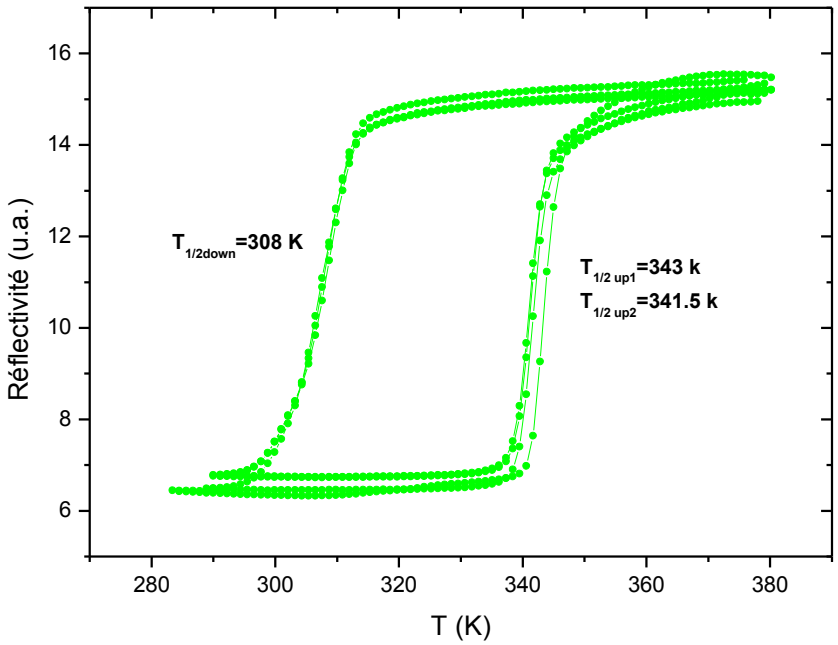


Figure III. 34 : Evolution du signal de réflectivité diffuse du polymère $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$ en fonction de la température obtenue à 530 ± 25 nm.

A ce jour, différents études par spéctroscopie Raman ont été effectuées sur les complexes de coordination issues de la famille des Fe(II) triazoles. Citons d'abord le travail de Smit et al. [91] sur les complexes $[Fe(NH_2trz)_3](ClO_4)_2$ (NH_2trz = 4-amino-1,2,4-triazole), $[Fe(Htrz)_3](ClO_4)_2$ (Htrz = 1-H-1,2,4-triazole), du complexe LS $[Fe(Htrz)_3](Cl)_2$, du complexe HS $[Fe(Htrz)_3](Cl)_2$ et des ligands NH_2trz et Htrz. En variant la température du complexe $[Fe(NH_2trz)_3](ClO_4)_2$ de 253 K à 138 K, l'intensité de la bande observée à 200 cm^{-1} pour le complexe dans l'état HS augmente progressivement pour atteindre sa valeur maximale lorsque le complexe est complètement LS. En outre, une nouvelle bande vers 244 cm^{-1} apparaît progressivement en passant de l'état HS vers l'état LS. Il en est de même pour le complexe $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2$. En normalisant l'aire du pic à 244 cm^{-1} par rapport à celle du pic à 464 cm^{-1}, les auteurs dans le cas du complexe $[Fe(NH_2trz)_3](ClO_4)_2$ ont suivi la transition HS→LS en fonction de la température et déterminé la température de transition.

En 2008, T. Forestier et al. [96] ont élaboré les premières nanoparticules de $[Fe(NH_2trz)_3](Br_2)$ en contrôlant la taille et la forme. Des mesures Raman ont été réalisées dans l'équipe du professeur Tanaka (Kyoto, Japan). Le pic caractéristique de la liaison *Fe-N* décrit par Smit a été retrouvé à 244 cm^{-1}. Le suivi de la variation de l'intensité du pic en fonction de la température a permis de confirmer l'existence du phénomène d'hystérésis pour les nanoparticules de 70 nn [96].

L'équipe de Bousseksou a également effectué différentes études sur le suivi de l'hystérésis par spectroscopie Raman [97-98] sur des films de multicouches de [Fe(pyrazine){$M(CN)_4$}] (avec M=Ni, Pd, Pt). L'irradiation par des pulses laser dans la boucle d'hystérésis a été aussi étudié [98-101].

III.7.2. Spectroscopie Raman : Principe et protocole

L'effet Raman résulte de l'interaction des photons d'une source de lumière monochromatique avec les molécules de l'échantillon. Approximativement 1 sur 10 000 photons seront diffusés élastiquement par les molécules (sans perte d'énergie) : c'est la diffusion Rayleigh. Occasionnellement 1 photon sera diffusé inélastiquement (1 sur 100 000 000) avec une légère perte en énergie (diffusion Raman) correspondant à une transition vibrationnelle. Comme il s'agit d'un processus intrinsèquement très faible, des sources de lumière intense telles que les lasers sont nécessaires. Pour que la diffusion Raman se produise, il faut que les vibrations moléculaires induisent un changement de la polarisabilité α de la molécule. L'examen des tables de caractères des groupes ponctuels de symétrie permet de prédire si une vibration sera active en Raman dans le cas des molécules simples.

Pour un cristal moléculaire formé de σ molécules identiques par maille, chaque molécule étant composée de N atomes. 3Nσ degrés de libertés sont attendus pour chaque maille dont 3 correspondent aux branches acoustiques liées aux déplacements en phase et de même amplitude de tous les atomes de la maille selon les trois directions de l'espace dans le repère cristallin (phonons acoustiques). Il existe des modes internes et des modes de vibration du réseau. Les modes internes correspondent aux vibrations des molécules (3N-6 vibrations par molécule), les vibrations de réseau aux translations (3σ-3 degrés de liberté) ainsi que les rotations/librations (3σ degrés de libertés) des molécules dans la maille. Au total, il existe (3N-6)σ branches optiques correspondant aux vibrations internes, 6σ-3 branches optiques correspondant aux vibrations du réseau et finalement 3 branches acoustiques [102].

Les expériences de diffusion Raman ont été réalisées dans le Groupe Spectroscopie Moléculaire à l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) de Bordeaux en collaboration avec Dr F. Guillaume. Nous avons utilisé un spectromètre Raman LabRam HR800 (Horiba Jobin-Yvon) couplé à un microscope confocal. La fréquence du laser utilisée est égale à 514 nm, son intensité est de 8 µW à la sortie de l'objectif du microscope, répartie sur une zone de 100 μm^2 à l'aide d'un dispositif Duo-Scan. Ce dispositif permet de balayer rapidement et uniformément le spot laser sur une surface (10x10 μm^2), afin d'éviter tout échauffement local de l'échantillon. La résolution spectrale utilisée est d'environ 3 cm^{-1} et l'acquisition a été réalisée avec un pas de 1,5 cm^{-1}. Le détecteur utilisé est un CCD avec un refroidissement sous air (ENDOR). Une platine Linkam permet de contrôler la température utilisée avec vide partiel de 10 torr. L'objectif du microscope olympus est de « x50 ». Dans ces conditions le temps d'acquisition d'un spectre Raman est d'environ 20 mn. Le dispositif utilisé est présenté sur la Figure III. 35.

Figure III. 35: Spectromètre LabRam HR800 (à gauche) et platine Linkam (à droite).

III.7.3. Suivi de la transition de spin par spectroscopie Raman : Résultats et interprétations

Dans cette section, nous présentons les spectres obtenus dans les conditions décrites précédemment. Pour cela nous avons suivi l'évolution des spectres en fonction de la température afin de détecter les éventuels changements accompagnant la transition de spin. Comme nous l'avons préalablement signalé, au cours de la transition de spin, le complexe $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2$ présente un changement marqué d'une couleur rose pour l'état LS à la couleur blanche pour l'état HS. Vu la complexité de la géométrie du complexe et la présence

de ligands triplement liés à chacun des atomes de Fe, l'attribution des pics par spectroscopie Raman sera délicate.

Les spectres Raman expérimentaux ont été enregistrés dans la zone spectrale de 100 - 1800 cm^{-1}. Les pics les plus intéressants correspondent aux modifications de la sphère de coordination du *[Fe-N_6]*. Il faut s'attendre à détecter ces variations surtout dans la zone des nombres d'onde inférieurs à 500 cm^{-1}, caractéristiques des modes externes mettant en jeu les élongations *Fe-N*. Les élongations *X-H* (X = N, C) sont attendues dans la zone supérieure à 2500 cm^{-1}, les modes d'élongation ainsi que les déformations des cycles entre 1100 et 1800 cm^{-1}. Pour CH_2, les vibrations angulaires sont aux alentours de 1000 - 1300 cm^{-1}.

Afin d'identifier des diverses raies du ligand triazole et du contre-anion $Ba(NO_3)_2$, nous avons tout d'abord mesuré les spectres Raman du contre-anion. Pour NO_3^- isolé (Figure III. 36), 3 vibrations actives en Raman sont obtenues, l'une vers 700 cm^{-1} correspondante aux déformations angulaires et les deux autres correspondent aux élongations N-O totalement symétriques vers 1050 cm^{-1}.

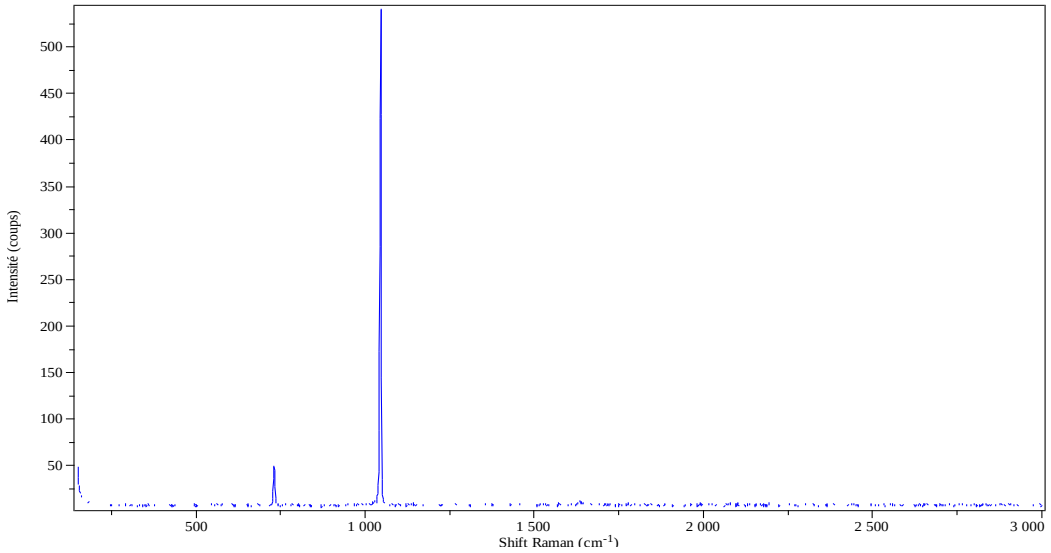


Figure III. 36 : Spectre Raman du $Ba(NO_3)_2$ à température ambiante.

Le spectre Raman du ligand triazole isolé est, quant à lui, beaucoup plus riche comme l'indique la Figure III. 37. Les attributions des pics sont données au tableau III. 35.

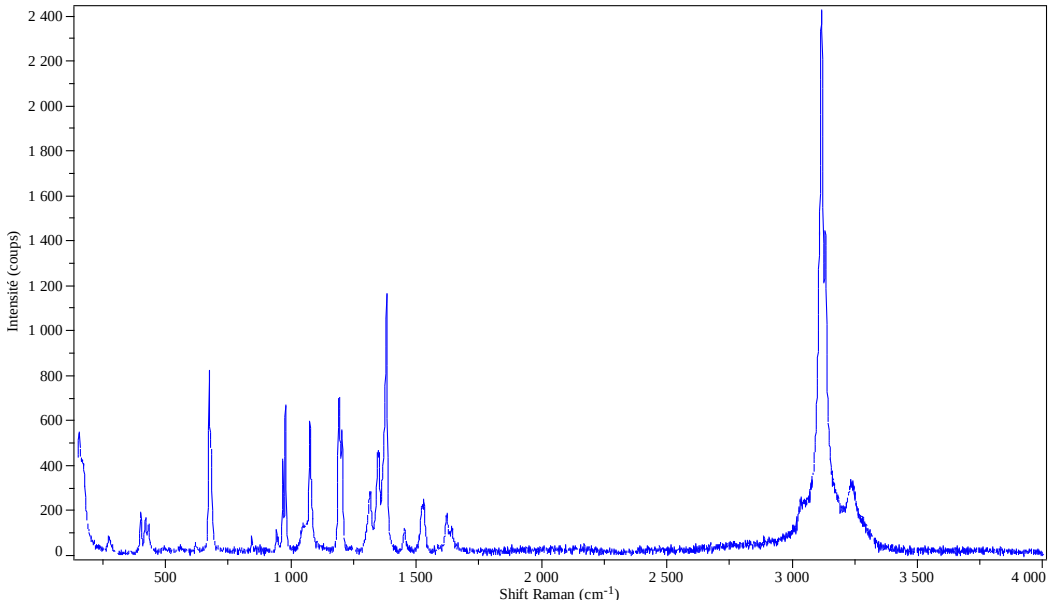


Figure III. 37 : Spectre Raman du triazole.

Modes de vibrations	***Attributions***
< 500 cm^{-1}	Modes externes
600 - 1500 cm^{-1}	Déformations angulaires : *NCN*, *CNN*, *CNC*, *HNC*, *HNH*.
> 1000 cm^{-1}	Elongations *C-C* et *C-N*, *C=N*.
≈ 1300 cm^{-1}	Respiration des cycles.
3150-3200 cm^{-1}	Elongations *C-H* et *N-H*.

Tableau III. 35 : Modes de vibration et attributions des pics pour le ligand triazole.

A température ambiante, le polymère est dans l'état LS (couleur rose). Après l'enregistrement du spectre à température ambiante, l'échantillon est chauffé avec des pas de température de quelques degrés (2 °C) et les spectres sont enregistrés. Une fois que le composé a totalement transité dans l'état HS (couleur blanche), il est refroidi dans les mêmes conditions. Les différences entre les spectres du triazole pur (Figure III. 37) et ceux du complexe (Figure III. 38), au-delà du décalage des fréquences associé à l'environnement chimique différent, sont particulièrement marquées pour les nombres d'onde inférieurs à 500 cm^{-1}. La région spectrale 100 - 500 cm^{-1} correspond aux élongations Fe-ligand, aux modes externes ainsi qu'aux torsions angulaires. Les modes externes sont observés dans la zone de fréquences inférieures à 300 cm^{-1} environ. Trois spectres correspondant aux états LS, HS et à

la température de transition $T_{1/2\uparrow}$ sont présentés à la Figure III. 38. Le spectre du LS montre deux raies vers 244 cm^{-1} d'intensités relativement élevées, ainsi qu'un pic vers 200 cm^{-1} également caractéristique du LS. A la température de transition, le doublet observé vers 244 cm^{-1} voit son intensité réduite de moitié. Cependant d'autres pics sont également influencés par le changement d'état de spin du Fe^{2+} : c'est le cas de la bande à 1380 cm^{-1} et des pics à 1480 et 1550 cm^{-1}.

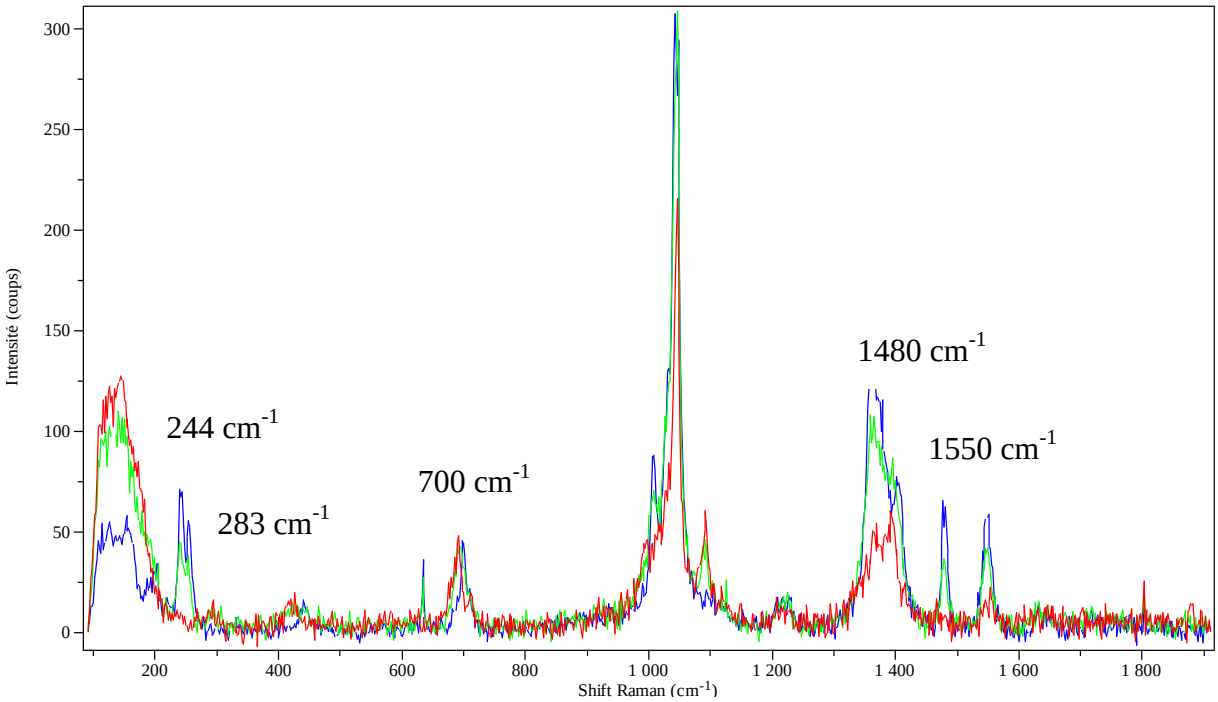


Figure III. 38 : Spectre Raman du polymère suivant trois températures différentes (bleu : LS à 300 K ; rouge : HS à 360 K ; vert à $T_{1/2}$).

Pour tracer l'hystérésis, nous avons choisi de suivre l'évolution de l'intensité Raman du doublet se trouvant vers 244 cm^{-1}, par rapport à celle de la raie Raman observée vers 700 cm^{-1} (déformation angulaire du NO_3^-) dont l'intensité est relativement peu sensible aux variations de température. La Figure III. 39 compare ces résultats avec les mesures magnétiques et la réflectivité pour la lumière blanche. Les valeurs sont normalisées entre 0 et 1 pour faciliter les comparaisons. L'hystérésis trouvée par spectroscopie Raman s'accorde bien avec celle obtenue par les autres techniques : la température de transition $T_{1/2\uparrow}$ est égale à 345 K et $T_{1/2\downarrow}$ à 310 K.

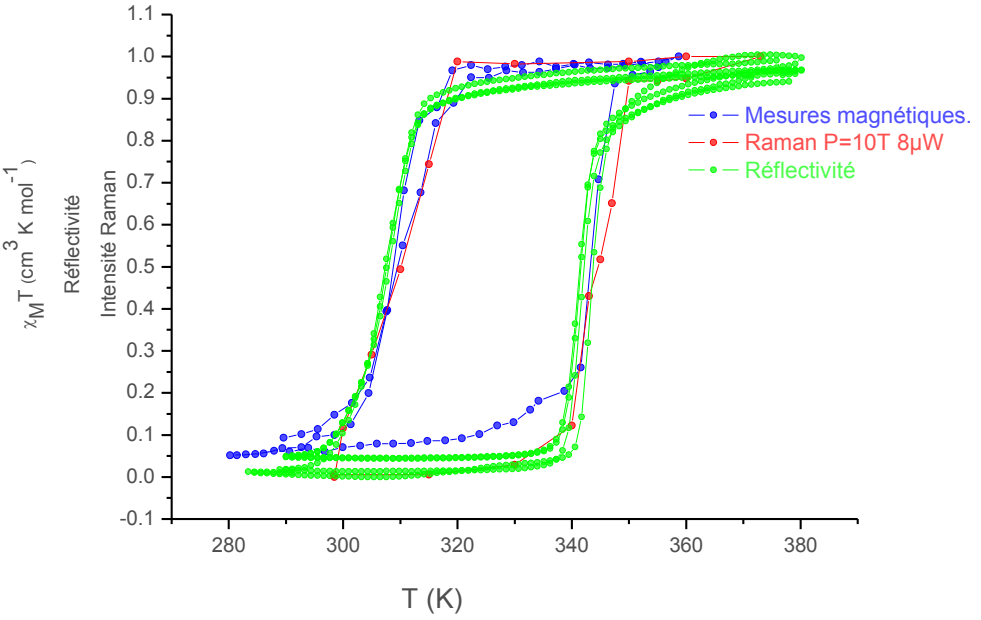


Figure III. 39 : Variation avec *T* de la susceptibilité magnétique, de la réflectivité et de l'intensité Raman du pic situé à 249 cm^{-1} (normalisé par rapport au pic à 700 cm^{-1}).

La détermination de l'hystérésis peut se faire par l'intermédiaire d'une autre bande caractéristique de l'état HS, située vers 1100 cm^{-1} (élongation *C-N* des cycles triazoles). Une comparaison entre les deux méthodes est donnée à la Figure III. 40, montrant ainsi la bonne reproductibilité des mesures.

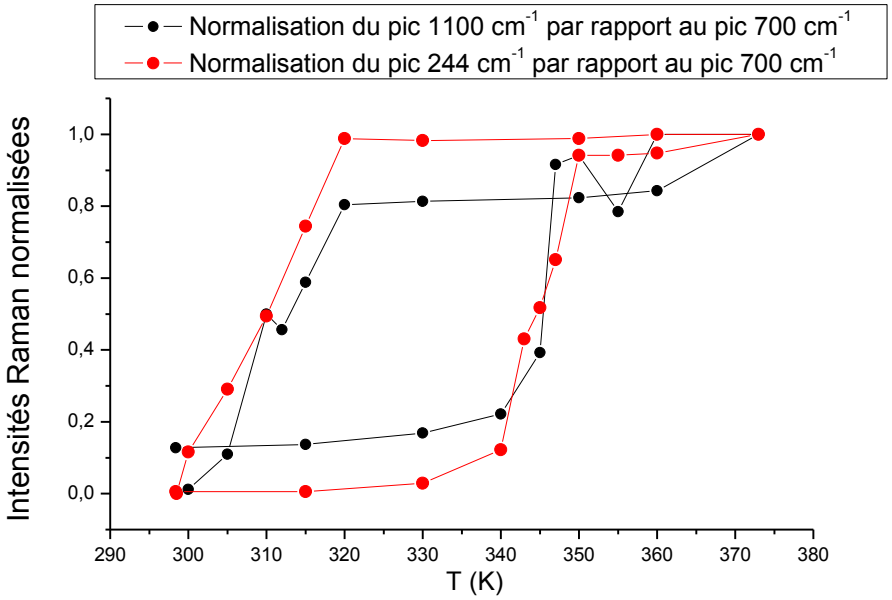


Figure III. 40 : Hystérésis obtenu par normalisation de pics Raman.

III.7.4. Conclusion

Cette section rapporte les résultats acquis par la spectroscopie Raman pour suivre l'évolution accompagnant le phénomène de transition de spin. Les spectres enregistrés en fonction de la température ont montré la corrélation entre les modifications spectrales et le changement d'état de spin. Différents pics ont permis de vérifier le changement d'état de spin du Fe^{2+}. L'une des signatures spectrales les plus caractéristiques de l'état LS est celle du doublet vers 244 cm^{-1}. En normalisant son intensité par rapport à celle de la raie à 700 cm^{-1}, d'intensité intégrée quasi indépendante de la température, l'hystérésis a pu être mesurée et comparée avec celle obtenue par mesure de la susceptibilité magnétique ou la réflectivité. Nous observons un excellent accord entre les trois types de mesures.

La spectroscopie Raman s'avère un bon outil de caractérisation des modifications structurales au sein du complexe étudié lorsqu'il transite d'un état de spin à l'autre. Une attribution plus précise des raies observées est cependant nécessaire pour interpréter les changements structuraux du polymère liés à la transition. Une telle attribution est possible grâce aux spectres simulés par des calculs ab-initio. Ce travail est une étape importante pour l'attribution précise des divers modes de vibrations mesurés par spectroscopie Raman. Cela permettera également d'accompagner les études de photoconversion dans l'hystérésis induite par un pulse laser (mesure en cours de réalisation en collaboration entre l'ISM et le CPMOH, dans le cadre de l'action COMET soutenue par le GIS « Advanced Material in Aquitaine »).

III.8. Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté des études théoriques et expérimentales sur des complexes à transition de spin. Nous retrouvons bien l'évolution des distances accompagnant cette transition. Les calculs DFT pour le complexe $[Fe(btz)_2(NCS)_2]$ et pour la famille $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$ sont tout à fait capables de reconstruire leurs spectres Raman et IR. L'avantage des calculs théoriques apparaît surtout dans les attributions des pics, compte-tenu du grand nombre de modes de vibrations (250 modes de vibrations). Les deux fonctionnelles utilisées, B3LYP et B3LYP*, donnent des fréquences en bon accord avec celles mesurées par Hoefer [86].

Bien que les calculs de fréquences de vibration s'avèrent relativement fiables, la variation d'entropie vibrationnelle accompagnant la transition de spin n'a été obtenue qu'avec une précision qualitative, en raison de la dépendance exponentielle de cette fonction avec les fréquences de vibration. Par suite, le calcul des fréquences de vibration implique des erreurs systématiques qui influent sur la détermination de ΔS^{DFT}. Le calcul de ΔH^{DFT} a montré une fois de plus que la fonctionnelle B3LYP décrit l'état HS comme état fondamental, interdisant la détermination de $T_{1/2}^{DFT}$. Pour les complexes de structure connue, la fonctionnelle B3LYP* trouve le bon état fondamental. Dans le cas du complexe $[Fe(PM\text{-}BIA)_2(NCS)_2]$, $T_{1/2}^{DFT}$ est de 110 K (170 K expérimentalement [70]). Pour le complexe $[Fe(PM\text{-}AZA)_2(NCS)_2]$ $T_{1/2}^{DFT}$ est égale à 60 K (184 K expérimentalement [70]). De manière phénoménologique, une constante additive dans la fonction ΔG^{DFT}, représentant les liaisons intermoléculaires absentes, améliore sensiblement l'ensemble de ces résultats.

Afin de prendre en compte les effets de « packing », les liaisons d'hydrogène, les liaisons intermoléculaires, nous avons eu recours à la dynamique moléculaire. La contribution à l'énergie de van der Waals (2,35 kJ/mol) corrobore l'approche phénoménologique précédente. Mais la variation d'enthalpie $\Delta H_{1/2}^{MD}$ trouvée fluctue entre 4 et 16 kJ/mol. $T_{1/2}^{MD}$ se situe autour de 110 K. Ces résultats préliminaires sont relativement décevants. A terme nous envisageons

de déterminer $T_{1/2}^{MD}$ au travers du calcul de la fonction ΔG^{MD} par intégration thermodynamique.

Outre les calculs théoriques, une étude expérimentale par spectroscopie Raman a été présentée dans cette partie. L'évolution de la transition par la normalisation de l'intensité du doublet trouvé à 244 cm^{-1}, caractéristique du LS, par rapport à celle de la raie à 700 cm^{-1} a été rapportée. L'hystérésis déduite est en parfait accord avec celle déterminée par des mesures de susceptibilité magnétique ou de réflectivité.

Références

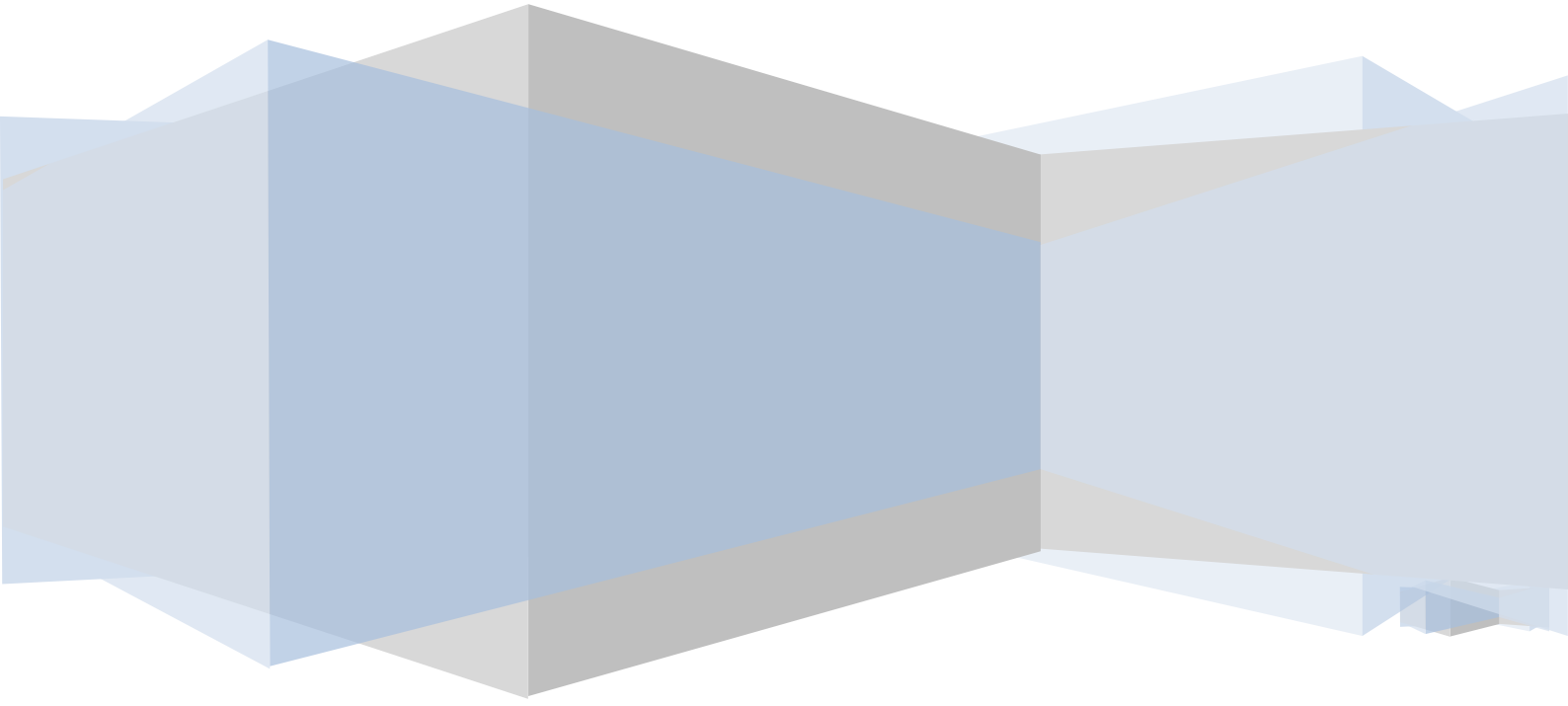
1. L. Cambi, L. Szegö, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **1931**, 64, 167.
2. P. Gütlich, H. A. Goodwin, Spin Crossover in Transition Metal Compounds, *Top. Curr. Chem.*, 234-235, Springer-Verlag, **2004**.
3. H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.*, 234, 23, **2004**.
4. Y. Garcia, P. Gütlich, Top. Curr. Chem., **2004**, 234, 49.
5. O. Kahn, *Molecular Magnetism*; Wiley - VCH, **1993**.
6. H. Grünsteudel, H. Paulsen, W. Meyer-Klauche, H. Winkler, A. X. Trautwein, H. F. Grünsteudel, A. Q. R. Baron, A. I. Chumakov, R. Rüffer, H. Toftlund, *Hyperfine Interact.*, **1998**, 113, 311.
7. A. Ozarowski, Y. Shumzong, B. R. McGravery, A. Mislankar, J. E. Drake, *Inorg. Chem.*, 1991, 30, 3167.
8. M. Bokor, T. Marek, K. Suvegh, K. Tompa, *J. Magn. Reson. Ser. A.*, **1996**, 122, 157.
9. M. Bokor, T. Marek, K. Suvegh, K. Tompa, A. Vertes, Z. Nemes Vetessy, K. Burger, M. Burger, *J. Radioan. Nucl. Che.*, **1996**, 211, 247.
10. T. Marek, M. Bokor, G. Lansada, L. Parkanyi, J. Buschmann, J. Phys. Chem. Solids, **2000**, 61, 621.
11. M. Bokor, T. Marek, K. Tompa, P. Gütlich, A. vertes, *Eur. Phys. J. D*, **1999**, 7, 567.
12. E. W. Müller, H. Spiering, P. Gütlich, *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, 93, 567.
13. J. Kröber, J. P. Audière, R. Claude, E. Codjovi, O. Kahn, J. G. Haasnoot, F. Grolière, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linares, F. Varret, A. Gonthier-Vassal, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1404.
14. E. König, K. Madeja, *Chem. Comm.*, **1967**, 3, 61.
15. P. Guionneau, C. Brigouleix, Y. Barrans, A. E. Goeta, J.F. Létard, J. A. K. Howard, J. Gaultier, D. Chasseau, *C. R. Acad. Sci. Paris Chimie*, **200**1, 4, 161.
16. M. Marchivie, P. Guionneau, J.F. Létard, D. Chasseau, *Acta Cryst.*, **2005**, B61, 25.
17. A. Hauser, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, *233*, 49.
18. L. F. Lindoy, S. E. Livingstone, *coord. Chem. Rev.*, **1967**, 2, 173.
19. C. P. Slichter, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 2142.
20. J. J. McGarvey, I. Lawthers, *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, **1982**, 906.
21. S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, *105*, 1.
22. S. Decurtins, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 2174.
23. J.F Létard, L. Capes, G. Chastanet, M. Moliner, S. Létard, J. A. Réal, O. Kahn, *Chem. Phys. Letters*, **1999**, 313, 115.
24. J. Zarembowitch, C. Roux, Brevet Français 9205928, 1992.
25. C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2273.

26. M. L. Boillot, A. Sour, P. Delhaès, C. Mingotaud, H. Soyer, *Coord. Chem. Rev*, **1999**, 47, 190.
27. N. Sasaki, T. Kambara, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **1982**, 1, 1035.
28. A. Bousseksou, N. Negre, M. Goiran, L. Salmon, J. P. Tuchagues, M. L. Boillot, K. Boukhedadden, F. Varret, *Eur. Phys. J. B.*, **2000**, 13, 451.
29. Y. Qi, E. W. Müller, H. Spiering, P. Gütlich, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, 101, 503.
30. J. Levay, A. G. W. Jansen, P. Wyder, *Phys. Rev. B*, **1991**, 43, 8196.
31. A. Bousseksou, K. Boukhaddaden, M. Goiran, C. Consejo, M. L. Boillot, J. P. Tuchagues, *Phys. Rev. B*, **2002**, 65, 172412.
32. J. Wajnflasz, R. Pick, *J. Phys. Status Solidi*, **1970**, 40,537.
33. K.F. Purcell, M. P. Edwards, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 2620.
34. L.Capes, J. F. Létard, O. Kahn, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 2246.
35. A. Bousseksou, J. J.McGarvey, F. Varret, J. A. Real, J. P. Tuchagues, A. C. Dennis, M. Boillot, *Chem. Pys. Lett.*, **2000**, 318, 409.
36. G. Molnár, V. Niel, A. Gaspar, J. A. Réal, A. Zwitck, A. Bousseksou, J. McGarvey, *J. Phys. Chem.*, **2002**, 106, 38.
37. G.Chen, G. Espinosa-Perez, A. Zentella-Dehesa, I. Silaghi-Dumitrescu, F. Lara-Ochoa, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 3440.
38. H. Paulsen, R. Benda, C. Herta, V. Schünemann, A.I. Chumakov, L. Duelund, H. Winkler, H. Toftlund, A.X. Trautwein, *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 86, 1351.
39. H. Paulsen, H. Winkler, A. X. Trautwein, H. Grunsteudel, V. Rusanov, H. Toftlund, *Phys. Rev. B*, **1999**, 59, 975.
40. H. Paulsen, L. Duelund, A. Zimmermann, F. Averseng, M. Gerdan, H. Winkler, H. Toftlund, A.X. Trautwein, *Monatshefte fuer Chemie*, **2003**, 134, 295.
41. G. Baranovic, D. Babic, *Spectrochimica ACTA*, Part A, **2004**, 60, 1013.
42. G. Braranovic, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 369, 668.
43. M. Reiher, O. Salomon, B.A. Hess, *Theor. Chem. Acc.*, **2001**, 107, 48.
44. O. Salomon, M. Reiher, B. A. Hess, *J. Chem. Phys.*, **2002**, 117, 4729.
45. M. Reiher, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 6928.
46. H. Paulsen, A. X. Trautwein, J. *Phys. Chem. Solids*, **2004**, 65, 793.
47. H. Paulsen, A. X. Trautwein, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 235, 197.
48. A. Fouqueau, S. Mer, M. E. Casida, L. M. Lawson Daku, A. Hauser, T. Mineva, F. Neese, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 120, 9473.
49. A. Fouqueau, M. E. Casida, L. M. Lawson Daku, A. Hauser, F. Neese, *J. Chem. Phys.*, **2005**, 122, 044110.
50. A. Fouqueau, thèse de doctorat, université de doctorat, université de Joseph Fourrier, 2005.
51. S. Zein, S. A. Borshch, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16197.
52. T. Guillon, L. Salmon, G. Molnár, S. Zein, S. Borshch, A. Bousseksou, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111.
53. A. Yu. Verat, N. Ould-Moussa, E. Jeanneau, B. Le Guennic, A. Bousseksou, S. A. Borshch, G. S. Matouzenko, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 10070.
54. Brehm, M. Reiher, S. Schneider, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 12024.
55. G. Brehm, M. Reiher, B. Le Guennic, M. Leibold, S. Schindler, F. W. Heinemann, S. Schneider, *J. Ram. Spect.*, **2006**, 37, 108.
56. V. Gnezdilov, P. Lemmens, P. Scheib, M. Ghosh, Y. G. Pashkevich, H. Paulsen, V. Schünemann, J. A. Walny, G. Agusti, J. A. Real, *Phys. Rev. B*, 79, 045122.
57. K. P. Jensen, J. Cirera, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 10033.
58. F. Suez-Panama-Bouto, thèse, université de Bordeaux I, 1991.

59. J. A. Real, B. Gallois, T. Granier, F. Suez-Panama, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 4972.
60. T. Granier, B. Gallois, J.A. Real, J. Gaultier, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 5305.
61. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria,M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, *Gaussian Inc., Wallingford, CT*, **2004.**
62. A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098.
63. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648.
64. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys Rev B*, **1988**, 37, 785.
65. V. K. Pálfi, T. Guillon, H. Paulsen, G. Molnár, A. Bousseksou, *C.R. Chimie*, **2005**, 8, 1317.
66. T.H. Dunning Jr., P.J. Hay, in: H.F. Shaefer III, (Ed.), *Modern Theoretical Chemistry*, **1976**, 3, 1.
67. P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 270.
68. J.-F. Létard, P. Guionneau, E. Codjovi, O. Lavastre, G. Bravis, D. Chasseau, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc*., **1997**, 119, 10861.
69. J.-F. Létard, S. Montant, P. Guionneau, P. Martin, A. Le Calvez, E. Freysz, D. Chasseau, R. Lapouyade, O. Kahn, *J. Chem. Soc. Chem. Comm*., **1997**, 745.
70. J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem*., **1998**, 37, 4432.
71. J.-F. Létard, H. Daubric, C. Cantin, J. Kliava, Y. A. Bouhedja, O. Nguyen, O. Kahn, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*., **1999**, 335, 1207.
72. J.-F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, J.A. Real, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 313, 115.
73. J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, *Top. Curr. Chem*., **2004**, 235, 21.
74. L. Capes, J.-F. Létard, O. Kahn, *Chem. Eur. J*., **2000**, 6, 2246.
75. G. Chastanet, thèse, *Université de Bordeaux I*, **2002**, Bordeaux, France.
76. M. Marchivie, P. Guionneau, J. A. K. Howard, G. Chastanet, J.-F. Létard, A. E. Goeta, D. Chasseau, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 194.
77. M. Marchivie, P. Guionneau, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Acta Crystal. B: Struct. Sci.*, **2003**, 59, 479.
78. L. Capes, Thèse de doctorat, *Université Bordeaux I*, **2000**.
79. N. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Part A, six Edition, John Wiley & Sons, **2009**.
80. V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gütlish, J. F. Létard, Y. Bouhedja, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 294, 545.

81. P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Letard, D. Chasseau, "Structural Aspects of Spin Crossover. Example of the $[Fe^{II}L_n(NCS)_2]$ Complexes", in *Top. Curr. Chem., Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*, **2004**, 234, 97.
82. A. Rotaru, F. Varret, E. Codjovi, K. Boukheddaden, J. Linares, A. Stancu, P. Guionneau, J.-F. Létard, *J. Appl. Phys.*, **2009**, 106, 053515.
83. C.J. O'Connor, *Molecular Magnetism: from molecular assemblies to the devices*, **1996**, Kluwer academic publishers, E. Coronado et coll. (eds), Netherlands, 521.
84. P. Guionneau, J.-F. Létard, D.S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A.E. Goeta, J.A.K. Howard, O. Kahn, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 985.
85. P. Guionneau, C. Brigouleix, Y. Barrans, A.E. Goeta, J.-F. Létard, J.A.K. Howard, J. Gaultier, D. Chasseau, *C.R. Acad. Sci. Paris Chimie*, **2001**, 4, 161.
86. A. Hoefer, Thèse, Université de Mayence, **2000.**
87. S. Marcén Murillo, Thèse de doctorat, *Université à Bordeaux I*, **2003.**
88. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Company, 101-102, **1950**.
89. P.A. Cazade, Thèse, Université de Pau et des Pays de l'Adour, **2008**.
90. W. Smith, T. R. Forester, I. T. Todorov, *The DL_POLY_2.20*, User Manual, Daresbury Laboratory, CCLRC, Daresbury, Warrington, U.K., **2009**.
91. E. Smit, B. Manoun, D. de Waal, *J. Raman Spectroscopie*, **2001**, 32, 339.
92. A. Michalowicz, J. Moscovia, O. Kahn, *J. Phys.IV France 7*, **1997**, 633.
93. O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater*, **1992**, 11, 718.
94. G. Gallé, D. Deldicque, J. Degert, T. Forestier, J.-F. Létard, E. Freysz, under press.
95. G. Gallé, D. Deldicque, J. Degert, T. Forestier, E. Freysz, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96, 041907.
96. T. Forestier, S. Mornet, N. Daro, T. Nishihara, S-i Mouri, O. Fouché, E. Freysz, J.F. Létard, *Chem. Commun*, **2008**, 4327.
97. S. Cobo, G. Molnár, A. Bousseksou, Angew. Chem. Int. Ed., **2006**, 45, 5786.
98. J. Larionova, L. Salmon, Y. Guari, A. Tokarev, K. Molvinger, G. Molnár, A. Bousseksou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 8236.
99. S. Bonhommeau, G. Molnár, A. Galet, A. Zwick, J.-A. Real, J. J. McGarvey, A. Bousseksou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 4069.
100. H. Watanabe, H. Hirori, G. molnár, A. Bousseksou, K. Tanaka, *Physical Review B*, **2009**, 79, 180405.
101. N. Ould Moussa, D. Ostrovskii, V. M. Garcia, G. Molnár, K. Tanaka, A. B. Gaspar, J. A. Real, A. Bousseksou, *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, 477, 156.
102. F. Guillaume, M. Couzi, Diffusion inélastique des neutrons, *Spectroscopie optique : les vibrations et les phonons*, Edition de Physique, in press.

CONCLUSION GENERALE



Ce travail de thèse a été consacré à l'étude du magnétisme moléculaire et au phénomène de transition de spin. L'objectif était d'évaluer, avec l'aide de la DFT et de la dynamique moléculaire, les propriétés magnétiques et spectroscopiques de commutation de complexes moléculaires contenant la plupart du temps des ions Fe^{2+}, en vue de l'établissement d'un modèle prédictif.

Ce manuscrit comprend trois parties. La première section a été consacrée à la présentation de la chimie théorique, en détaillant notamment les concepts et théorèmes sur la base des méthodes *ab initio*, DFT et de la dynamique moléculaire. Les différentes fonctionnelles, bases et méthodes de calculs ont été discutées.

Le magnétisme moléculaire été examiné au travers du calcul de la constante de couplage J et discuté dans la partie II. Dans cette dernière, nous avons étudié en détail deux analogues du bleu de Prusse, $KV[Cr(CN)_6]$ et $KNi[Cr(CN)_6]$. A notre connaissance, il s'agit d'une première, utilisant deux approches complémentaires, l'une moléculaire avec l'étude d'un fragment, la seconde « tout solide » dans laquelle le cristal est traité dans son ensemble. Nous avons ainsi réussi à évaluer J par ces deux moyens. Les différences entre les deux types de calcul sont dues en grande partie aux types de fonctions d'onde utilisés : elles sont gaussiennes dans le premier cas, sphériques dans le second. Les liaisons chimiques ont été analysées à partir du critère de liaisons chimiques (ECOV). L'isomérisme de $KV[Cr(CN)_6]$ a été interprété. En termes de perspectives, d'autres analogues de bleu de Prusse devront être étudiés, afin d'en extraire les règles régissant la nature du couplage magnétique. Outre les deux analogues du bleu de Prusse, cette partie traite aussi lex complexe $[Fe(pz)_2]_x$ pour lequel une première étude « tout solide » a été réalisée. Des modifications de la structure tétraédrique en une structure plan carré conduisant potentiellement à un phénomène de transition de spin de l'ion Fer(II) sont en cours.

Dans un troisième temps, nous avons mené une étude théorique et expérimentale sur un ensemble de complexes à transition de spin (TS). Après une présentation du phénomène de transition de spin, un état de l'art sur les études théoriques consacrées aux complexes à TS, nous avons détaillé l'ensemble des difficultés rapportés dans la littérature pour déterminer la température de transition $T_{1/2}$ [1-2]. Le point de départ de notre étude a concerné le complexe $[Fe(btz)_2(NCS)_2]$, avant de passer à la famille $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$. Les changements structuraux accompagnant la TS sont décrits de façon satisfaisante. La DFT est tout à fait

capable de retrouver les spectres expérimentaux Raman et IR, pour le complexe $[Fe(btz)_2(NCS)_2]$, comme pour la famille $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$, avec un avantage : celui de l'assignation dans le cas de grands nombre de modes. Les deux fonctionnelles utilisées B3LYP et B3LYP* donnent des fréquences en bon accord avec les spectres expérimentalement décrits par Hoefer [3]. $T_{1/2}$ détaillée ensuite n'est correctement obtenue qu'avec la fonctionnelle B3LYP* pour les complexes à la structure connue. La fonctionnelle B3LYP conduit, quand à elle, à un état fondamental HS et à une $T_{1/2}$ négative. Des essais d'évaluation de la fonction enthalpie libre ΔG^{DFT} avec une constante additive propre à chaque complexe et qui prend en compte les interactions intermoléculaires permettent d'atteindre une valeur correcte de $T_{1/2}$. Afin d'étendre les résultats au cristal tout entier, nous avons eu recours à la dynamique moléculaire. Les résultats préliminaires obtenus sont encourageants. Enfin dans un dernier chapitre nous avons rapporté un volet expérimental avec l'utilisation de la spectroscopie Raman pour suivre l'hystérésis de la transition, grâce à une normalisation d'un pic caractéristique dans l'état LS.

En termes de perspectives, d'autres fonctionnelles (TPSSh, TPSS et M06L) [4] sont à tester. Il serait aussi intéressant d'étudier théoriquement la relation entre la déformation de l'octaèdre et la température de transition photo-induite par laser *T(LIESST)* [5-7]. En ce qui concerne l'approche en dynamique moléculaire, des simulations ont débuté, afin d'améliorer nos résultats. Enfin, l'étude de l'action d'un pulse laser sur le phénomène de photo-conversion entre états LS et HS est en cours.

En résumé, nous avons cherché au cours de ce travail à mieux connaître le magnétisme moléculaire et les mécanismes associés aux changements d'état de spin dans les matériaux moléculaires. Même si aujourd'hui, la théorie ne permet pas encore de connaître avec précision la $T_{1/2}$ d'une molécule, elle permet cependant de reconstruire un spectre IR et Raman, grâce à une assignation des modes. Les méthodes DFT, complétées par la dynamique moléculaire, constituent de bons outils prédictifs pour le chimiste. Si la tâche semble ardue, le jeu en vaut manifestement la chandelle et nous espérons que ce travail y aura pour une part aussi minime soit-elle, quelque peu contribué.

Références

1. M. Reiher, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 6928.
2. H. Paulsen, A. X. Trautwein, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 235, 197.
3. A. Hoefer, Thèse, Université de Mayence, **2000.**
4. K. P. Jensen, J. Cirera, *J. Phys. Chem. A,* **2009**, 113, 10033.
5. P. Guionneau, C. Brigouleix, Y. Barrans, A. E. Goeta, J. F. Létard, J. A. K. Howard, J. Gaultier, D. Chasseau, *R. Acad. Sci. Paris, Chimie / Chemistry 4*, **2001**, 161.
6. P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2546.
7. M. Marchivie, P. Guionneau, J.- F. Létard, D. Chasseau, *Acta Cryst*., **2005**, B61, 25.