



# THÈSE

**En vue de l'obtention du  
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE  
Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier**

---

**Présentée et soutenue par  
Mohammed-Amine BOUAMMALI**

**Le 01 juillet 2021**

**Etude théorique de l'interaction de Dzyaloshinski Moriya**

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Physico-Chimie Théorique**

Unité de recherche :

**LCPQ-IRSAMC - Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques**

Thèse dirigée par  
**Nicolas SUAUD et Nathalie GUIHERY**

Jury

**Mme Valérie VALLET**, Rapporteur

**M. Eliseo RUIZ**, Rapporteur

**M. Pierre PUJOL**, Examinateur

**Mme Laura MESSIO**, Examinatrice

**M. Nicolas SUAUD**, Directeur de thèse

**Mme Nathalie GUIHERY**, Co-directrice de thèse

**M. Talal MALLAH**, Invité

**M. Rémi MAURICE**, Invité

## ***Remerciements***

Il m'est dur de montrer toute ma gratitude à mes directeurs de thèse, Nicolas SUAUD et Nathalie GUIHERY, pour tous leurs efforts, leur aide et leur soutien sans lesquels cette thèse n'aurait pas vu le jour. Je remercie Nicolas SUAUD pour sa disponibilité permanente, sa gentillesse, sa préoccupation et le partage de son savoir-faire des différents programmes de chimie quantique. Quant à Nathalie GUIHERY, merci pour tes nombreux encouragements et ton éclairage scientifique tout le long de mon parcours.

Je tiens à remercier les membres de jury qui m'ont fait l'honneur d'évaluer ce travail, et spécialement les rapporteurs pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture de ce manuscrit et pour leurs remarques qui m'ont permis d'améliorer ce manuscrit.

Je remercie également Cyril MARTINS pour les discussions scientifiques partagées pendant les déjeuners, pour son aide conséquente en ce qui concerne la DFT périodique, ainsi que pour ses idées pédagogiques qui m'ont permis d'améliorer le contenu de mes cours.

Merci à Rémi MAURICE d'avoir accepté de m'encadrer durant mon stage à Nantes pendant lequel il m'a donné une vision plus pragmatique et efficace de la vie d'un chercheur.

Grand merci à Hélène BOLVIN pour ses encouragements et son aide sur diverses questions scientifiques, à Jean-Paul MALRIEU, Arjan BERGER, Martial BOGGIO-PASQUA et Trond SAUE pour les divers cours qu'ils ont organisés. Aux doctorants du LCPQ pour leurs fameuses pauses café et sorties du week-end.

Finalement, merci à la France pour le financement de cette thèse.

Je n'aurais jamais eu la chance de mener mes études à ce point et de vivre de telles expériences sans le soutien de mes parents que je remercie du fond de mon cœur.

## Résumé

Cette thèse a pour objectif d'étudier l'origine physique du vecteur de Dzyaloshinskii-Moriya connu aussi sous le nom de couplage anisotrope antisymétrique. Cette interaction est souvent invoquée pour expliquer des phénomènes intéressants comme la formation de skyrmions ou encore le couplage magnéto-électrique rencontré dans les matériaux multiferroïques. Notons que les résultats d'un travail sur le Zero-Field Splitting dans des complexes de Fe(II) et dans un complexe de Ni(II) sont aussi reportés dans le manuscrit.

Jusqu'à présent, la plupart des études théoriques menées sur le sujet étaient essentiellement phénoménologiques, notamment les travaux de Dzyaloshinskii en 1958 suivis de ceux de Moriya en 1964 qui se sont intéressés à l'importance de la symétrie des matériaux et qui ont relié cette interaction au couplage spin-orbite. Les méthodes de chimie théorique permettent d'accéder à une compréhension plus profonde du phénomène et à une détermination quantitative de cette interaction. Conjuguées à la théorie des hamiltoniens effectifs, elles permettent aussi de valider/invalider les modèles utilisés par les expérimentateurs et les physiciens théoriciens.

Après une introduction qui explique les motivations de notre travail, cette thèse présente les méthodes et les programmes utilisés, puis les systèmes auxquels nous nous sommes intéressés, les résultats obtenus et leurs discussions et enfin nos perspectives.

Afin de soutenir notre thèse sur l'origine de l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya, plusieurs étapes ont été nécessaires. La première consiste à construire des molécules modèles dont la structure électronique se prête à des calculs en temps limité, simples géométriquement et dont les déformations permettent de mettre en évidence les paramètres structuraux qui gouvernent l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya. Ainsi, avons-nous choisi des complexes basés sur deux Cu(II) entourés de ligands monoatomiques, soit des complexes à un seul électron célibataire par centre magnétique.

La deuxième étape est consacrée à la dérivation analytique de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya à partir des fonctions d'onde des états énergétiquement les plus bas et du couplage spin-orbite. Ce travail nous a permis d'identifier les conditions (géométrie et nature des ligands) permettant de produire une interaction particulièrement élevée et de contrôler l'orientation et l'amplitude du vecteur de Dzyaloshinskii-Moriya. Les situations complexes dans lesquelles l'état fondamental est quasi-dégénéré, induisant un couplage spin-orbite du premier ordre, conduisent à des valeurs "géantes" de l'interaction. Elles ont fait l'objet d'une étude détaillée dans laquelle nous montrons les limites du modèle usuel et proposons un modèle alternatif plus approprié.

La troisième et dernière étape consiste à vérifier la validité des dérivations à partir des résultats de calculs *ab initio* corrélés et incluant les effets relativistes, en l'occurrence le couplage spin-orbite. Ces calculs ont tout d'abord été réalisés sur des molécules modèles puis appliqués à une molécule réelle, la seule à notre connaissance pour laquelle une valeur expérimentale de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya a été extraite. Notons qu'un travail méthodologique dont nous rendons compte dans le manuscrit a été nécessaire pour mener à bien ce travail. Nous montrons en particulier l'importance de la prise en considération des effets de la corrélation sur les fonctions d'onde. Nous proposons aussi une comparaison des possibilités et avantages offerts par les chaînes de programme Orca et Molcas.

Nous souhaitons insister sur un résultat particulièrement important pour guider les expérimentateurs vers la synthèse de systèmes présentant une forte interaction de Dzyaloshinskii-Moriya. Nous avons en effet relié son intensité aux coefficients des orbitales moléculaires sur les

orbitales d des centres métalliques et donc au champ de ligand et ainsi à la structure du complexe et à la nature des ligands.

## *Liste des acronymes*

**DM:** Dzyaloshinskii-Moriya

**SOC:** Couplage spin orbit (spin orbit coupling)

**SO:** Spin-orbit

**LMCT:** Ligand to metal charge transfert

**MLCT:** Metal to ligand charge transfert

**ZFS:** Zero field splitting

**OA:** Orbitales atomiques

**OM:** Orbitales moléculaires

**SCF:** Self consistent field

**DFT:** Density functional theory

**LDA:** Local density approximation

**LSDA:** Local spin density approximation

**HF:** Hartree Fock

**CASSCF:** Complete active space self consistent field

**CAS:** Complete active space

**FCI:** Full configurations interaction

**SD:** Simple et double

**IC:** interactions de configuration

**ICSD:** interaction de configurations simple et double (excitations SD)

**NEVPT2:** N-electron valence state perturbation theory

**RASSI-SO:** Restricted Active space state interaction – spin orbit

**TIP:** Total ion pseudopotential

**PAW:** Projector augmented wave

**DOS:** Density of states

## Liste des figures

<b>Figure I.1 :</b> Représentation des différents comportements ferroïques classés par H. Schmid et courbes d'hystérèse associées. H et E sont respectivement les champs magnétique et électrique, et $\sigma_{ij}$ représente une contrainte mécanique. $\vec{P}$ , $\vec{M}$ , $\vec{T}$ et $\vec{\epsilon}_{ij}$ représentent respectivement la polarisation, l'aimantation, la torroïdisation et la déformation.	2
<b>Figure I.2 :</b> Schéma du dispositif expérimental et résultat sur l'écran de l'expérience de Stern et Gerlach. <sup>[15]</sup>	5
<b>Figure I.3 :</b> Représentation des différents ordres magnétiques	7
<b>Figure I.4 :</b> Représentation des domaines magnétiques.	7
<b>Figure I.5 :</b> Représentation de quelques mécanismes d'échange magnétique dans le cas de deux électrons dans deux orbitales. (a) échange direct, (b) échange cinétique, et (c) super échange. En traits noir les orbitales magnétique des ions magnétiques, en trait orange les orbitales du ligand pontant. MLCT (metal to ligand charge transfert) et LMCT (Ligand to metal charge transfert) font référence aux transferts de charge entre les métaux et le ligand.	9
<b>Figure I.6 :</b> Schéma d'une courbe d'hystérèse de l'aimantation par rapport à un champ magnétique.	9
<b>Figure I.7 :</b> Schémas d'évolution de l'aimantation dans un matériau ferromagnétique par rapport à l'amplitude du champ magnétique appliquée. <sup>[17]</sup>	10
<b>Figure I.8 :</b> Représentation de la Molécule Mn <sub>12</sub> Ac avec en vert les ions magnétiques centraux couplés antiferromagnétiquement aux ions magnétiques extérieurs représentés en orange. Le spin total (S) résultant est égal à 10, ce qui conduit à 21 composantes Ms.	11
<b>Figure I.9 :</b> Représentation des composantes Ms d'un état de spin S=10 en montrant le rôle de chaque paramètre ZFS.	12
<b>Figure I.10 :</b> Diagramme énergétique de la molécule de dihydrogène.	21
<b>Figure I.11 :</b> Représentation de la distribution obitalaire dans le cas de calcule CASSCF.	22
<b>Figure I.12 :</b> Classification des excitations et nom des méthodes associées aux différents espaces d'IC incluant ces excitations.	24
<b>Figure II.2.1 :</b> Représentation de la surface $\Delta/\xi$ en fonction de $\alpha$ et $\alpha'$ (à gauche) et un zoom sur une zone physiquement sensée (à droite). Les symboles et traits de couleur correspondent aux valeurs obtenues selon différentes déformations des complexes modèles, les flèches pointant dans la direction de déformations de plus en plus importantes par rapport à la structure de symétrie maximale.	36
<b>Figure II.2.2 :</b> Représentation des dimères [Cu <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> ] <sup>3-</sup> (a) et [Cu <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> ] <sup>-</sup> (b), les ions chlore sont en vert et les ions cuivre en orange.	38
<b>Figure II.2.3 :</b> Vue du complexe déformé et de l'angle de déformation $\theta_y$ permettant de créer un vecteur DM selon y (à gauche). Une OM magnétique du triplet résultant du mélange entre les OA $d_{x^2-y^2}$ et $d_{xz}$ pour un angle $\theta_y=160^\circ$ . La direction du vecteur DM calculé est symbolisée par la flèche rouge.	40

<b>Figure II.2.4 :</b> Représentation des déformations appliquées au complexe modèle (modification des angles $\theta_y$ et $\theta_z$ ) créant des composantes $d_y$ et $d_z$ du DM et une des OM du triplet résultant du mélange des orbitales pour $\theta_y=170^\circ$ et $\theta_z=160^\circ$ . Le vecteur DM est représenté par une flèche rouge.	43
<b>Figure II.3.1 :</b> Représentation du complexe étudié selon trois directions perpendiculaires. En bleu foncé les atomes de cuivre, en rouge ceux d'oxygène, en bleu ciel les atomes d'azote et en noir les atomes de carbone ( ni les atomes d'hydrogène ni les contre-ions $\text{ClO}_4^-$ ne sont représentés).	72
<b>Figure II.3.2 :</b> Schémas de la molécule de trimère triangulaire de cuivres et ses paramètres correspondants.	78
<b>Figure II.3.3 :</b> Représentation des vecteurs DM issus pour un calcul de dimère (vert) et de trimère (marron), les ligands externes sont réduit en $\text{NH}_3$ pour la clarté de la figure.	81
<b>Figure II.3.4 :</b> Représentation de structure du trimère de Cu(II) optimisée sans contrainte de symétrie. En bleu foncé les atomes de cuivre, en rouge ceux d'oxygène, en bleu ciel les atomes d'azote et en noir les atomes de carbone. Les H n'ont pas été représentés.	82
<b>Figure II.3.5 :</b> Vues selon trois axes différents de la structure du complexe trinucléaire modèle dans lequel les ligands externes ont été remplacés par des molécules d'ammoniac. En bleu foncé les atomes de cuivre, en rouge ceux d'oxygène, en bleu ciel les atomes d'azote et en noir les atomes de carbone. Les atomes d'hydrogène ne sont représentés.	86
<b>Figure II.4.1 :</b> (a), (b) Représentation de la maille cristalline du complexe $\text{CuCl}_2$ anhydre dans l'espace. (c) Ordre magnétique spiral dans le composé $\text{CuCl}_2^{[5]}$	89
<b>Figure II.4.2 :</b> Polarisation en fonction du champ magnétique à 5K d'après [89].	89
<b>Figure II.4.3 :</b> Représentation du fragment $\text{Cu}_2\text{Cl}_{10}$ immergé dans son bain.	90
<b>Figure II.4.4 :</b> Valeurs de D ( $\text{cm}^{-1}$ ) selon la base cc-pVQZ en Orca.	91
<b>Figure II.4.5 :</b> Valeurs de D ( $\text{cm}^{-1}$ ) en fonction de la taille du bain (a) et en fonction de la valeur des charges des cuivres et des chlores dans le bain (b).	93
<b>Figure II.4.6 :</b> Densité d'états (DOS) de $\text{CuCl}_2$ dans un état ferromagnétique, en bleu la densité d'états de spin alpha, en noire la densité d'états de spin beta.	95
<b>Figure II.4.7 :</b> Variation des composantes du vecteur de Dzyaloshinskii-Moriya inverse $\vec{e}_{ab} \times \vec{d}_{ab}$ : en bleu selon la direction x, en orange selon la direction y et en gris selon la direction z, en jaune la norme.	96
<b>Figure II.4.8 :</b> Représentation de l'évolution du vecteur DM dans les fragments $\text{CuCl}_2$ étudié en partant d'une déformation 0.15A, 0.1A à 0.06A de gauche vers la droite.	97
<b>Figure III.1 :</b> Structure modèle utilisée dans les calculs de calculs CASSCF et NEVPT2	99

## Liste des tableaux

<b>Tableau II.2.1 :</b> Hamiltonien modèle décomposé dans la base de l'état singulet et des trois composantes Ms de l'état triplet.	37
<b>Tableau II.2.2 :</b> Valeur du couplage SO du singulet et du triplet dans le cas d'OM issues du mélange de deux OA cartésiennes d.	37
<b>Tableau II.2.3 :</b> Résultats obtenu sur des molécules présentant des angles $\theta_y$ allant de 150° à 180° par pas de 10° pour des distances Cu-Cl de 2.0 Å et 2.2 Å.	42
<b>Tableau II.2.4 :</b> Valeur en cm <sup>-1</sup> des composantes de l'interaction DM extraites soit du terme extra-diagonal de la matrice SO-RASSI, soit de la formule que nous avons proposée. Les coefficients sont ceux des fonctions d'onde calculés <i>ab initio</i> .	45
<b>Tableau II.3.1 :</b> Matrice représentative du hamiltonien modèle adapté au trimère présentant un axe C <sub>3</sub> dans la base des déterminants écrits dans la base des orbitales magnétiques localisées.	75
<b>Tableau II.3.2 :</b> Matrice représentative du hamiltonien modèle adapté au trimère présentant un axe C <sub>3</sub> dans la base des états quartet et doublets.	76
<b>Tableau II.3.3 :</b> Valeurs de J et dz obtenues au niveau CASSCF dans le cas du trimère de symétrie C <sub>3</sub> .	77
<b>Tableau II.3.4 :</b> Hamiltonien modèle étendu appliqué à une base d'un quartet de deux doublets spin free (avec $\vec{e}_z = (0,0,1)$ et $\vec{e}_{xy} = (i, -1, 0)$ ).	80
<b>Tableau II.3.5 :</b> Matrice représentative du hamiltonien modèle dans la base des composantes Ms des états propres de spin pour le cas du trimère optimisé de symétrie C <sub>2</sub> .	84
<b>Tableau II.3.6 :</b> Résultats en cm <sup>-1</sup> des calculs NEVPT2 sur le trimère de cuivre de symétrie C <sub>3</sub> .	86
<b>Tableau II.3.7 :</b> Valeur de J et d obtenues à partir de calculs sur le complexe modèle contenant 3 Cu(II) pour des bases d'OA de type DK-cc-VTZP.	87
<b>Tableau II.3.8 :</b> Valeur en cm <sup>-1</sup> de J et d obtenues à partir de calculs sur le complexe modèle contenant 2 Cu(II) pour des bases d'OA de type DK-cc-VTZP.	87
<b>Tableau II.3.9 :</b> Résultats des calculs pour différentes tailles de CAS pour des bases ANO-RCC-VTZP obtenues avec la chaîne Molcas deux types de complexes modèles, PP symbolisant le pseudo-potentiel remplaçant le Zn(II) et les deux ammoniacs auxquelles il est lié.	88
<b>Tableau II.4.1 :</b> Composition des bains étudiés.	93
<b>Tableau II.4.2 :</b> Représentation des six modes optiques de CuCl <sub>2</sub> .	96

## ***Table des matières***

Remerciements .....	I
Résumé .....	II
Listes des acronymes.....	IV
Liste des figures.....	V
Liste des tableaux.....	VII
<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>Partie 1 : Théorie du magnétisme et méthodes de chimie quantique pour sa description.....</b>	<b>5</b>
I.1. Origine du magnétisme atomique .....	5
I.2. Hamiltonien modèle de Heisenberg .....	8
I.3. Molécule aimant et anisotropie magnétique .....	10
I.4. Hamiltonien multi-spin .....	12
I.5. Hamiltonien de spin géant (giant spin Model) .....	13
I.6. Quelques méthodes de chimie quantiques.....	15
I.6.1. Introduction au hamiltonien électronique exact .....	15
I.6.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité .....	16
I.6.3. Calcul de phonon.....	18
I.6.4. Approches basées sur la fonction d'onde .....	19
I.6.4.a) Hartree-Fock .....	19
I.6.4.b) Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF) .....	21
I.6.4.c) Méthodes Post-CASSCF.....	24
I.6.4.d) Prise en considération des effets relativistes .....	26
I.7. Méthodes d'extraction d'interactions effectives .....	27
I.7.1. Théorie des hamiltoniens effectifs .....	27

I.7.2. Théorie des hamiltoniens intermédiaire .....	29
<b>Partie II : Etude de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya.....</b>	<b>33</b>
II.1. Etude de systèmes de 2 spins S=1/2 : complexes binucléaires modèles de Cu(II)..	33
II.1.1.Origine de DM .....	33
II.1.2. Détail des calculs effectué.....	39
II.1.3. Etude du complexe $[Cu_2Cl_7]^{3-}$ .....	40
II.1.3.a) Comment générer un vecteur DM orienté selon y ? .....	40
II.1.3.b) Comment générer un vecteur DM orienté dans le plan yOz ? .....	43
II.2. Effet du premier ordre sur le DM .....	45
II.3. Etude de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya dans un trimère de Cu(II) triangulaire.....	68
II.3.1. Cas de la structure de symétrie $D_3$ .....	70
A- Calculs sur le trimère complet .....	70
B- Calculs sur un dimère .....	77
II.3.2. Cas d'un complexe de symétrie $C_2$ .....	78
II.3.3. Au-delà du CASSCF .....	82
II.4. « Dzyaloshinskii-Moriya inverse » dans le chlorure de cuivre anhydre ( $CuCl_2$ ) ....	85
II.4.1. Propriétés du chlorure de cuivre anhydre $CuCl_2$ .....	85
II.4.2. Extraction des paramètres d'anisotropie magnétique sur un fragment immergé.....	87
II.4.2.a) Espace actif.....	87
II.4.2.b) Choix des bases atomiques .....	88
II.4.2.c) Pseudo-potentiels (TIP) utilisés pour le bain.....	89
II.4.2.d) Taille du bain et valeurs des charges .....	89
II.4.2.e) Effet de la corrélation dynamique.....	90
II.4.3. Calcul de la géométrie d'équilibre et du spectre de phonons en DFT périodique .....	90

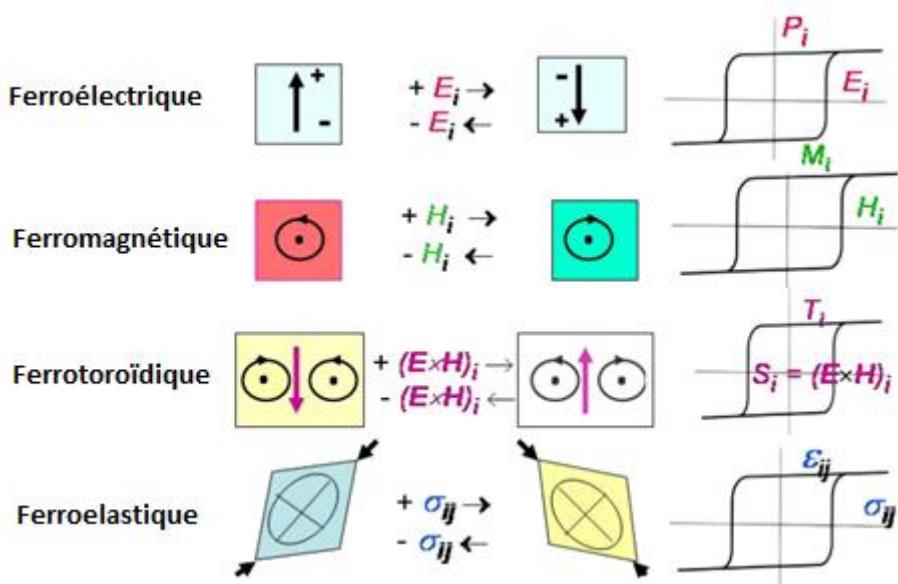
II.4.4. Extraction de l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya inverse sur un fragment déformé.....	93
<b>Partie III : Etudes des paramètres d'anisotropie magnétique dans des complexes à un centre magnétique .....</b>	<b>98</b>
<b>Conclusion et perspectives.....</b>	<b>129</b>
<b>Références.....</b>	<b>133</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>140</b>

## ***INTRODUCTION GENERALE***

Le présent travail est consacré à l'étude des propriétés magnétiques isotropes et anisotropes, par une approche théorique de type fonction d'onde. Bien que les résultats de mon travail portant sur les propriétés d'anisotropie locale (un seul centre magnétique) soient reportés à la fin du manuscrit sous forme d'articles publiés, la partie la plus originale, qui est aussi celle à laquelle j'ai consacré l'essentiel de mon temps, porte sur la compréhension et l'extraction de l'anisotropie d'échange magnétique (entre deux centres) et plus précisément au couplage d'échange antisymétrique appelé Dzyaloshinskii-Moriya (**DM**). Ce couplage est suspecté d'être à l'origine de plusieurs phénomènes physiques intéressants, comme les propriétés surprenantes des skyrmions de spin<sup>[1-3]</sup> ou encore le couplage magnéto-électrique<sup>[4,5]</sup> dans les multiferroïques. La motivation de la communauté des chercheurs pour l'étude du DM est récente et est en grande partie liée à sa possible implication dans les futures technologies basées sur la spintronique et la possible utilisation des systèmes qui abritent ce couplage pour le stockage et la manipulation de l'information.

La notion de multiferroïcité a été introduite par Aizu en 1970<sup>[6]</sup>, le préfixe ferro faisant historiquement référence au fer, qui montre une aimantation spontanée  $\vec{M}$  qui peut être contrôlée (et notamment renversée) par un champ magnétique. Les matériaux multiferroïques possèdent simultanément deux ou plusieurs propriétés ferroïques : ferromagnétisme, ferroélectricité, ferroélasticité et/ou ferrotoroïdilité. Ces propriétés peuvent être couplées entre elles dans une même phase.<sup>[7]</sup> Le classement des quatre types de propriétés ferroïques primaires n'a été proposé qu'en 2007 par Schmid.<sup>[8]</sup> Ces matériaux se caractérisent par l'existence d'un cycle d'hystérésis (Figure I.1) qui traduit le contrôle d'une caractéristique physique (aimantation, polarisation...) par un champ extérieur (magnétique, électrique...). Deux conséquences importantes découlent d'un cycle d'hystérèse :

- La caractéristique physique persiste (rémanente ou spontanée) en champ nul.
- L'inversion du champ permet de renverser le sens du vecteur caractérisant la caractéristique physique ( $\downarrow\uparrow$ ).



**Figure I.2 :** Représentation des différents comportements ferroïques classés par H. Schmid et courbes d'hystérèse associées.  $H$  et  $E$  sont respectivement les champs magnétique et électrique, et  $\sigma_{ij}$  représente une contrainte mécanique.  $\vec{P}$ ,  $\vec{M}$ ,  $\vec{T}$  et  $\vec{\epsilon}_{ij}$  représentent respectivement la polarisation, l'aimantation, la torroïdisation et la déformation.

Les matériaux multiferroïques qui nous intéressent ici sont ceux qui présentent des propriétés ferroïques d'ordre magnétique et électrique couplées. Lorsque l'aimantation et la polarisation électrique sont présentes simultanément, leur couplage est appelé magnéto-électrique. Expérimentalement, ceci implique que l'on peut contrôler une aimantation (polarisation électrique) par application d'un champ électrique (magnétique).

En 1894, Curie a montré que l'effet magnéto-électrique peut être intrinsèque à un matériau s'il possède des éléments de symétrie bien précis.<sup>[9]</sup> Plus tard, Landau a précisé cet aspect et a démontré que ce couplage n'est possible que si les inversions spatiale et temporelle de la symétrie sont violées simultanément dans le matériau.<sup>[10]</sup>

En se basant sur la théorie de Landau, Dzyaloshinskii prédit en 1958 l'existence d'un effet magnéto-électrique linéaire dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  qui est un matériau antiferromagnétique et paraélectrique.<sup>[11]</sup> Moriya montra en 1960 l'implication du couplage spin-orbite dans le couplage magnéto-électrique.<sup>[12]</sup> Ce couplage, qui permet d'avoir de faibles effets ferroélectriques et ferromagnétiques résultant du déplacement des cations par rapport aux anions, fut appelé « effet de Dzyaloshinskii-Moriya »(DM).

Dans certains composés, l'ordre magnétique est responsable de la ferroélectricité ; on parle alors d'ordres magnétiques complexes (spiral, hélicoïdal, etc.).<sup>[4]</sup> Katsura a rationalisé

l'existence de ces phénomènes par le couplage spin-orbite.<sup>[13]</sup> Plus tard, Sergienko a proposé un mécanisme de type « Dzyaloshinskii-Moriya inverse » reliant la polarisation au DM.<sup>[4]</sup> Pour un ordre magnétique spiral, la polarisation s'exprime alors comme suit :

$$\vec{P}_{ij} \propto \vec{e}_{ij} \times \vec{d}_{ij} \quad (\text{Eq.I.1})$$

où  $\vec{e}_{ij}$  est le vecteur reliant les spins  $\vec{S}_i$  et  $\vec{S}_j$  et  $\vec{d}_{ij}$  est le vecteur Dzyaloshinskii-Moriya.

C'est grâce à un tel mécanisme qu'il est possible d'expliquer l'ordre magnéto-électrique dans, par exemple, les composés de type  $\text{TbMnO}_3$ <sup>[4]</sup> et  $\text{LiCuVO}_4$ <sup>[13]</sup>. Bien que le DM soit invoqué pour expliquer les propriétés de nombreux matériaux, son étude théorique n'a fait l'objet que de très rares études de chimie quantique. Par ailleurs, les caractérisations expérimentales (mesure de l'amplitude et de l'orientation du DM) des composés moléculaires sont quasiment absentes dans la littérature et les travaux que nous présentons ci-après n'ont que très rarement pu être confrontés à des mesures expérimentales.

Ce manuscrit est constitué de trois parties :

Dans la *première partie*, nous présentons une introduction générale sur le magnétisme électronique et les hamiltoniens de spin. Nous y faisons également un rappel des différentes méthodes et techniques utilisées dans cette thèse.

La *deuxième partie* est réservée à l'étude du paramètre anisotrope de l'anisotropie magnétique. Nous y présentons une analyse basée sur la fonction d'onde du DM dans des dimères modèles de cuivre. Ce travail nous a permis de comprendre et mettre en évidence l'origine microscopique du vecteur Dzyaloshinskii-Moriya et de proposer une formule analytique qui reproduit son amplitude. Elle montre aussi que des valeurs « géantes » du DM pourraient être obtenues pour des composés présentant un couplage spin-orbite (SOC) du premier ordre. Ce travail a aussi été l'occasion de réaliser une étude méthodologique mettant en évidence la sensibilité de cette interaction aux différents ingrédients du calcul. Cette partie comporte enfin une analyse et une confrontation théorie-expériences dans le cas de molécules triangulaires de cuivre ainsi que dans le cas du cristal de  $\text{CuCl}_2$ .

La *troisième partie* est consacrée à l'étude de l'anisotropie locale dans des complexes de métaux de transition.

Enfin, ce mémoire se termine par la conclusion générale et les perspectives.

**Partie I**

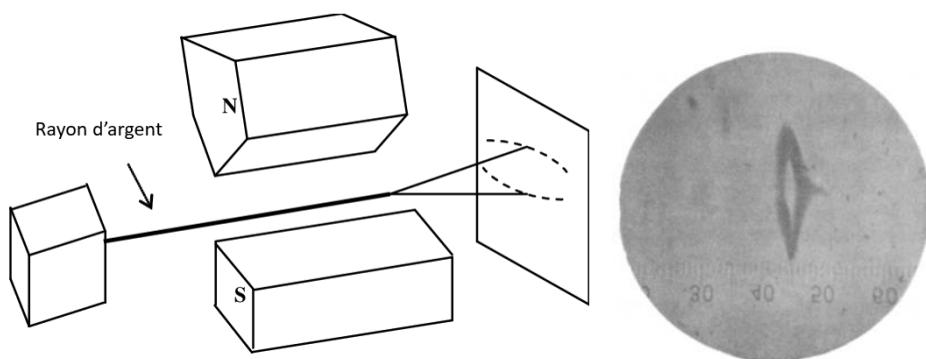
*Théorie du magnétisme*

&

*Méthodes de chimie quantique pour sa description*

### I.1. Origine du magnétisme atomique

Au-delà de la présence d'électrons célibataires, l'aimantation générée au sein d'un système magnétique résulte de plusieurs facteurs combinés tels que la symétrie du système, ses interactions avec l'environnement, la présence ou l'absence de champs extérieurs (électrique ou/et magnétique), etc. Tous les atomes ou ions présentant potentiellement chacun un moment magnétique intrinsèque, ils sont susceptibles de contribuer à l'aimantation du système. Cependant, les propriétés magnétiques que l'on observe quotidiennement viennent essentiellement des effets électroniques. Dans les complexes métalliques, la règle de Hund et la théorie du champ cristallin (ou de ligand) permettent d'identifier les sites porteurs de spin, la valeur de ce spin et nous renseignent sur les orbitales qui portent les électrons magnétiques. L'une des expériences qui a montré l'existence du spin est celle de Stern et Gerlach.<sup>[14]</sup> Elle consiste à faire passer des atomes d'argent dans un champ magnétique non uniforme de direction verticale. Les atomes d'argent dans leur état fondamental ont un moment magnétique orbital associé nul car leur moment cinétique est nul (structure  $s^1d^{10}$ ). De ce fait, le faisceau ne devrait classiquement pas subir l'influence du champ magnétique. Cependant, l'expérience montre que le faisceau se sépare en deux (Figure I.2). Ce résultat, qui ne peut donc pas être attribué à un moment cinétique orbital, a été expliqué par l'existence d'un moment cinétique intrinsèque, dit de spin (ou plus simplement spin) qui peut prendre deux valeurs  $Ms = \pm \frac{1}{2}$  car l'atome d'argent possède un seul électron célibataire dans sa couche de valence.



**Figure I.2 :** Schéma du dispositif expérimental et résultat sur l'écran de l'expérience de Stern et Gerlach.<sup>[15]</sup>

Dans ce cas, le hamiltonien décrivant le système atomique en présence d'un champ magnétique s'écrit comme suit [16] :

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \mu_B (\vec{\hat{L}} + 2\vec{\hat{S}}) \cdot \vec{B} + \hat{H}^D \quad (\text{Eq.I.2})$$

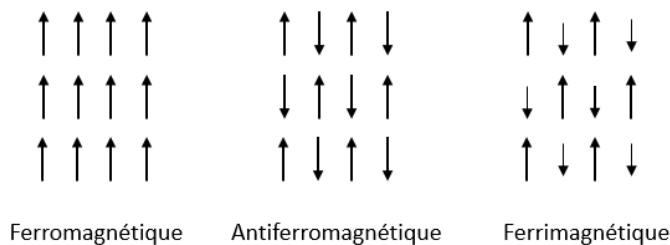
où  $H^0$  est le hamiltonien du système en absence de champ magnétique,  $\vec{\hat{L}}$  et  $\vec{\hat{S}}$  sont les opérateurs vecteurs des moments cinétiques orbital et de spin respectivement,  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr,  $\vec{B}$  est le champ magnétique et  $\hat{H}^D$  est un terme quadratique qui ne dépend que du champ magnétique et de la position des spins dans le système.

Si l'on considère perturbativement l'effet du champ magnétique, au deuxième ordre le terme dominant provenant de  $(\vec{\hat{L}} + 2\vec{\hat{S}})$  sera nul pour des couches électroniques totalement remplies. On caractérise donc les substances comme étant diamagnétiques quand le moment magnétique total est nul pour l'état fondamental  $\Psi^0$ . Sinon elles sont dites paramagnétiques.

$$\vec{\hat{L}}|\Psi^0\rangle = \vec{\hat{S}}|\Psi^0\rangle = \vec{\hat{j}}|\Psi^0\rangle = 0 \quad (\text{Eq.I.3})$$

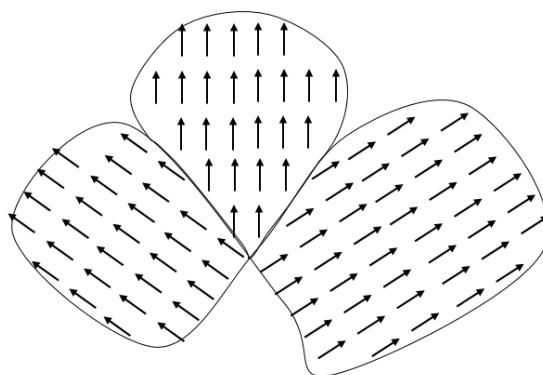
Le terme  $\hat{H}^D$  ne dépend que de la position des spins et il est nul dans le cas d'un ion libre (symétrie sphérique).

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude du magnétisme de composés à base de métaux de transition possédant un ou plusieurs électrons célibataires. A haute température, un matériau constitué de ces entités magnétiques peut être considéré comme un système paramagnétique, tandis qu'à basse température (et sans considérer les effets spin-orbite), les spins peuvent s'ordonner de façon parallèle soit « dans le même sens » (le matériau est donc dit ferromagnétique), soit « dans des sens opposés » de telle sorte que la somme des moments de spin total soit nulle (le matériau est donc dit antiferromagnétique) ou de sorte que la composante de spin total ne s'annule pas complètement (le matériau est donc dit ferrimagnétique). Cette dernière situation est obtenue dans le cas d'un couplage antiferromagnétique qui a lieu entre porteurs de spins différents. Ces différents états de spin sont appelés les ordres magnétiques (Figure I.3).



**Figure I.3 :** Représentation des différents ordres magnétiques

Mentionnons qu'il existe des phénomènes d'interaction entre les dipôles magnétiques qui génèrent des régions, appelées domaines magnétiques, où les spins sont organisés de façon ferromagnétique (Figure I.4).



**Figure I.4 :** Représentation des domaines magnétiques.

Les mesures effectuées par les expérimentateurs génèrent de nombreuses données qui dépendent de divers facteurs tels que l'orientation des cristaux, les valeurs relatives des différentes interactions ou encore les conditions de mesure. L'interprétation de ces données nécessite l'utilisation de hamiltoniens modèles de spin sensés capturer la physique recherchée. Ces hamiltoniens, qui généralement prennent en compte de nombreux paramètres, sont souvent employés dans l'interpolation (*fit*) des courbes d'aimantation et de susceptibilité magnétique. Il convient à ce stade de mentionner que ces hamiltoniens sont anticipés sur la base de l'intuition physico-chimique et qu'il est parfois nécessaire de remettre en question leur validité et de proposer des modèles alternatifs.

### I.2. Hamiltonien modèle de Heisenberg :

Le hamiltonien de spin le plus utilisé pour modéliser une interaction magnétique qui se fait entre deux spins est celui dit de Heisenberg<sup>[17]</sup> (Heisenberg-Dirac-Van Vleck). Dans le cas de deux sites magnétiques k et l, il s'écrit comme suit :

$$\hat{H}_{kl} = -J_{kl} \vec{\hat{S}}_k \vec{\hat{S}}_l \quad (\text{Eq.I.4})$$

où  $J_{kl}$  représente la constante de couplage (ou intégrale d'échange) magnétique, et  $\vec{\hat{S}}_k$  et  $\vec{\hat{S}}_l$  sont les vecteurs opérateurs de spin des sites k et l.

Pour un système de spin 1/2 où  $J_{kl}$  serait strictement positive, l'état triplet est plus bas énergétiquement et par conséquent, le couplage est ferromagnétique. Dans le cas inverse, c'est l'état singulet qui a l'énergie la plus basse et le système est dit antiferromagnétique.

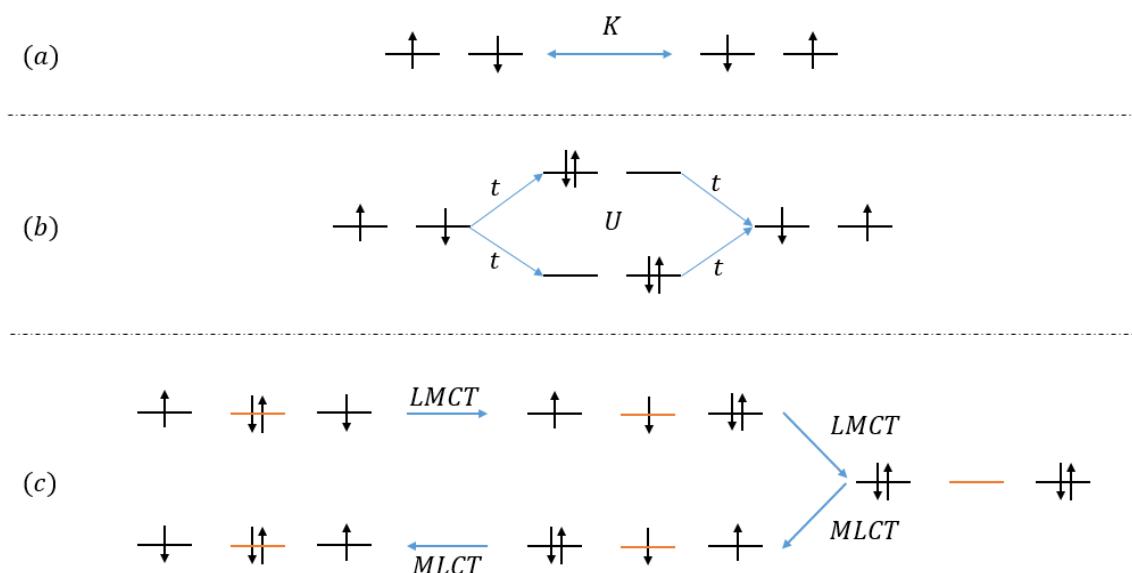
Ce hamiltonien, qui possède le spin comme seul degré de liberté, est largement utilisé dans la description des interactions isotropes entre les centres magnétiques. L'interaction d'échange est une intégrale effective qui résulte de plusieurs mécanismes tels que :

- l'échange direct entre les deux centres magnétiques (contribution ferromagnétique),
- l'échange cinétique qui passe par des formes ioniques locales où les deux électrons sont portés par le même centre (contribution antiferromagnétique). Notons que lorsque les deux centres ne sont pas directement liés chimiquement, l'interaction générée est médiée par un ligand pontant et le mécanisme est dit mécanisme de super-échange ;
- les mécanismes de polarisation de spin qui affectent les valeurs des interactions d'échange. Dans ce cas, la contribution peut être ferro- ou antiferromagnétique.

En utilisant le modèle de Hubbard et la théorie des perturbations au second ordre, il est possible de montrer<sup>[18]</sup>, pour deux électrons dans deux orbitales (généralisable à n électrons), que le couplage magnétique (Eq.I.5) peut s'écrire comme une somme de deux termes : le premier terme contribue au ferromagnétisme et le second terme contribue au antiferromagnétisme.

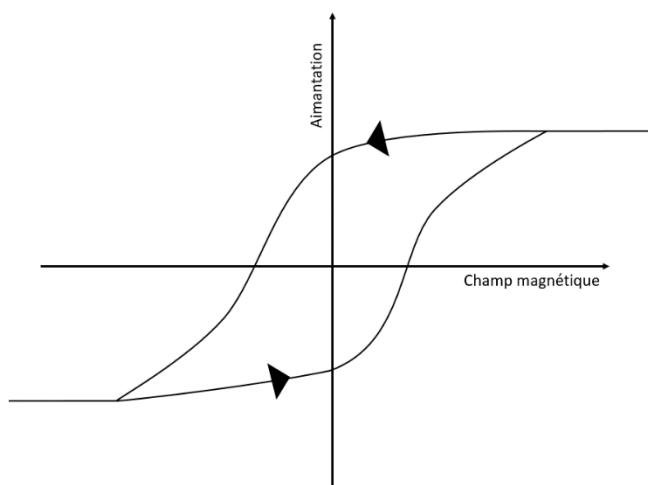
$$J = 2K - \frac{4t^2}{U} \quad (\text{Eq.I.5})$$

où J est l'intégrale effective d'échange, K est l'intégral d'échange, U la répulsion électrostatique sur site, et t l'intégral de saut entre les deux centres.



**Figure I.5 :** Représentation de quelques mécanismes d'échange magnétique dans le cas de deux électrons dans deux orbitales. (a) échange direct, (b) échange cinétique, et (c) super-échange. En traits noir les orbitales magnétique des ions magnétiques, en trait orange les orbitales du ligand pontant. MLCT (metal to ligand charge transfert) et LMCT (Ligand to metal charge transfert) font référence aux transferts de charge entre les métaux et le ligand.

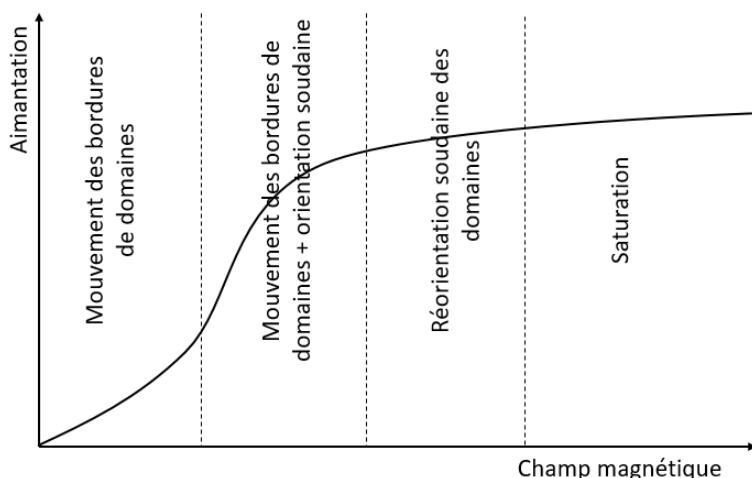
D'un point de vue macroscopique, l'aimantation d'un composé ne dépend pas seulement de la température mais aussi de l'amplitude du champ exercé. L'ordre ferromagnétique se caractérise par la dépendance sous forme de courbe d'hystérèse de l'aimantation par rapport à un champ magnétique (Figure I.6).



**Figure I.6 :** Schéma d'une courbe d'hystérèse de l'aimantation par rapport à un champ magnétique.

Lors du passage d'un état non magnétique vers un état magnétiquement saturé, deux processus coexistent :

- Le premier processus survient pour de faibles valeurs du champ magnétique et correspond au mouvement des parois des domaines. Dans ce cas, les volumes des domaines où les spins sont orientés dans le sens du champ appliqué, s'étendent sur ceux des autres domaines.
- Le deuxième processus se produit pour des amplitudes du champ plus élevées et correspond à un changement brusque d'orientation des domaines qui n'étaient pas bien alignés avec le champ. Lorsque tous les domaines sont alignés avec le champ, on atteint l'aimantation critique ou aimantation de saturation (Figure I.7).



**Figure I.7 :** Schémas d'évolution de l'aimantation dans un matériau ferromagnétique par rapport à l'amplitude du champ magnétique appliqué.<sup>[17]</sup>

Les courbes d'hystérèse d'aimantation par rapport au champ magnétique ne caractérisent uniquement des systèmes macroscopiques ferromagnétiques, mais elles se manifestent aussi à l'échelle moléculaire, notamment dans les molécules aimants SMM (pour Single Molecule Magnet).

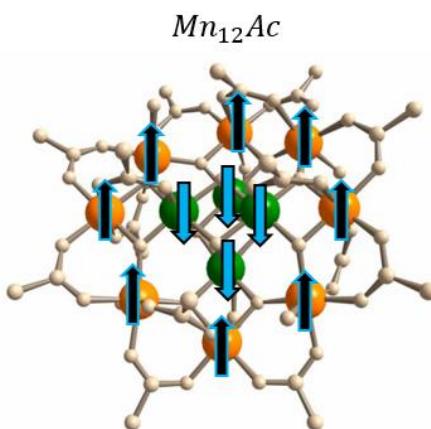
### I.3. Molécule aimant et anisotropie magnétique :

Dans le cas des systèmes étendus, il existe une multitude de sites magnétiques et de domaines qui peuvent s'orienter selon le champ magnétique. De ce fait, ce sont l'orientation

relative des spins et la variation de la taille des domaines magnétique sous l'effet du champ qui génèrent la courbe d'hystérèse.

Dans le cas des molécules aimants, le couplage des électrons d'un ou de plusieurs centres résulte d'un état fondamental de spin  $S$  non nul (supérieur ou égal à 1) et les effets relativistes (en particulier le couplage spin-orbite) induisent une levée de dégénérescence des différentes composantes  $Ms$  de ce spin. En réalité, ce sont des états spin-orbite, mais, le spin n'étant pas un « trop mauvais » nombre quantique en raison de la relative faiblesse des effets relativistes dans les complexes de métaux de transition, il est d'usage de parler abusivement d'états de spin et de composantes  $Ms$  du spin  $S$ . En toute rigueur, il serait plus correct de parler de pseudo-spin. Sous l'effet du champ magnétique, le peuplement de ces différents états SO induit une courbe d'hystérèse de l'aimantation. Le système le plus ancien et le plus connu présentant ce type de phénomène est le composé  $Mn_{12}$  (Figure I.2) dont l'explication des propriétés de molécule aimant ont été publiées en 1993.<sup>[19]</sup>

Aujourd'hui plusieurs types de systèmes plus performants ont été synthétisés. Les familles de molécules aimants très étudiées de nos jours sont basées sur des molécules à un nombre limité de centre magnétique.<sup>[20]</sup>

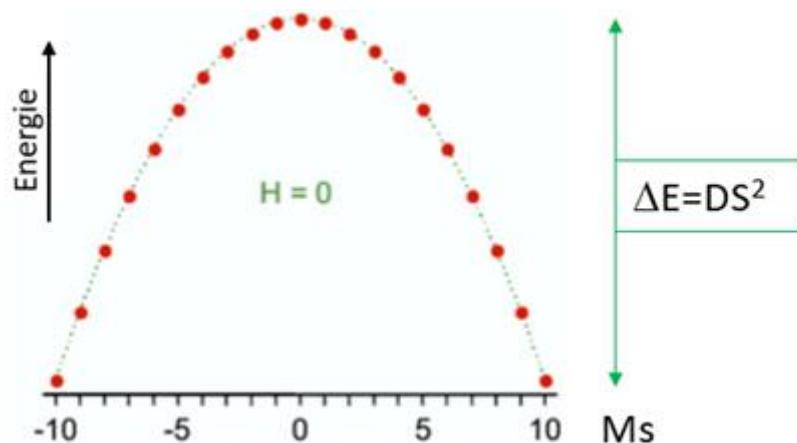


**Figure I.8 :** Représentation de la Molécule  $Mn_{12}Ac$  avec en vert les ions magnétiques centraux Mn(IV) couplés antiferromagnétiquement aux ions magnétiques extérieurs Mn(III) représentés en orange. Le spin total ( $S$ ) résultant est égal à 10, ce qui conduit à 21 composantes  $Ms$ .

Les propriétés d'aimantation des molécules aimants sont gouvernées par les paramètres de levée de dégénérescence à champ nul (Zero field splitting). Le hamiltonien modèle de spin doit rendre compte des effets relativistes responsables de l'anisotropie magnétique. Cette

levée de dégénérescence est caractérisée par deux paramètres : un axial (D) et un autre rhombique (E). C'est une caractéristique de l'anisotropie magnétique qui a lieu quand le spin est anisotrope, c'est-à-dire qu'il n'a pas la même projection selon les trois directions de l'espace.

Le paramètre axial décrit la stabilité des composantes  $+Ms$  et  $-Ms$ . Plus ce paramètre est grand en valeur absolue et négatif, plus les deux composantes  $+Ms$  et  $-Ms$  maximales sont stables en comparaison aux autres composantes. Le paramètre rhombique traduit le couplage entre les composantes  $+Ms$  à  $-Ms$  qu'il convient d'annihiler si l'on souhaite préserver la bistabilité de l'aimantation (Figure I.9) et avoir une aimantation non nulle en absence de champ extérieur.



**Figure I.9 :** Représentation des composantes  $Ms$  d'un état de spin  $S=10$  en montrant le rôle de chaque paramètre ZFS.

L'anisotropie magnétique est observée dans les composés à faible symétrie (entendre non cubique) et pour lesquels les effets relativistes ne sont pas négligeables.

#### I.4. Hamiltonien de spin géant (giant-spin Model)

Dans le cas d'un complexe mononucléaire, si l'état fondamental de spin  $S$  est bien séparé énergétiquement des autres niveaux, la levée de dégénérescence entre ses composantes  $|S, Ms\rangle$  peut être décrite par un hamiltonien modèle simple basé uniquement sur ces composantes. Pour un nombre quantique de spin supérieur ou égal à 1, le hamiltonien modèle adapté, dit « Giant Spin », s'exprime comme ainsi<sup>[21]</sup>:

$$\hat{H}_{mod}^{GS} = \vec{\hat{S}} \cdot \vec{\bar{D}} \cdot \vec{\hat{S}} \quad (\text{Eq.I.6})$$

où  $\vec{\hat{S}}$  représente l'opérateur associé en général au spin de l'état fondamental et  $\vec{\bar{D}}$  est un tenseur symétrique de rang 2 dit de ZFS qui a pour expression :

$$\vec{\bar{D}} = \begin{pmatrix} D_{XX} & D_{XY} & D_{XZ} \\ D_{YX} & D_{YY} & D_{YZ} \\ D_{ZX} & D_{ZY} & D_{ZZ} \end{pmatrix} \quad (\text{Eq.I.7})$$

Les composantes de ce tenseur prennent différentes valeurs selon le système d'axes utilisé. Dans le repère propre du tenseur  $\vec{\bar{D}}$ , celui-ci est diagonal.

Après élimination de la trace du tenseur, les paramètres axial et rhombique s'expriment comme :

$$D = D_{ZZ} - \frac{1}{2}(D_{XX} + D_{YY}) \quad (\text{Eq.I.8})$$

$$E = \frac{1}{2}(D_{XX} - D_{YY}) \quad (\text{Eq.I.9})$$

Le repère dit magnétique est défini au moyen des conventions suivantes :  $|D| > 3E > 0$  [22].

Notons que lorsque le spin est supérieur ou égal à 2, les opérateurs de Stevens d'ordre supérieur [26,27] doivent être considérés afin de reproduire l'intégralité du spectre et des fonctions d'onde :

$$\hat{H} = \sum_{n,k} B_k^n \cdot \hat{O}_k^n \quad (\text{Eq.I.10})$$

où  $B_k^n$  sont des paramètres ZFS associés aux opérateurs  $\hat{O}_k^n$  de Stevens, [23] k étant l'ordre du tenseur sphérique qui ne peut pas dépasser  $2S$ , n représente le type d'anisotropie et ne peut pas dépasser k. [24]

### I.5. Hamiltonien multi-spin

Le modèle dit « giant-spin » ne décrit que les composantes Ms d'un seul état propre de spin, souvent l'état fondamental. Cependant, on trouve aussi dans certains travaux l'étude du premier état excité. [25] Si l'on souhaite décrire l'ensemble des états magnétiques du bas du

spectre, en général ceux d'une même configuration d'espace, il est nécessaire de travailler dans l'espace du produit de l'état fondamental des spins locaux.

Pour un système composé de centres de spin S=1/2 et si l'on se restreint aux opérateurs à deux corps, le modèle dit « multi-spin » comporte :

- une partie isotrope (premier terme de l'équation I.11) qui traduit l'interaction d'échange isotrope entre les spins locaux et une partie anisotrope qui contient les anisotropies locales de chaque centre magnétique (non considérées ici car elles ne sont non-nulles que lorsque les centres magnétiques possèdent un spin S supérieur ou égale à 1),
- des interactions d'échange anisotrope symétrique (deuxième terme) et antisymétrique (troisième terme).

Dans le cas des composés polynucléaires magnétiques, le hamiltonien modèle multi-spin usuel à deux corps (spins) s'écrit :

$$\hat{H}_{mod}^{MS} = \sum_{a=1}^{N-1 \text{ spin}} \sum_{b=a+1}^{N \text{ spin}} J_{ab} \vec{\hat{S}_a} \cdot \vec{\hat{S}_b} + \vec{\hat{S}_a} \vec{\bar{D}_{ab}} \vec{\hat{S}_b} + \vec{d}_{ab} \vec{\hat{S}_a} \times \vec{\hat{S}_b} \quad (\text{Eq.I.11})$$

où  $\vec{\hat{S}_a}$  et  $\vec{\hat{S}_b}$  sont les opérateurs associés aux spins locaux des sites a et b respectivement,  $J_{ab}$  est l'intégrale d'échange magnétique isotrope,  $\vec{\bar{D}_{ab}}$  représente le tenseur d'échange magnétique anisotrope symétrique, et  $\vec{d}_{ab}$  est le pseudo vecteur de Dzyaloshinskii-Moriya qui correspond à la partie antisymétrique du tenseur d'anisotropie du deuxième ordre [28-32].

La transformation du tenseur antisymétrique en vecteur est due à l'ordre 2 du tenseur. En effet, ce tenseur ne dépend que de trois paramètres. Cette propriété est uniquement valable pour un espace de dimension 3. [33]

L'utilisation des hamiltoniens modèles pour la description et la caractérisation des systèmes magnétiques est particulièrement pertinente et utile aux communautés des chimistes/physiciens expérimentateurs et des physiciens théoriciens. Une des activités du chimiste théoricien est de confirmer/infirmer leur validité et d'attribuer des valeurs à leurs interactions effectives. Pour cela des calculs dits *ab initio* utilisant le hamiltonien électronique exact et les opérateurs relativistes (spin-orbite, spin-spin, etc.) sont nécessaires. Nous nous efforcerons au cours des prochains paragraphes de rappeler quelques notions utiles pour la compréhension de la pratique que nous avons eue au cours de cette thèse afin d'extraire et de rationaliser l'amplitude des paramètres de ces modèles à partir de calculs *ab initio*.

## I.6. Quelques méthodes de chimie quantique

### I.6.1. Introduction au hamiltonien électronique exact

Tout système polyatomique est composé d'un certain nombre de noyaux et d'électrons qui interagissent entre eux. Le hamiltonien électronique exact du système (en unité atomique) s'écrit comme :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_i^2} - \frac{1}{2} \sum_r \frac{1}{M_K} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_K^2} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{K < L} \frac{Z_K Z_L}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|} - \sum_{i, K} \frac{Z_K}{|\vec{r}_i - \vec{R}_K|} \quad (\text{Eq.I.12})$$

où  $r_i$  est la position de l'électron  $i$ ,  $R_K$  la position du noyau  $K$ ,  $Z_K$  sa charge et  $M_K$  sa masse.

La masse des électrons étant négligeable par rapport à celle des noyaux, ils s'adaptent rapidement au mouvement nucléaire. C'est ce qui justifie l'approximation de Born-Oppenheimer. Cette approximation s'appuie sur ce constat physique et énonce qu'il est possible de séparer la fonction d'onde en deux parties : une partie nucléaire et une partie électronique. Ainsi, pour étudier les propriétés électroniques du système, il est possible de réduire le hamiltonien à celui d'un système d'électrons interagissant dans le champ électrostatique des noyaux :

$$\hat{H}^{BO} = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_i^2} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i, K} \frac{Z_K}{|\vec{r}_i - \vec{R}_K|} + cte \quad (\text{Eq.I.13})$$

où la constante correspond à la répulsion nucléaire pour une position définie des noyaux.

La résolution de l'équation de Schrödinger pour les états stationnaires au moyen du hamiltonien de Born-Oppenheimer est certes plus simple mais toujours impossible analytiquement. On a donc recours à des approximations diverses. La plus simple consiste à faire l'hypothèse que l'opérateur peut s'écrire comme une somme d'opérateurs monoélectroniques (approximation orbitalaire). Une des méthodes procédant ainsi est la méthode de Hartree-Fock accompagnée de la méthode dite de champ moyen (Self Consistent Field : SCF) qui relève du principe variationnel. Une autre approche utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité et fera l'objet d'un paragraphe ultérieur. Il existe plusieurs méthodes pour traiter ce problème selon la nature du système étudié.

Dans le cas des molécules, les orbitales moléculaires sont construites à partir de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (**OA**) dites locales qui sont souvent des gaussiennes distribuées dans l'espace pré-optimisé pour chaque atome. C'est ce qui est appelé une base d'OA.

Les orbitales moléculaires s'écrivent comme :

$$\phi(\vec{r}) = \sum_i c_i \chi_i(\vec{r}) \quad (\text{Eq.I.14})$$

où  $\phi$  est une orbitale moléculaire (**OM**), et  $c_i$  un coefficient traduisant la contribution de l'orbitale atomique  $\chi_i(\vec{r})$  à l'OM.

Dans le cas d'un cristal parfait, le théorème de Bloch énonce que la fonction d'onde à une particule  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  s'écrit comme une onde plane qui module en amplitude une fonction  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  ayant la même périodicité que le réseau cristallin.

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_k e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \text{ avec } u_{\vec{k}}(\vec{R} + \vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{Eq.I.15})$$

où  $\vec{k}$  est le vecteur d'onde,  $\vec{r}$  la position et  $\vec{R}$  un vecteur du réseau de Bravais.

La différence entre les deux approches de description de la fonction mono-électronique provient du fait que dans le cas du solide, la base utilisée est délocalisée et périodique sur l'espace étudié, alors que dans le cas moléculaire, elle est localisée sur les centres atomiques.

### I.6.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory : **DFT**) est une méthode très utile pour contourner le problème du coût calculatoire pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Elle met en jeu la densité électronique à une particule au lieu de la fonction d'onde. Cette densité est décrite par :

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d^3 r_2 \dots d^3 r_N \quad (\text{Eq.I.16})$$

$\rho(\vec{r})$  étant la densité électronique à une particule et  $\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  la fonction d'onde à N particules.

Le formalisme de la DFT a vu le jour grâce aux travaux de Thomas et Fermi qui ont utilisé un modèle statistique pour décrire la distribution des électrons dans un atome, mais le formalisme n'est devenu utilisable qu'après l'apparition des deux théorèmes de Hohenberg-Kohn<sup>[34]</sup> en 1964.

Le premier théorème établit la possibilité d'extraire toutes les propriétés d'un système électronique en connaissant seulement la densité de son état fondamental. Il permet de déduire qu'il existe un potentiel externe, unique à une constante près, qui détermine la densité de l'état fondamental.

$$V_{ext}(\vec{r}) = - \sum_{i,k} \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (\text{Eq.I.17})$$

Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn indique que la densité de l'état fondamental minimise l'énergie du système  $E[\rho(\vec{r})]$  pour ce potentiel externe :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{Eq.I.18})$$

où  $F[\rho(\vec{r})]$  est la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn qui contient toutes les contributions des énergies cinétique et potentielle du système.

L'application de la DFT est devenue très populaire avec l'apparition des équations de Kohn-Sham<sup>[35]</sup> qui proposent de résoudre le système décrit par l'équation I.18 par un modèle effectif de particules indépendantes ayant la même densité que celle de l'état fondamental. Le potentiel externe dans le système effectif doit être choisi de telle façon que la densité du système des particules qui interagissent entre elles soit bien reproduite. Kohn et Sham ont donc proposé la fonctionnelle :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{Eq.I.19})$$

$T_0[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie cinétique des électrons non interagissant et le deuxième terme est l'énergie de répulsion électrostatique électronique avec  $E_{xc}$ , la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui est la source de difficulté de la résolution de ce problème.

Dans le cadre de l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation : **LDA**), le terme d'échange et corrélation dépend uniquement de la densité électronique. Le système étudié est supposé se comporter localement comme un gaz homogène d'électrons. Le terme  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  s'exprime alors :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3r \quad (\text{Eq.I.20})$$

où  $\epsilon_{xc}[\rho]$  est l'énergie d'échange et corrélation par particule du gaz homogène d'électrons de densité  $\rho$ .<sup>[36,37]</sup>

Dans plusieurs applications concernant l'étude de spin, aller au-delà de la LDA est indispensable. Pour cela, la densité est résolue sur les composantes de spin  $\rho \uparrow(\vec{r})$  et  $\rho \downarrow(\vec{r})$ . C'est une extension de la LDA en approximation de densité de spin locale (**LSDA**). Il est aussi possible de mieux décrire les effets de corrélation locale en ajoutant un terme de Hubbard local U : on parle alors de **LSDA+U**.

### I.6.3. Calcul de phonon

Les phonons dans les solides correspondent aux modes normaux de vibration dans les molécules. Ce sont des modes collectifs d'excitation de vibration du réseau. L'approximation de Born-Oppenheimer permet de séparer l'équation de Schrödinger en une partie électronique paramétrée par les positions des noyaux et une partie nucléaire calculée dans le potentiel électronique. Le hamiltonien pour les noyaux s'écrit alors :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_r \frac{1}{M_k} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_k^2} + E(\vec{R}_k) \quad (\text{Eq.I.21})$$

où  $E(R_k)$  détermine le profil de la surface d'énergie potentielle. Son minimum correspond à la géométrie d'équilibre.

Dans le cadre de l'approximation harmonique, on effectue un développement limité au deuxième ordre autour de la géométrie d'équilibre. Le hamiltonien devient une somme indépendante d'oscillateurs et chaque mode normal  $\omega$  est ainsi retrouvé par la solution du système séculaire :

$$\sum_{j,\beta} (C_{KJ}^{\alpha\beta} - M_k \omega^2 \delta_{KJ} \delta_{\alpha\beta}) U_\beta^J = 0 \quad (\text{Eq.I.22})$$

où  $M_k$  est la masse des noyaux,  $C_{KJ}^{\alpha\beta}$  la matrice de constantes des forces interatomiques, et  $U$  les vecteurs déplacements.

$$C_{KJ}^{\alpha\beta} \equiv \frac{\delta^2 E(\{\vec{R}\})}{\delta \vec{R}_K^\alpha \delta \vec{R}_J^\beta} = - \frac{\delta F_{\alpha K}(\{\vec{R}\})}{\delta \vec{R}_J^\beta} \quad (\text{Eq.I.23})$$

Dans un cristal, à chaque mode normal est associé un quantum d'excitation appelé phonon et caractérisé par son vecteur d'onde  $q$  et sa fréquence  $\omega(q)$ . Pour calculer le spectre du phonon, nous utiliserons la « Density Functional Perturbation Theory » (**DFPT**).

#### I.6.4. Approches basées sur la fonction d'onde

##### I.6.4.a) Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock (**HF**) est souvent la base des calculs sophistiqués en approche de type fonction d'onde. C'est une méthode variationnelle, dite en champ moyen, qui optimise un seul déterminant de Slater [38].

$$\Psi^{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\xi_1) & \phi_2(\xi_1) & \dots & \phi_N(\xi_1) \\ \phi_1(\xi_2) & \phi_2(\xi_2) & \dots & \phi_N(\xi_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\xi_N) & \phi_2(\xi_N) & \dots & \phi_N(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (\text{Eq.I.24})$$

Dans le cas le plus simple d'un système à couches fermées, on attribue les mêmes fonctions spatiales aux électrons de spin  $\alpha$  et  $\beta$ , c'est ce que l'on appelle « Restricted Hartree-Fock » et l'opérateur de Fock s'écrit dans ce cas :

$$\hat{F}(\{\phi\}) = \hat{H}^{core}(i) + \sum_{j=1}^{N/2} [2\hat{j}_{ij} - \hat{K}_{ij}] \quad (\text{Eq.I.25})$$

où  $H^{core}$  est un hamiltonien mono-électronique incluant les opérateurs d'énergies cinétique électronique et potentielle électron-noyau.

$$\hat{H}^{core}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum \frac{Z_K}{|\vec{r}_i - \vec{R}_K|} \quad (\text{Eq.I.26})$$

Les intégrales bi-électroniques J et K correspondent respectivement aux interactions de Coulomb et d'échange. Elles s'écrivent comme suit<sup>[39]</sup> :

$$\hat{J}_{ij} = \langle ij|ij \rangle = \int dr_1 dr_2 |\psi_i(r_1)|^2 r_{12}^{-1} |\psi_j(r_2)|^2 \quad (\text{Eq.I.27})$$

$$\hat{K}_{ij} = \langle ij|ji \rangle = \int dr_1 dr_2 \psi_i(r_1)^* \psi_j(r_1) r_{12}^{-1} \psi_j(r_2)^* \psi_i(r_2) \quad (\text{Eq.I.28})$$

avec  $\psi_i$  la spin-orbitale de l'électron i.

La résolution du système d'équations de HF pour la détermination des fonctions d'onde et des énergies, se fait par la méthode itérative de Roothaan<sup>[40]</sup> (Self Consistent Field ou SCF) en vérifiant l'équation suivante :

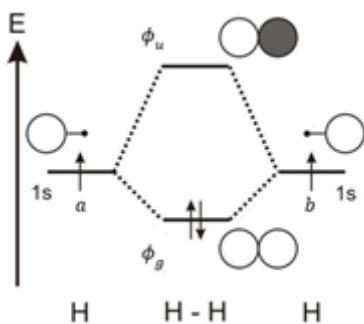
$$\hat{F}C = SC\epsilon \quad (\text{Eq.I.29})$$

où  $F$  est l'opérateur de Fock,  $C$  sont les coefficients de la fonction d'onde,  $\epsilon$  est l'énergie et  $S$  est la matrice de recouvrement.

Le résultat de cette méthode est souvent correct pour la description de l'état fondamental à l'équilibre de systèmes à couches fermées, mais elle présente d'importants défauts quand il s'agit de calculer des énergies de dissociation, de décrire des états excités ou encore des systèmes magnétiques. Dans de tels cas, il devient nécessaire d'utiliser une méthode multi-configurationnelle.

L'un des exemples les plus connue de démonstration de la limite de cette méthode, est la dissociation de la molécule H<sub>2</sub>. Dans ce cas de figure, chaque atome d'hydrogène contribue par une orbitale atomique s pour les centres A et B respectivement, supposées orthogonales entre elles. Les orbitales moléculaires adaptées à la symétrie liante  $\phi_g$  et anti-liante  $\phi_u$  sont donc construites (Figure I.10) ainsi :

$$\phi_g = \frac{a + b}{\sqrt{2}} , \quad \phi_u = \frac{a - b}{\sqrt{2}} \quad (\text{Eq.I.30})$$



**Figure I.10 :** Diagramme énergétique de la molécule de dihydrogène.

L'état fondamental dans l'approximation monoélectronique (ou orbitalaire) s'écrit alors comme  $\Psi^0 = |\phi_g \bar{\phi}_g\rangle$ . Cette notation indique que les deux électrons de spin up et down sont dans l'orbitale liante symétrique  $\phi_g$  quelle que soit la distance entre les deux hydrogènes. Si l'on exprime l'état fondamental en fonction des orbitales locales orthogonales (Eq I.30), on peut séparer l'état fondamental en deux : une partie ( $|a\bar{a}\rangle + |b\bar{b}\rangle$ ) appelée ionique (au sens Valence Bond) où les deux électrons sont sur le même centre, et une partie ( $|a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle$ ) neutre où les deux électrons sont répartis sur chaque centre.

$$\Psi^0 = \frac{1}{2}(|a\bar{a}\rangle + |b\bar{b}\rangle + |a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle) \quad (\text{Eq.I.31})$$

Pour la méthode Hartree-Fock, peu importe la distance entre les deux atomes, l'état fondamental est décrit à 50% comme  $H^+ - H^-$  et à 50% comme  $H^\cdot - H^\cdot$ . Alors qu'on sait que dans la limite de dissociation, seules subsistent les formes neutres. On voit ici clairement dans un cas très simple une limitation importante de l'approche HF.

#### I.6.4.b) Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF)

Des calculs de type fonction d'onde plus précis passent par des méthodes de type interaction de configurations (IC) afin d'introduire toute ou une partie de la corrélation électronique (différence entre l'énergie exacte et l'énergie Hartree-Fock). Elles consistent à décrire la fonction d'onde comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater :

$$\Psi = \sum_{i=0} c_i \Phi_i = c_0 \Phi_0 + c_1 a_r^\dagger a_i \Phi_0 + \dots \quad (\text{Eq.I.32})$$

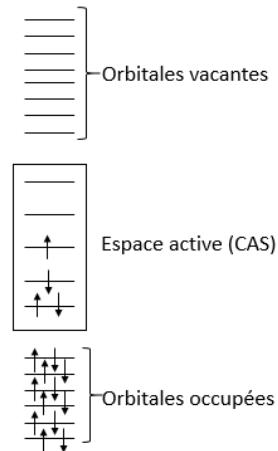
où  $\Phi_i$  étant un déterminant i et  $c_i$  son coefficient, et  $a_i$  et  $a_r^\dagger$  sont respectivement les opérateurs d'annihilation d'un électron dans l'orbitale i et de création d'un électron dans l'orbitale r.

Cette méthode est variationnelle et permet de bien décrire les états excités.

Une interaction de configurations complète (impliquant toutes les configurations possibles) « full CI » (**FCI**) résout exactement l'équation de Schrödinger pour une base d'orbitales atomiques données, mais son coût en temps de calcul élevé restreint son usage à des petites molécules.

La méthode CASSCF permet d'introduire les principaux effets physiques importants dans les systèmes magnétiques. Il convient de distinguer les orbitales moléculaires selon trois espaces selon leur nature (Figure I.11) :

- les orbitales inactives doublement occupées ;
- les orbitales inactives virtuelles (vides) ;
- les orbitales actives dont le nombre d'occupation est compris entre 0 et 2.



**Figure I.11 :** Représentation de la distribution orbitalaire dans le cas d'un calcul CASSCF.

L'espace IC complet (**CAS**) contient tous les déterminants (ou configurations) respectant les critères de symétrie pour un nombre donné d'électrons actifs (n) et d'orbitales actives (m) souvent noté  $\text{cas}(n,m)$ . Les OM sont déterminées par un processus itératif appelé Self-Consistent- Field (**SCF**). Un calcul CASSCF représente donc une IC complète de l'espace actif dans le champ moyen exercé par les électrons des OM occupées.

Si on revient sur notre problème de dissociation de molécule de dihydrogène, tout en considérant la symétrie, l'état  $\Psi^0$  ne peut interagir par symétrie qu'avec l'état excité  $\Psi^1 = |\phi_u \bar{\phi}_u\rangle$ . Dans ce cas de figure, la fonction d'onde s'écrite comme :

$$\Psi = c_0 \Psi^0 + c_1 \Psi^1 \quad (\text{Eq.I.33})$$

L'expression de la fonction d'onde en base local donne :

$$\Psi = \frac{c_0 + c_1}{2} (|a\bar{a}\rangle + |b\bar{b}\rangle) + \frac{c_0 - c_1}{2} (|a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle) \quad (\text{Eq.I.34})$$

Sachant que les coefficients sont déterminés par un processus itératif en fonction de la distance entre les deux atomes d'hydrogène, on attribue selon la distance un certain poids aux formes neutres et ioniques.

Dans le cas d'un système magnétique à deux spins  $\frac{1}{2}$ , aller au-delà de Hartree-Fock permet de bien décrire l'état singulet qui a une fonction d'onde de nature ionique et neutre en même temps par rapport à l'état triplet qui ne peut avoir qu'une nature neutre.<sup>[18]</sup>

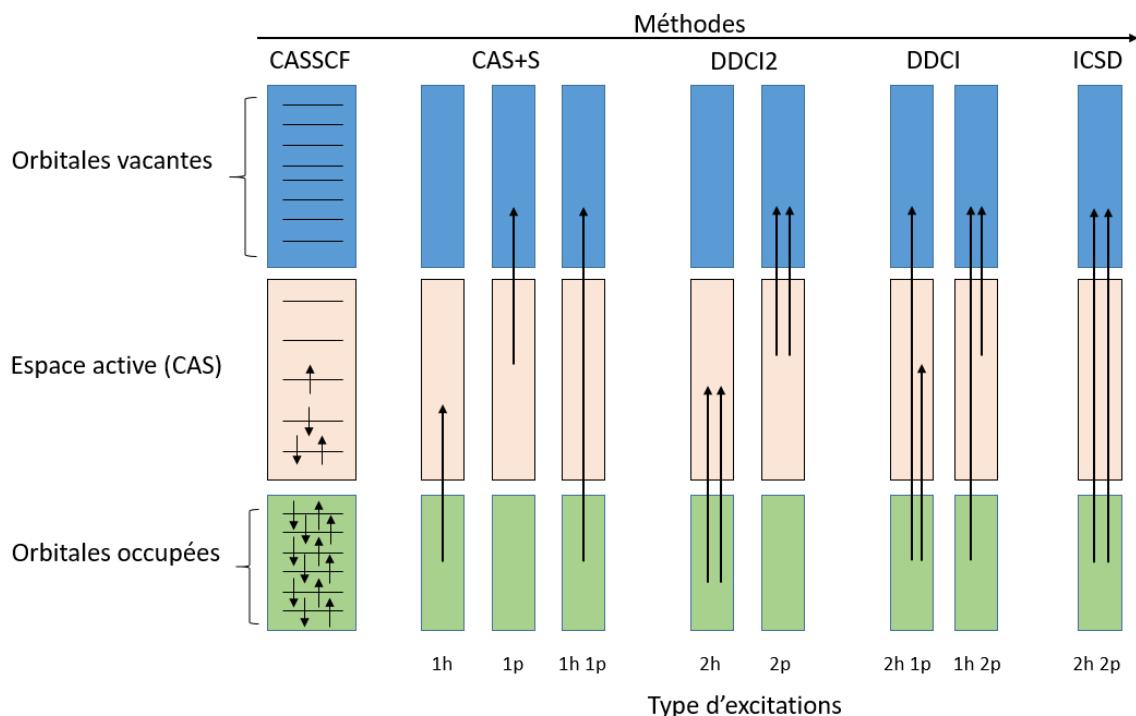
Si dans le cas de la molécule de dihydrogène l'espace actif contient déjà toutes les orbitales de valence, le choix des orbitales moléculaires actives n'est pas toujours aussi simple. Pour l'étude des propriétés magnétiques de métaux de transition on considère habituellement tout ou partie des orbitales d de valence comme actives, mais ceci peut ne pas être possible dans le cas de molécule à plusieurs centres magnétiques. Il ne faut pas non plus négliger les orbitales des ligands pontant les centres magnétiques qui jouent parfois un rôle tellement important dans le couplage magnétique qu'il convient de les considérer aussi comme actives.

Même si des calculs CASSCF fournissent en général des spectres qualitativement corrects, il convient cependant d'aller au-delà si on veut faire (avoir) une description précise de notre système.

#### I.6.4.c) Méthodes post-CASSCF

La méthode CASSCF prend en compte la corrélation dite « statique » (énergie de corrélation dans l'espace actif), mais ignore la corrélation dite « dynamique » (ce qui manque par rapport à un calcul Full CI). Cette corrélation peut être incluse en considérant dans l'espace

d'IC des excitations impliquant des OM hors du CAS. Ces excitations sont classifiées par le nombre de trous (hole) générés par les excitations à partir des OM occupées et par le nombre de particules générées par les excitations vers les OM vacantes (Figure I.12).



**Figure I.12 :** Classification des excitations et nom des méthodes associées aux différents espaces d'IC incluant ces excitations.

La partie la plus importante de la corrélation dynamique provient des excitations simples et doubles (**SD**) sur les déterminants du CAS. Il est possible de traiter variationnellement cet espace par un calcul ICSD. Ce type d'approche est souvent très coûteux au niveau calculatoire et l'IC souffre de non-séparabilité en taille dans l'espace (non size consistent), c'est-à-dire que l'énergie calculée pour deux monomères éloignés à l'infini n'est pas exactement la somme des énergies calculées pour chaque monomère isolé.

Il est aussi possible de considérer perturbativement l'effet des simples et doubles excitations. Ces méthodes sont beaucoup moins coûteuses en moyens informatiques que les ICSD. Elles s'appuient sur une décomposition du hamiltonien exact sous la forme :

$$H|\Phi_i\rangle = (H_0 + V)|\Phi_i\rangle = E_i|\Phi_i\rangle \quad (\text{Eq.I.35})$$

Où  $V$  étant la perturbation et  $H_0$  le hamiltonien d'ordre zéro dont on connaît les valeurs et vecteurs propres :

$$H_0 |\psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\psi_i^{(0)}\rangle \quad (\text{Eq.I.36})$$

Les méthodes « Complete active space second order perturbative theory » (**CASPT2**)<sup>[41]</sup> et « N-electron valence state perturbation theory » (**NEVPT2**)<sup>[42]</sup> sont souvent utilisées. Elles sont toutes deux perturbatives au second ordre et utilisent la fonction d'onde CASSCF comme référence sans la corriger (seules les énergies sont modifiées). Cette correction d'énergie au second ordre s'écrit comme<sup>[39]</sup> :

$$E_i^{(2)} = \sum_n \frac{|\langle i | V | n \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (\text{Eq.I.37})$$

n et i correspondant aux états couplés par la perturbation V et  $E_i^{(0)}$  étant l'énergie d'ordre zéro de l'état i.

Détailler ces deux méthodes n'est pas l'objet de la thèse, mais le lecteur doit savoir qu'elles se différencient essentiellement par le hamiltonien d'ordre zéro qui dans CASPT2 est de type mono-électronique Möller-Plesset<sup>[41]</sup>, alors que dans le cas de NEVPT2, le hamiltonien d'ordre zéro est le hamiltonien bi-électronique de Dyall<sup>[42]</sup>. Ce choix différent du hamiltonien d'ordre zéro permet à la méthode NEVPT2 d'éviter le problème des intrus dont souffre la méthode CASPT2. Même si plusieurs techniques permettent en général de contourner le problème des états intrus dans CASPT2 (augmentation des écarts énergétiques entre l'état fondamental et les états excité, Shift), de nombreux systèmes, notamment magnétiques, ne peuvent pas être traités correctement par ce type de perturbation.

#### I.6.4.d) Prise en considération des effets relativistes

La prise en compte des effets relativistes est nécessaire dès que l'on commence à étudier des éléments lourds ou si l'on s'intéresse à des propriétés magnétiques remarquables. Cette thèse étudie le vecteur Dzialoshinskii-Moriya ainsi que les paramètres ZFS issus du couplage spin-orbite d'origine relativiste.

Pour effectuer des calculs relativistes, il faut aller au-delà de la description électronique mentionnée précédemment et résoudre le hamiltonien de Dirac. Ce hamiltonien s'écrit dans le cas d'un électron libre comme :

$$\hat{H}_D = \hat{V} + m_e c^2 \hat{\beta} + c \hat{p}_k \hat{\alpha}_k \quad (\text{Eq.I.38})$$

où  $\hat{V}$  est un potentiel externe,  $m_e$  la masse de l'électron,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide,  $\hat{p}_k$  l'opérateur moment et  $\hat{\beta}, \hat{\alpha}_k$  des matrices de Pauli avec  $k$  qui peut aller de 0 à 3.

Sachant que la vitesse moyenne des électrons de valence n'est souvent pas très grande, on peut séparer ce hamiltonien par développement au deuxième ordre en fonction de  $v/c$  en deux parties : une liée à l'énergie électronique et l'autre aux corrections relativistes ; cette deuxième partie étant décomposée en un terme de Darwin, un terme de correction masse-vitesse et un terme spin-orbite souvent appelé correction scalaire.

Pour les calculs CASSCF, les corrections scalaires relativistes peuvent être incluses soit par la théorie des perturbations, soit par usage du hamiltonien de Douglas–Kroll (DK) qui permet la réduction d'une solution à quatre composantes de Dirac en une solution à deux composantes électroniques seulement.

C'est la deuxième technique qui est utilisée par la suite en calculant un hamiltonien effectif spin-orbite de type Fock mono-électronique et en traitant les termes bi-électroniques comme une correction.

À partir des énergies et fonctions propres obtenues par des méthodes post-HF (états et énergies appelés « spin free »), la méthode « Restricted Active space state interaction – spin orbite » (**RASSI-SO**), génère puis diagonalise la matrice obtenue en considérant le couplage SO (**SOC**) entre toutes les composantes Ms de ces états. Elle fournit des états dits « spin-orbite » et les énergies correspondantes.

Pour la rationalisation des contributions spin-orbite des états spin free, le hamiltonien poly-électronique spin-orbite ne peut pas être utilisé vu que les états interagissant par spin-orbite peuvent avoir un nombre quantique L différent. Dans ce cas, on peut rendre compte de l'interaction entre ces états par une somme de hamiltonien mono-électronique.

$$H^{SO} = \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} \approx \xi \sum_k \hat{l}_k \cdot \hat{s}_k \quad (\text{Eq.I.39})$$

Où  $\lambda$  est la constante spin-orbite,  $\hat{L}, \hat{S}$  les opérateurs orbite et spin poly-électroniques respectivement,  $\xi$  la constante spin-orbite effective et  $\hat{l}_k, \hat{s}_k$  les opérateurs orbite et spin mono-électronique respectivement.

Normalement, il existe une constante spin-orbite effective pour chaque électron. Mais pour simplifier nos expressions, on n'utilisera qu'une seule constante tabulée pour tous les électrons et toutes les excitations.

## I.7. Méthodes d'extraction d'interactions effectives :

### I.7.1. Théorie des hamiltoniens effectifs

La théorie des hamiltoniens effectifs<sup>[43]</sup> est une méthode de choix à la fois pour la détermination des hamiltoniens modèles appropriés et pour l'attribution de valeurs à leurs différentes interactions effectives. Dans ce travail, nous avons cherché des structures proches de la région où le couplage SO au premier ordre domine. Par conséquence, le spectre de basse énergie contient plusieurs états. Si l'on veut se limiter aux états de l'espace modèle, les projections de la fonction d'onde *ab initio* sur cet espace peuvent devenir assez faibles et la théorie des hamiltoniens effectifs est peu fiable.

Nous avons donc utilisé une autre méthode d'extraction basée à la fois sur la théorie des hamiltoniens intermédiaires et sur un habillage multi-états de la matrice modèle. Cette dernière méthode a été proposée pour la première fois dans le contexte de la théorie des clusters couplés<sup>[44,45]</sup> (coupled clusters) multiréférentiels et a été adaptée ici pour l'extraction d'interactions efficaces.

Afin d'expliquer les avantages de la théorie des hamiltoniens intermédiaires par rapport à la théorie des hamiltoniens effectifs, nous rappellerons ici les deux méthodes et nous détaillerons les deux procédures d'extraction dans le cas simple de l'extraction de dz. (Voir la partie II.2)

La théorie des hamiltoniens effectifs consiste à définir un hamiltonien effectif  $\hat{H}^{eff}$ , travaillant sur un espace modèle  $S_0 = \{I, J, K, \dots\}$  de dimension  $N_0$  et qui reproduit les énergies d'un nombre  $N_0$  d'états appelés états cibles  $\Psi_m$ .

Pour un niveau de calcul incluant la corrélation dynamique, ces fonctions d'ondes peuvent avoir comme expression :

$$\Psi_m = C_I^m |I\rangle + \sum_{i \in S, i \neq S_1, i \neq T_1} c_\alpha^m |\alpha\rangle \quad (\text{Eq.I.40})$$

où  $|\alpha\rangle$  sont des fonctions (ou déterminants) de l'espace d'IC  $S = \{S_1, T_1, \alpha, \beta, \gamma, \dots\}$ .

On définit alors un projecteur  $\hat{P}_{S_0}$  dans l'espace modèle  $S_0$  (Eq.I.41) qui nous permet de décrire les projections des états SO-SI comme dans l'équation I.42.

$$\hat{P}_{S_0} = \sum_{I \in S_0} |I\rangle\langle I| \quad (\text{Eq.I.41})$$

$$\tilde{\Psi}_m^{eff} = \hat{P}_{S_0} \Psi_m \quad (\text{Eq.I.42})$$

Le hamiltonien effectif  $\hat{H}^{eff}$  est défini par les conditions suivantes :

- Les énergies  $E_m$  de  $\hat{H}^{eff}$  sont égales aux énergies du hamiltonien  $\hat{H}^{SO}$  utilisé dans la méthode SO-SI.
- Les fonctions propres de  $\hat{H}^{eff}$  correspondent aux fonctions exactes  $\Psi_m$  de la méthode SO-SI projetées dans l'espace modèle des fonctions ( $\tilde{\Psi}_m^{eff}$ ).

Dans le formalisme de Cloizeaux,<sup>[46]</sup> les projections sont orthonormalisées pour assurer l'herméticité du hamiltonien effectif. L'équation I.42 résume les conditions décrivant un hamiltonien effectif.

$$\hat{H}^{eff} \tilde{\Psi}_m^{eff} = E_m \tilde{\Psi}_m^{eff} \quad (\text{Eq.I.43})$$

En utilisant la décomposition spectral du hamiltonien effectif, on obtient les éléments  $\langle I | \hat{H}^{eff} | J \rangle$  de la matrice représentatif de  $\hat{H}^{eff}$ . Ces éléments sont décrits par l'équation I.44.

$$\langle I | \hat{H}^{eff} | J \rangle = \langle I | \sum_m E_m |\tilde{\Psi}_m^{eff}\rangle \langle \tilde{\Psi}_m^{eff} | J \rangle \quad (\text{Eq.I.44})$$

La procédure d'extraction consiste à assimiler le hamiltonien modèle au hamiltonien effectif. Ainsi, les valeurs d'interaction sont extraites en égalisant les éléments des deux matrices (la matrice du modèle analytique et la matrice numérique effective). La qualité de l'espace modèle peut être quantifiée à partir de la norme de la projection  $|\tilde{\Psi}_m^{eff}|^2$  (plus la norme est grande plus l'espace modèle est bon), alors que les opérateurs à introduire dans le hamiltonien modèle sont fixés par la cohérence entre les matrices numériques et analytiques. Plusieurs travaux ont montré la pertinence et la puissance de cette procédure d'extraction et

ont même parfois conduit à la remise en cause de certains modèles usuels et à la proposition de modèles plus appropriés. [47-49]

Il est connu que dans le cas des couplages magnétiques, les interactions issues du hamiltonien effectif sont différentes de celles du hamiltonien exact vu que le hamiltonien effectif inclut par exemple des mécanismes plus subtils comme le mécanisme d'Anderson et le mécanisme d'Anderson généralisé.

### I.7.2. Théorie des hamiltoniens intermédiaires

La théorie des hamiltoniens intermédiaire distingue trois sous-espaces :

- L'espace modèle principal  $S_0$  qui est constitué des fonctions  $I, J, \dots$  sur lequel est défini l'espace du hamiltonien modèle (les fonctions  $S_1$  et  $T_1^0$  dans le cas de l'étude de l'interaction DM dans un complexe dinucléaire de Cu(II)),
- L'espace intermédiaire  $S_I$  qui contient  $S_0$  plus toutes les fonctions  $i, j, k, \dots$  impliquées dans un espace complet,
- L'espace complémentaire  $Q$  qui contient toutes les autres fonctions  $a, b, \dots$ .

Il est important de noter que l'espace  $S_I$  doit être un espace complet afin de s'assurer que l'opérateur spin-orbite est complet. En effet, toute troncature de l'espace conduirait à une application tronquée et déséquilibrée du SOC. L'espace  $C_I$  complet satisfait la relation  $S = S_I + Q$ .

Les fonctions  $S_0-C_I$  peuvent s'écrire comme suit :

$$\Psi_m = \sum_{I \in S_0} C_I^m |I\rangle + \sum_{i \in S_I, i \notin S_0} c_i^m |i\rangle + \sum_{\alpha \in Q} c_{\alpha}^m |\alpha\rangle \quad (\text{Eq.I.45})$$

D'abord tous les états d' $C_I$  sont projetés sur l'espace  $S_I$  et ensuite ils sont orthonormalisés. Le projecteur dans l'espace  $S_I$  s'écrit comme dans l'équation suivante :

$$\hat{P}_{S_I} = \sum_{I \in S_0} |I\rangle\langle I| + \sum_{i \in S_I, i \notin S_0} |i\rangle\langle i| \quad (\text{Eq.I.46})$$

La projection dans l'espace intermédiaire se fait selon l'équation I.47, et les fonctions projetées résultantes s'expriment comme dans l'équation I.48.

$$\widetilde{\Psi}_m^{int} = \hat{P}_{S_I} \Psi_m \quad (\text{Eq.I.47})$$

$$\tilde{\Psi}_m^{int} = \sum_{I \in S_0} C_I^m |I\rangle + \sum_{i \in S_I, i \notin S_0} C_i^s |i\rangle \quad (\text{Eq.I.48})$$

L'habillage MRCC de la matrice de l'espace modèle assure la satisfaction des équations séculaires suivantes :

$$(H_{II} - E^m)C_I^m + \sum_J H_{IJ}C_J^m + \sum_{i \in S_I} H_{ii}C_i^m = 0 \quad (12) \quad (\text{Eq.I.49})$$

où les coefficients des états SO-SI sont donnés par :

$$c_i^m = \sum_I d_i^I C_I^m + \sum_J d_i^J C_J^m \quad (\text{Eq.I.50})$$

Les amplitudes  $d_i^I$  qui sont indépendantes de l'état et assurant le caractère multi-état de l'habillage, sont définies de manière univoque à partir de la connaissance des fonctions d'onde projetées par l'équation I.51.

$$\mathbf{d} = \mathbf{c} \cdot \mathbf{C}^{-1} \quad (\text{Eq.I.51})$$

Enfin, l'habillage de la matrice modèle est calculé à partir des  $\mathbf{d}$  amplitudes et des éléments de la matrice SO-Cl. Les éléments diagonaux d'habillage s'écrivent comme ainsi :

$$\Delta_{II} = \sum_i H_{ii} d_i^I \quad (\text{Eq.I.52})$$

Il faut noter que l'habillage n'est pas forcément symétrique ; pour obtenir une matrice hermitienne, les éléments hors diagonaux sont symétrisés en utilisant leur valeur moyenne (Eq.I.53).

$$\Delta_{IJ} = \Delta_{JI} = \frac{\Delta_{IJ} + \Delta_{JI}}{2} = \frac{\sum_i (H_{ii} d_i^J + H_{ji} d_i^I)}{2} \quad (\text{Eq.I.53})$$

Les éléments effectifs de la matrice hamiltonienne résultant de cette méthode et corrigés par l'habillage MRCC, sont finalement obtenus à partir de l'équation I.54.

$$\langle I | \hat{H}^{int} | J \rangle = \langle I | \hat{H}^{SO} | J \rangle + \Delta_{IJ} \quad (\text{Eq.I.54})$$

Le hamiltonien modèle est extrait selon la même procédure que celle utilisée dans la théorie des hamiltoniens effectifs, à savoir en assimilant les éléments de la matrice numérique du hamiltonien intermédiaire à ceux de la matrice représentative du modèle dans la même base. Cette procédure nous permet d'extraire une interaction effective lorsque les projections sur S0 sont relativement petites à condition que les projections sur l'espace SI soient suffisamment grandes.

## **Partie II**

*Etude de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya*

## II.1. Etude de systèmes de 2 spins S=1/2 : complexes binucléaires modèles de Cu(II)

Cette partie est consacrée à la compréhension de l'origine de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) entre deux centres magnétiques de spin S=1/2. Plus précisément, il s'agit de montrer comment un couplage spin-orbite proche du premier ordre peut créer une interaction DM extrêmement grande. Pour cela, un développement analytique établit tout d'abord les conditions de l'existence d'une interaction DM et permet par la suite d'anticiper sa direction et son intensité. Pour vérifier la pertinence de nos conclusions, des calculs de CASSCF sont ensuite effectués sur des complexes binucléaires modèles de Cu(II) auxquels sont appliqués des déformations structurales choisies sur la base du développement analytique précédent. Enfin, la corrélation électronique dynamique, dont on sait l'effet crucial sur l'intensité du couplage magnétique isotrope, est prise en compte au travers de calculs de type CASPT2, NEVPT2 et DDCI afin d'estimer son effet sur l'intensité de l'interaction DM.

### II.1.1. Origine de DM

Le hamiltonien modèle choisi pour décrire les interactions entre deux spins  $\vec{S}_A$  et  $\vec{S}_B$  s'écrit ainsi :

$$\hat{H}^{modèle} = J_{AB} \vec{\hat{S}}_A \cdot \vec{\hat{S}}_B + \vec{\hat{S}}_A \bar{\vec{D}}_{AB} \vec{\hat{S}}_B + \overrightarrow{d}_{AB} \vec{\hat{S}}_A \times \vec{\hat{S}}_B \quad (\text{Eq.II.2.1})$$

où  $\vec{\hat{S}}_l$  est l'opérateur de spin sur le centre l={A,B},  $J_{AB}$  correspond au couplage magnétique isotrope,  $\bar{\vec{D}}_{ab}$  est le tenseur d'anisotropie magnétique symétrique et  $\overrightarrow{d}_{ab}$  le tenseur d'anisotropie magnétique antisymétrique, c'est-à-dire le vecteur DM.

La représentation matricielle du hamiltonien modèle dans la base de l'état singulet et des trois composantes de l'état triplet s'écrit de la façon suivante :

$\hat{H}^{\text{Modèle}}$	$ 1,1\rangle$	$ 1,0\rangle$	$ 1,-1\rangle$	$ 0,0\rangle$
$\langle 1,1 $	$\frac{J}{4} + \frac{D_{zz}}{4}$	$\frac{D_{xz}-iD_{yz}}{2\sqrt{2}}$	$\frac{(D_{xx}-D_{yy}-2iD_{xy})}{4}$	$\frac{d_y+id_x}{2\sqrt{2}}$
$\langle 1,0 $	$\frac{D_{xz}+iD_{yz}}{2\sqrt{2}}$	$\frac{J}{4} - \frac{D_{zz}}{4} + \frac{(D_{xx}+D_{yy})}{4}$	$-\frac{D_{xz}-iD_{yz}}{2\sqrt{2}}$	$-\frac{id_z}{2}$
$\langle 1,-1 $	$\frac{(D_{xx}-D_{yy}+2iD_{xy})}{4}$	$-\frac{D_{xz}+iD_{yz}}{2\sqrt{2}}$	$\frac{J}{4} + \frac{D_{zz}}{4}$	$\frac{d_y-id_x}{2\sqrt{2}}$
$\langle 0,0 $	$\frac{d_y-id_x}{2\sqrt{2}}$	$\frac{id_z}{2}$	$\frac{d_y+id_x}{2\sqrt{2}}$	$-\frac{3J}{4} - \frac{D_{zz}}{4} - \frac{(D_{xx}+D_{yy})}{4}$

**Tableau II.2.1 :** Hamiltonien modèle décomposé dans la base de l'état singulet et des trois composantes Ms de l'état triplet.

où  $D_{xx}, D_{xy}, \dots$  sont les composantes du tenseur  $\bar{D}_{AB}$  et  $d_x, d_y$  et  $d_z$  les composantes du vecteur DM selon x, y et z qui apparaissent comme des couplages entre le singulet et les composantes du triplet.

L'interaction DM dépendant directement des coefficients de la fonction d'onde des états singulet et triplet, il est donc possible d'étudier ses conditions d'existence à partir de ces fonctions d'onde. C'est ce que nous allons établir dans ce qui suit.

Le hamiltonien spin-orbite s'écrit :

$$H_{SO}^{tot} = H_{SO}^a + H_{SO}^b \quad (\text{Eq.II.2.2})$$

avec pour chaque site :

$$\hat{H}_{SO}^k = \hat{l}_z^k \hat{s}_z^k + \frac{\hat{l}_+^k \hat{s}_-^k + \hat{l}_-^k \hat{s}_+^k}{2} \quad (\text{Eq.II.2.3})$$

où  $\vec{\hat{l}}_l$  et  $\vec{\hat{s}}_l$  sont les moments angulaires et de spin de l'électron l et  $\xi$  est la constante de spin-orbite. La composante  $d_z$  n'apparaissant que comme couplage entre le singulet et la composante  $M_s=0$  du triplet, elle ne peut être créée que par application de l'opérateur  $\hat{l}_z^k \hat{s}_z^k$ .

De même, les composantes  $d_x$  et  $d_y$  n'apparaissant qu'entre le singulet et les composantes  $M_s = \pm 1$  du triplet, elles ne peuvent résulter que de l'application de l'opérateur  $\frac{\hat{l}_+^k \hat{s}_-^k + \hat{l}_-^k \hat{s}_+^k}{2}$ .

Soit  $a$  et  $b$  les OM magnétiques localisées sur chaque site pour l'état triplet et  $a'$  et  $b'$  leurs pendantes pour l'état singulet. L'état singulet et les trois composantes  $M_s$  du triplet s'écrivent alors :

$$S_0 = \left| \frac{|a'b'| + |b'a'|}{\sqrt{2}} \right\rangle ; \{T_1 = |ab\rangle ; T_0 = \left| \frac{a\bar{b} - b\bar{a}}{\sqrt{2}} \right\rangle ; T_{-1} = |\overline{ab}\rangle\} \quad (\text{Eq.II.2.4})$$

L'action des opérateurs  $\vec{l}_l$  et  $\vec{s}_l$  donne :

$$\begin{aligned} & \left\langle \frac{|a'b'| + |b'a'|}{\sqrt{2}} \right| \xi (\vec{l}_1 \cdot \vec{s}_1 + \vec{l}_2 \cdot \vec{s}_2) |ab\rangle \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (\langle b' | \xi \hat{l}^+ | b \rangle \langle a' | a \rangle - \langle a' | \xi \hat{l}^+ | a \rangle \langle b' | b \rangle) \\ & \left\langle \frac{|a'b'| + |b'a'|}{\sqrt{2}} \right| \xi (\vec{l}_1 \cdot \vec{s}_1 + \vec{l}_2 \cdot \vec{s}_2) |\overline{ab}\rangle \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (\langle a' | \xi \hat{l}^- | a \rangle \langle b' | b \rangle - \langle b' | \xi \hat{l}^- | b \rangle \langle a' | a \rangle) \\ & \left\langle \frac{|a'b'| + |b'a'|}{\sqrt{2}} \right| \xi (\vec{l}_1 \cdot \vec{s}_1 + \vec{l}_2 \cdot \vec{s}_2) \left| \frac{|a\bar{b}| - |b\bar{a}|}{\sqrt{2}} \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} (\langle a' | \xi \hat{l}^z | a \rangle \langle b' | b \rangle - \langle b' | \xi \hat{l}^z | b \rangle \langle a' | a \rangle) \end{aligned} \quad (\text{Eq.II.2.5})$$

Par identification avec les termes de la matrice  $H^{modèle}$ , il est alors possible d'identifier les conditions d'existence du DM et de déterminer son intensité et sa direction. Comme nous pouvons le voir immédiatement, même si le vecteur DM s'annule pour des raisons de symétrie quand  $a=b$  (et donc  $a'=b'$ ), il reste cependant possible, comme nous allons le voir, d'obtenir un vecteur DM non nul entre deux sites magnétiques symétriques. Nous pouvons considérer pour cela la décomposition des OM localisées  $a$ ,  $b$ ,  $a'$  et  $b'$  dans la base des 5 OA cartésiennes 3d de chaque centre, mais, dans une première étape, nous nous restreindrons au cas où les OM sont issues du mélange, sur chaque site, uniquement de 2 OA cartésiennes 3d, appelées  $d_1$  et  $d_2$ .

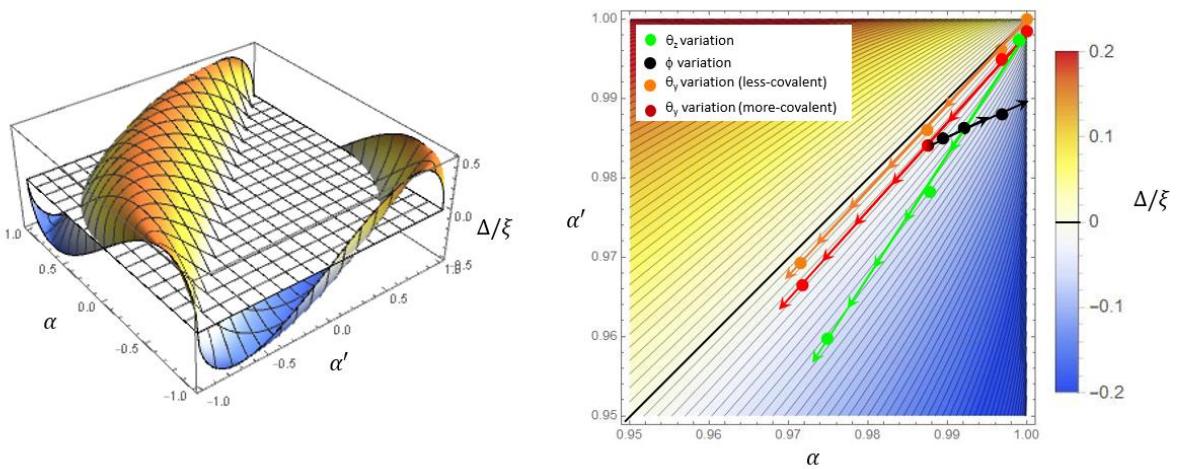
Pour le triplet, l'orbitale magnétique a du site A et de l'orbitale magnétique b du site B se décomposent en :

$$\begin{aligned} a &= \alpha d_1^A + \beta d_2^A \\ b &= -\alpha d_1^B + \beta d_2^B \end{aligned} \quad (\text{Eq.II.2.6})$$

De même pour le singulet :

$$\begin{aligned} a' &= \alpha' d_1^A + \beta' d_2^A \\ b' &= -\alpha' d_1^B + \beta' d_2^B \end{aligned} \quad (\text{Eq.II.2.7})$$

En reportant ces expressions dans les termes de couplage SO de l'équation II.2.5, on peut constater que ces couplages sont toujours proportionnels à  $\Delta = \xi[\alpha\beta(\alpha'^2 - \beta'^2) - \alpha'\beta'(\alpha^2 - \beta^2)]$ , voir tableau II.2.2. Sur la figure II.2.1, nous avons donc représenté l'évolution de la valeur de  $\Delta/\xi$  en fonction des valeurs de  $\alpha$  et  $\alpha'$  ( $\beta$  et  $\beta'$  sont toujours positif et sont fixés par les conditions de normalisation des OM, *i.e.*  $\alpha^2 + \beta^2 = 1$  et  $\alpha'^2 + \beta'^2 = 1$ ). On constate que  $\Delta/\xi$  s'annule pour  $\alpha = \alpha'$  (en noir et gras sur la figure) et sur l'arc de cercle d'équation  $\alpha^2 + \alpha'^2 = 1$  si  $\alpha$  et  $\alpha'$  sont de signe opposé. Dans les complexes magnétiques, les OM du singulet et celles du triplet étant assez proches, les situations réalistes se rencontrent près de la diagonale et l'on observe autour de ce segment une variation très abrupte de  $|\Delta/\xi|$  qui atteint des extrema de  $|0.5|$  sur l'ellipse d'équation  $(\alpha^2 - \alpha'^2) \pm (\alpha'^2 - \alpha'^4) = 1/4$ . La différence entre les OM du singulet et celles du triplet joue ainsi un rôle majeur dans l'apparition de l'interaction DM, il est donc crucial de considérer précisément ces deux jeux d'OM pour évaluer correctement l'interaction DM.



**Figure II.2.1 :** Représentation de la surface  $\Delta/\xi$  en fonction de  $\alpha$  et  $\alpha'$  (à gauche) et un zoom sur une zone physiquement sensée (à droite). Les symboles et traits de couleur correspondent aux valeurs obtenues selon différentes déformations des complexes modèles (voir la suite du manuscrit), les flèches pointant dans la direction de déformations de plus en plus importantes par rapport à la structure de symétrie maximale.

Considérons maintenant tous les mélanges possibles des orbitales cartésiennes  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{z^2}$  deux à deux, les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

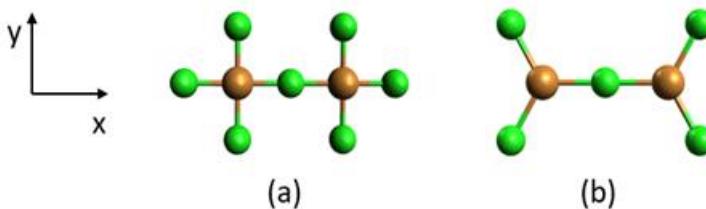
$d_1$	$d_2$	Eléments de matrice du couplage SO
$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$\langle S_0   \hat{H}^{SO}   T_0 \rangle = \frac{id_z}{2} = -2i\Delta$
$d_{x^2-y^2}$	$d_{xz}$	$\langle S_0   \hat{H}^{SO}   T_{\pm 1} \rangle = \frac{d_y}{2\sqrt{2}} = -\frac{\Delta}{\sqrt{2}}$
$d_{x^2-y^2}$	$d_{yz}$	$\langle S_0   \hat{H}^{SO}   T_{\pm 1} \rangle = \mp \frac{id_x}{2\sqrt{2}} = \mp \frac{i\Delta}{\sqrt{2}}$
$d_{xy}$	$d_{xz}$	$\langle S_0   \hat{H}^{SO}   T_{\pm 1} \rangle = \mp \frac{id_x}{2\sqrt{2}} = \pm \frac{i\Delta}{\sqrt{2}}$
$d_{xy}$	$d_{yz}$	$\langle S_0   \hat{H}^{SO}   T_{\pm 1} \rangle = \frac{d_y}{2\sqrt{2}} = -\frac{\Delta}{\sqrt{2}}$
$d_{xz}$	$d_{yz}$	$\langle S_0   \hat{H}^{SO}   T_0 \rangle = \frac{id_z}{2} = -i\Delta$
$d_{xz}$	$d_{z^2}$	$\langle S_0   \hat{H}^{SO}   T_{\pm 1} \rangle = \frac{d_y}{2\sqrt{2}} = -\frac{\Delta\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$

$d_{yz}$	$d_{z^2}$	$\langle S_0   \hat{H}^{SO}   T_{\pm 1} \rangle = \mp \frac{id_x}{2\sqrt{2}} = \pm \frac{i\Delta\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$
----------	-----------	--

**Tableau II.2.2 :** Valeur du couplage SO du singulet et du triplet dans le cas d'OM issues du mélange de deux OA cartésiennes d.

Nous pouvons immédiatement constater que pour obtenir l'interaction la plus grande possible, il convient de mélanger des OA dont la valeur de  $|M_l|$  est la plus grande possible. Ainsi, par mélange des OA  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}$  on obtient  $|d_z| = 4|\Delta|$  alors que le mélange d'une OA  $d_{x^2-y^2}$  ou  $d_{xy}$  avec une OA  $d_{xz}$  ou  $d_{yz}$  ou le mélange des OA  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ , donnent des valeurs de  $2|\Delta|$  et que le mélange d'une OA  $d_{xz}$  ou  $d_{yz}$  avec l'OA  $d_{z^2}$  donne  $2\sqrt{3}|\Delta|$ . On peut aussi voir que pour obtenir un vecteur DM orienté selon l'axe z, il convient de mélanger soit les OA  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}$  soit les OA  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$  alors qu'une interaction selon x ou y peut être obtenue dans le cas du mélange de l'OA  $d_{z^2}$  avec respectivement l'OA  $d_{yz}$  ou  $d_{xz}$ .

Pour vérifier la pertinence de ce développement analytique et étudier numériquement l'origine du vecteur DM, il est judicieux de commencer par l'étude de modèles simples. Les systèmes modèles permettant les calculs les plus simples sont ceux qui impliquent uniquement deux centres magnétiques et deux électrons célibataires. C'est le cas des complexes de cuivre(II) ou de vanadium(IV). Notre choix s'est porté sur des complexes de Cu(II) entourés de ligands chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) pour leur simplicité et afin de ne pas trop s'éloigner du matériau  $\text{CuCl}_2$  pour lequel nous avons chronologiquement commencé l'étude de l'interaction DM (les résultats sont présentés dans la section II.4). Les complexes modèles étudiés  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_7]^{3-}$  et  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_5]^-$ , sont représentés ci-dessous :



**Figure II.2.2 :** Représentation des dimères  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_7]^{3-}$  (a) et  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_5]^-$  (b), les ions chlore sont en vert et les ions cuivre en orange.

Le dimère  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_7]^{3-}$  présente une symétrie  $C_4$  locale (*i.e.* autour de chaque Cu), alors que le dimère  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_5]^-$  possède une symétrie locale  $C_3$ . Selon la théorie du champ cristallin, les

électrons célibataires dans le complexe  $[Cu_2Cl_7]^{3-}$  occupent l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  de chaque Cu(II). Par contre, le complexe  $[Cu_2Cl_5]^-$  présente une quasi-dégénérescence des orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}$  et peut donc connaître des couplages spin-orbite du premier ordre.

La symétrie de ces complexes annulant strictement toute interaction DM, il convient de déformer ces structures pour donner naissance à cette interaction. Les résultats présentés dans le tableau II.2.2 nous guident vers des choix pertinents de déformations structurales à appliquer pour contrôler les mélanges orbitalaires conduisant aux orbitales magnétiques et ainsi contrôler l'orientation de l'interaction DM. Nous avons donc étudié l'effet de nombreuses déformations, chacune étant présentée dans la section qui lui est dédiée. Les résultats de ces calculs démontrent la justesse du développement analytique précédent.

### **II.1.2. Détail des calculs effectués**

Selon les complexes et les déformations appliquées, plusieurs espaces actifs dont les OM ont été optimisées pour différents nombres d'états ont été considérés en utilisant les bases ANO-RCC-VTZP :

- calculs CAS(2/2), OM optimisées pour l'état singulet et l'état triplet qu'il génère ;
- calculs CAS(6/4), OM optimisées pour les 4 triplets et les 4 singulets essentiellement « neutres » (c'est-à-dire principalement Cu(II)-Cu(II)) ;
- calculs CAS(18/10), OM optimisées pour les 25 triplets et les 25 singulets essentiellement neutres.

Dans le cas des calculs effectués avec la chaîne Molcas deux jeux d'OM sont optimisés, l'un pour tous les états singulets et l'autre pour tous les états triplets. En ce qui concerne les calculs effectués avec la chaîne Orca, un seul jeu d'OM est utilisé pour l'ensemble des états singulets et triplets. Les interactions SO entre ces états sont ensuite introduites à l'aide de la méthode RASSI-SO.

L'extraction de l'interaction DM a été faite de deux façons différentes. La première consiste à prendre directement la valeur du terme extra-diagonal de la matrice RASSI-SO. La seconde provient de l'application de la formule selon le tableau II.2.2, et il convient dans ce cas de déterminer les coefficients de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta'$ . Les OM ayant des queues de délocalisation sur les ligands et les orbitales atomiques n'étant pas orthogonales entre elles d'un site à

l'autre, nous ne sommes pas dans les conditions des équations II.2.6-7 qui supposent des orbitales purement d'orthogonales entre elles. Nous avons donc localisé les OM magnétiques par projection sur les OA 3d (méthode PAO de Molcas) et obtenu les coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta'$  à partir des coefficients des états singulet et triplet écrits dans cette base d'orbitales localisées :

$$^3\Psi_{ms=1} = -\alpha^2(d_1^A d_1^B) + \beta^2(d_2^A d_2^B) + \alpha\beta(d_1^A d_2^B - d_2^A d_1^B)$$

$$^3\Psi_{ms=-1} = -\alpha^2(\bar{d}_1^A \bar{d}_1^B) + \beta^2(\bar{d}_2^A \bar{d}_2^B) + \alpha\beta(\bar{d}_1^A \bar{d}_2^B - \bar{d}_2^A \bar{d}_1^B)$$

$$^3\Psi_{ms=0} = \frac{1}{\sqrt{2}}[-\alpha^2(d_1^A \bar{d}_1^B - d_1^B \bar{d}_1^A) + \beta^2(d_2^A \bar{d}_2^B - d_2^B \bar{d}_2^A) + \alpha\beta(d_1^A \bar{d}_2^B + d_1^B \bar{d}_2^A - d_2^B \bar{d}_1^A - d_2^A \bar{d}_1^B)]$$

$$^1\Psi_{ms=0} = \frac{1}{\sqrt{2}}[-\alpha'^2(d_1^A \bar{d}_1^B + d_1^B \bar{d}_1^A) + \beta'^2(d_2^A \bar{d}_2^B + d_2^B \bar{d}_2^A) + \alpha'\beta'(d_1^A \bar{d}_2^B - d_1^B \bar{d}_2^A + d_2^B \bar{d}_1^A - d_2^A \bar{d}_1^B)]$$

Les formules du tableau II.2.2 contiennent les produits  $\alpha\beta$  et  $\alpha'\beta'$ , qui peuvent être extraits de deux façons des fonctions d'onde précitées :

- soit en considérant les valeurs de  $\alpha^2$ ,  $\beta^2$ ,  $\alpha'^2$  et  $\beta'^2$ , puis la racine du produit des deux premières et la racine du produit des deux dernières ( $\sqrt{\alpha'^2\beta^2}$  et  $\sqrt{\alpha'^2\beta'^2}$ );
- soit en considérant la valeur des produits  $\alpha\beta$  et  $\alpha'\beta'$  telle qu'elle apparaît dans les fonctions d'onde.

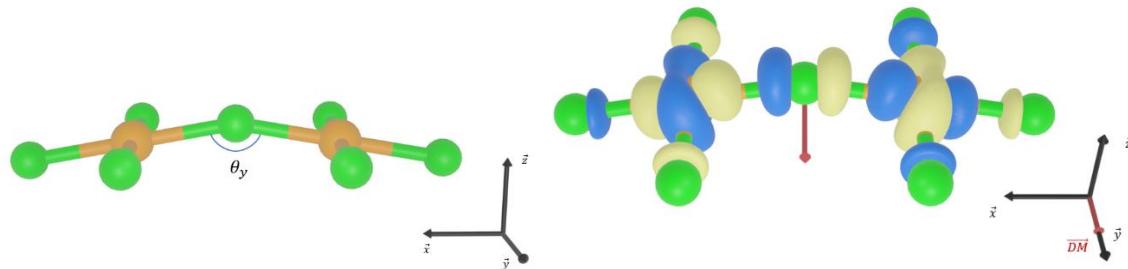
Les valeurs obtenues par la première méthode seront indiquées par  $\alpha\beta^{calculé}$  et  $\alpha'\beta'^{calculé}$  alors que celles obtenues par la deuxième seront indiquées par  $\alpha\beta^{ab initio}$  et  $\alpha'\beta'^{ab initio}$ .

### II.1.3. Etude du complexe $[\text{Cu}_2\text{Cl}_7]^{3-}$

#### II.1.3.a) Comment générer un vecteur DM orienté selon y ?

Le tableau II.2.2 nous indique que pour obtenir un vecteur DM orienté selon y, il faut imposer une déformation au complexe qui force l'OM magnétique, purement  $d_{x^2-y^2}$  avant distorsion, à se mélanger à l'OA  $d_{xz}$ . Il convient donc de « plier » le complexe autour du Cl central tout en maintenant chaque Cu et les Cl de sa sphère de coordination dans un même plan. Cette déformation et une orbitale magnétique sont représentées sur la figure II.2.3.

Comme attendu, les orbitales magnétiques correspondent à un mélange entre les OA  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xz}$ .



**Figure II.2.3 :** Vue du complexe déformé et de l'angle de déformation  $\theta_y$  permettant de créer un vecteur DM selon y (à gauche). Une OM magnétique du triplet résultant du mélange entre les OA  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xz}$  pour un angle  $\theta_y=160^\circ$ . La direction du vecteur DM calculé est symbolisée par la flèche rouge.

L'effet de déformations correspondant à des angles  $\theta_y$  compris entre  $150^\circ$  et  $180^\circ$  (pas de déformation) a été étudié dans un cas où toutes les distances Cu-Cl sont de  $2,0\text{\AA}$  puis quand elles valent toutes  $2,2\text{\AA}$ , une situation *a priori* moins covalente et pour laquelle des orbitales magnétiques présentent des queues de délocalisation sur les ligands plus faibles. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.2.3.

Distances $\text{Cu}^{2+}\text{-Cl}^-$	$\theta_y$	$\alpha^2$	$\beta^2$	$\alpha\beta$ calculé	$\alpha\beta$ <i>ab initio</i>	$\alpha'^2$	$\beta'^2$	$\alpha'\beta'$ calculé	$\alpha'\beta'$ <i>ab initio</i>	$ d_y $ à partir de l'élément SO-SI	$ d_y $ à partir de la formule. $\alpha\beta$ et $\alpha'\beta'$ <i>ab initio</i> / calculée
<b>2,0 Å</b>	150°	0,9442	0,0494	0,2161	0,2217	0,9340	0,0616	0,2398	0,2357	28	29 / 43
	160°	0,9753	0,0223	0,1475	0,1512	0,9682	0,0294	0,1688	0,1648	22	25 / 37
	170°	0,9937	0,0060	0,0774	0,0764	0,9896	0,0080	0,0890	0,0848	12	15 / 20
	180°	01,000	0,0000	0,0000	0,0000	0,9969	0,0000	0,0000	0,0000	0	0 / 0
<b>2,2 Å</b>	150°	0,9438	0,0507	0,2188	0,2216	0,9394	0,0564	0,2301	0,2284	13	14 / 20
	160°	0,9750	0,0229	0,1495	0,1513	0,9722	0,0263	0,1599	0,1578	10	12 / 18
	170°	0,9935	0,0060	0,0772	0,0765	0,9922	0,0070	0,0833	0,0806	6	7 / 10
	180°	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0	0 / 0

**Tableau II.2.3 :** Résultats obtenus sur des molécules présentant des angles  $\theta_y$  allant de 150° à 180° par pas de 10° pour des distances Cu-Cl de 2.0 Å et 2.2 Å.

Globalement, nous pouvons constater que les valeurs obtenues à partir de la formule concordent bien avec la valeur extraite de la matrice SO. Cependant, même si les valeurs  $\alpha\beta^{calculé}$  et  $\alpha'\beta'^{calculé}$  sont proches des valeurs *ab initio*  $\alpha\beta^{ab initio}$  et  $\alpha'\beta'^{ab initio}$ , les valeurs de  $d_y$  sont nettement meilleures par rapport à celles obtenues à partir de  $\alpha\beta^{ab initio}$  et  $\alpha'\beta'^{ab initio}$ , ce qui souligne la grande sensibilité de l'interaction DM à la valeur des coefficients des fonctions d'onde.

Il convient aussi de noter que dans la formule, nous avons utilisé une valeur unique de la constante de spin-orbite, fixée à la valeur observée pour l'ion Cu<sup>2+</sup> isolé, soit  $\xi = 830 \text{ cm}^{-1}$ , ceci expliquant en partie la différence entre les valeurs obtenues par la formule et les valeurs exacte RASSI-SO.

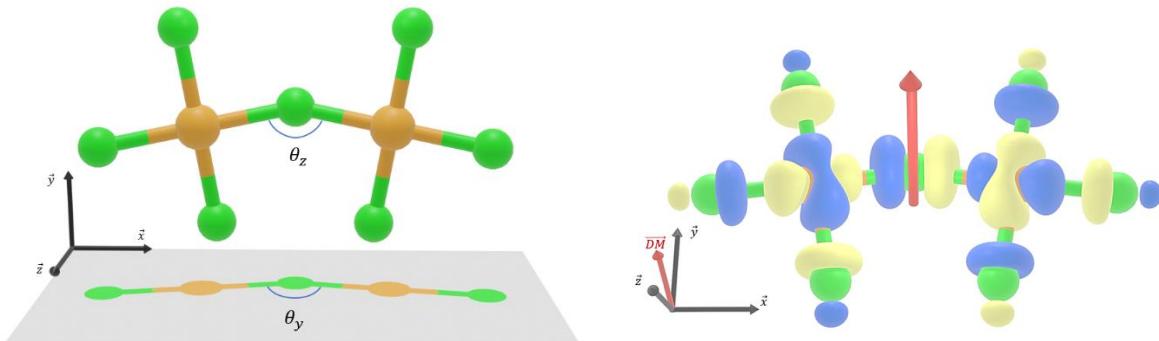
Plus physiquement, on voit que la valeur de  $d_y$  augmente avec la déformation et avec le caractère covalent de la liaison Cu-Cl (les valeurs correspondent aux points oranges et rouges de la figure II.2.1). En effet, comme on pouvait s'y attendre, ces deux types de déformation engendrent une augmentation de la différence entre le jeu d'OM du triplet et celui du singulet, ce qui se voit clairement sur la figure II.2.1 où les points s'écartent de la diagonale  $\alpha = \alpha'$  du schéma.

### II.1.3.b) Comment générer un vecteur DM orienté dans le plan yOz ?

Le complexe modèle [Cu<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>3-</sup> pour lequel un second type de déformation a été ajouté à celle décrite dans la section précédente est représenté sur la figure II.2.1. Les déformations consistent à tout d'abord tordre la molécule dans le plan xOy en fermant l'angle θz=Cu-Cl-Cu à 160°, puis à imposer comme précédemment la fermeture de l'angle θy à 170°. L'angle Cu-Cl-Cu obtenu vaut alors 151,8°. Cette déformation génère un mélange des orbitales d tel que :

$$\begin{aligned} a &= \alpha d_{x^2-y^2} + \beta d_{xy} + \gamma d_{xz} + \delta d_{yz} + \varepsilon d_{z^2} \\ b &= \alpha d_{x^2-y^2} - \beta d_{xy} - \gamma d_{xz} + \delta d_{yz} + \varepsilon d_{z^2} \\ a' &= \alpha' d_{x^2-y^2} + \beta' d_{xy} + \gamma' d_{xz} + \delta' d_{yz} + \varepsilon' d_{z^2} \\ b' &= \alpha' d_{x^2-y^2} - \beta' d_{xy} - \gamma' d_{xz} + \delta' d_{yz} + \varepsilon' d_{z^2} \end{aligned} \quad (\text{Eq.II.2.8})$$

Ce mélange peut se voir sur le dessin des OM, l'une des OM du triplet étant reportée dans la figure II.2.3. Le vecteur DM est alors dans le plan yOz (*i.e.* il a des composantes dy et dz non nulles et sa composante selon z étant plus grande que celle selon y).



**Figure II.2.4 :** Représentation des déformations appliquées au complexe modèle (modification des angles  $\theta_y$  et  $\theta_z$ ) créant des composantes  $d_y$  et  $d_z$  du DM et une des OM du triplet résultant du mélange des orbitales pour  $\theta_y=170^\circ$  et  $\theta_z=160^\circ$ . Le vecteur DM est représenté par une flèche rouge.

Le tableau II.2.2 et l'équation II.2.8 permet de constater que seules les composantes  $d_y$  et  $d_z$  sont créées.  $d_z$  provient du mélange entre d'une part  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}$  et d'autre part entre  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ .  $d_y$  est produit par le mélange de  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xz}$ , par celui entre  $d_{z^2}$  et  $d_{xz}$  et enfin par le mélange entre  $d_{yz}$  et  $d_{xy}$ . Pour les déformations considérées, les coefficients des OM sur les OA  $d_{yz}$  et  $d_{z^2}$  sont si petits que le poids sur les déterminants impliquant une simple occupation de ces OA est inférieur à 1%. Il est ainsi possible, sans perte notable de précision, de restreindre notre expression des composantes du DM aux contributions principales :

$$d_z = -4\xi(\alpha'\beta'(\alpha^2 - \beta^2) - \alpha\beta(\alpha'^2 - \beta'^2)) \quad (\text{Eq.II.2.9})$$

$$d_y = -\xi\sqrt{6}(\alpha'\gamma'(\alpha^2 - \gamma^2) - \alpha\gamma(\alpha'^2 - \gamma'^2))$$

Les valeurs des composantes de l'interaction DM sont données dans le tableau II.2.4, à partir d'une part des calculs RASSI-SO et d'autre part de la formule du tableau II.2.2. Les coefficients *ab initio* des fonctions d'onde sont aussi donnés dans ce tableau. Comme nous avons constaté combien il est préférable d'utiliser les valeurs *ab initio*, c'est-à-dire celles des coefficients sur les combinaisons des déterminants  $d_1^A \bar{d}_2^B$ ,  $d_1^B \bar{d}_2^A$ ,  $-d_2^B \bar{d}_1^A$  et  $-d_2^A \bar{d}_1^B$  plutôt qu'à partir de  $\sqrt{\alpha'^2\beta^2}$  ou  $\sqrt{\alpha'^2\beta'^2}$ , seules ces bonnes valeurs sont considérées. On peut constater l'excellent accord entre les valeurs prévues par notre formule et les valeurs RASSI-SO. Comme attendu, la composante du DM la plus grande est selon z car elle est obtenue par application de l'opérateur  $\hat{l}_z \hat{s}_z$  entre les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}$ . Il convient cependant d'être prudent et de ne pas généraliser cette observation dans la mesure où une contribution non

négligeable à  $d_z$  associée au mélange entre les OA  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  ne peut pas être totalement exclue. En d'autres termes, l'équation II.2.8 est générale et il ne faut pas *a priori* exclure de contribution sans analyser le contenu de la fonction d'onde du complexe étudié.

$\alpha^2$	$\beta^2$	$\alpha\beta$	$\alpha'^2$	$\beta'^2$	$\alpha'\beta'$	$ d_z $ à partir de SO-SI	$ d_z $ à partir de la formule
0,8765	0,0971	0,2926	0,8644	0,1041	0,2991	36	36
$\alpha^2$	$\gamma^2$	$\alpha\gamma$	$\alpha'^2$	$\gamma'^2$	$\alpha'\gamma'$	$ d_y $ à partir de SO-SI	$ d_y $ à partir de la formule
0,8765	0,0210	0,1386	0,8644	0,0264	0,1477	19	17

**Tableau II.2.4 :** Valeur en  $\text{cm}^{-1}$  des composantes de l'interaction DM extraites soit du terme extra-diagonal de la matrice SO-RASSI, soit de la formule que nous avons proposée. Les coefficients sont ceux des fonctions d'onde calculés *ab initio*.

## II.2. Effet du premier ordre sur le DM

Comme nous venons de le constater, des valeurs conséquentes de l'interaction DM peuvent être obtenues quand les OM magnétiques résultent du mélange des OA  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}$ . Nous nous sommes inspirés de travaux antérieurs pour tenter d'obtenir des valeurs extrêmement grandes du DM en nous approchant des couplages SO du premier ordre. Nous avons donc considéré le complexe modèle  $\text{Cu}_2\text{Cl}_5^-$  pour lequel la structure de la sphère de coordination de chaque Cu, qui présente une symétrie quasiment  $D_{3h}$ , permet d'anticiper une quasi dégénérescence des OA  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}$ . Nous avons étudié l'évolution du l'interaction DM selon deux types de déformations qui n'entraînent des mélanges qu'entre ces deux OA, à savoir que la molécule reste plane (dans le plan  $xOy$ ) : la première consiste à maintenir la structure autour de chaque Cu et à faire varier l'angle Cu-Cl-Cu autour de l'angle central ; la seconde, inverse à la première, consiste à maintenir l'angle central et à faire varier les angles Cl-Cu-Cl autour de chaque Cu (tout en conservant l'équivalence par symétrie des deux Cu). Dans tous les cas, toutes les distances Cu-Cl restent de 2,0 Å.

Nous avons aussi étudié l'importance de la méthode d'extraction de la valeur du DM en comparant les résultats obtenus en considérant le terme de couplage direct entre les composantes du triplet et le singulett, aux résultats issus de l'application de la théorie des hamiltoniens effectifs ou intermédiaires. De plus, nous avons cherché à comprendre l'impact

de la prise en compte de la corrélation électronique dynamique en effectuant des calculs CAS(6,4)+DDCI. Nous avons ainsi mis en évidence le rôle crucial qu'elle joue sur la valeur du DM grâce aux modifications de la fonction d'onde. Enfin, nous avons établi les mécanismes de couplages entre les configurations « pures » qui conduisent au DM et montré comment ces chemins sont affectés par la corrélation dynamique.

L'effet de l'angle  $\varphi$  sur la valeur du DM est impressionnant. En effet, pour une valeur de  $120^\circ$  (symétrie  $D_{3h}$  locale autour des Cu), l'interaction dépasse les  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ! Il convient cependant de noter que dans le cas de la quasi-dégénérescence des OA  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}$ , 4 états triplet et 4 états singulets (correspondant à des orbitales simplement occupées différentes) sont très proches dans le bas du spectre, pointant les limites du hamiltonien de spin que nous considérons pour modéliser les propriétés du système et montrant la nécessité d'en proposer un plus sophistiqué.

L'article en cours de rédaction sur le sujet est proposé ci-dessous :

# Extraction of Giant Dzyaloshinskii Moriya Interaction from *ab initio* Calculations: First-order Spin- Orbit Coupling Model and Methodological Study

Authors: Mohammed Bouammali,<sup>1</sup> Nicolas Suaud,<sup>1</sup> Rémi Maurice<sup>2</sup> and Nathalie Guihéry<sup>1,\*</sup>

Affiliations:

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, UMR5626, University of Toulouse 3, Paul Sabatier, 18 route de Narbonne, 31062 Toulouse, France

<sup>2</sup> SUBATECH, UMR CNRS 6457, IN2P3/IMT Atlantique/Université de Nantes, 4 rue A. Kastler, 44307 Nantes Cedex 3, France

\*nathalie.guihery@irsamc.ups-tlse.fr

**Abstract:** The Dzyaloshinskii Moriya interaction is expected to be at the origin of interesting magnetic properties, such as multiferroicity, skyrmionic states and exotic spin orders. Despite this, its theoretical determination is far from being established, neither from the point of view of *ab initio* methodologies, nor from that of the extraction technique to be used afterwards. Recently, a very efficient way to increase its amplitude has been demonstrated near the first-order spin-orbit coupling regime. Within the first-order regime, the anisotropic spin Hamiltonian involving the Dzyaloshinskii Moriya operator becomes inappropriate. Nevertheless, in order to approach this regime and identify the spin Hamiltonian limitations, it is necessary to characterize the underlying physics. To this end, we have developed a simple electronic and spin-orbit model describing the first-order regime and used *ab initio* calculations to conduct a thorough methodological study.

---

## I. Introduction

The anisotropic antisymmetric exchange interaction also called Dzyaloshinskii Moriya Interaction (DMI) was introduced phenomenologically in 1958 by Dzyaloshinskii<sup>1,2</sup> in order to describe the magnetic properties of R-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. This interaction was theorized by Moriya two years later,<sup>3,4</sup> leading to the well-known DM vector involved in the anisotropic spin Hamiltonian which, for binuclear systems with spin  $S = 1/2$  magnetic centers, writes:

$$\hat{H}^{model} = J_{AB} \hat{\mathbf{S}}_A \cdot \hat{\mathbf{S}}_B + \hat{\mathbf{S}}_A \cdot \bar{\mathbf{D}}_{AB} \cdot \hat{\mathbf{S}}_B + \mathbf{d}_{AB} \cdot \hat{\mathbf{S}}_A \times \hat{\mathbf{S}}_B \quad (1)$$

where  $\hat{\mathbf{S}}_i$  is the spin vector operator on center  $i=\{A,B\}$ ,  $J_{AB}$  is the isotropic magnetic exchange,  $\bar{\mathbf{D}}_{AB}$  is the symmetric anisotropy tensors of exchange and  $\mathbf{d}_{AB}$  is the DM vector, the three components of which are here labelled  $d_x$ ,  $d_y$  and  $d_z$  relatively to the X, Y and Z axes. Since its introduction, the DMI has been used in the rationalization of many exotic magnetic properties of interest in spintronic, quantum computing, multiferroicity, etc.<sup>5-10</sup>

As for the other parameters of magnetic anisotropy, the microscopic origin of lies in the concomitant presence of spin-orbit couplings and particular symmetry conditions.<sup>11,12</sup> Magnetic anisotropy parameters have been intensively studied using quantum chemistry approaches,<sup>13-15</sup> and the procedure of extraction of various parameters from the Hamiltonian theory has been proved to be very efficient.<sup>12,16-21</sup> Nevertheless, only a few papers from theoretical chemistry reporting calculations of the DMI<sup>22-25</sup> have been published and none of these works was devoted to a methodological study. As this interaction comes from the spin-orbit couplings (SOC) between the electronic ground and excited magnetic states, it is expected that its amplitude is affected by electron correlation. Furthermore, as we show here after, this property does not only strongly depend on the state energies, which is essentially the case for the other anisotropic parameters, but also strongly on the wave functions. A method that revises the coefficients of the wave function under the effect of electron correlation is required as well as a procedure of extraction that accounts for these corrections. For this reason, we have developed a computational procedure that allows us to use dynamically correlated wave functions instead of the non-dynamically correlated Complete Active Space Self Consistent Field ones. This procedure is general, i.e. not solely applicable to the computation of the DMI, since it is applicable to any situation for which coupling between two relativistic (read  $M_S$  components of spin-orbit free states) references is required.

A very recent paper<sup>25</sup> has identified through analytical derivations and *ab initio* calculations the main chemical ingredients that govern both the orientation and amplitude of the DMI. We have also proposed an analytical formula that reproduces very well the magnitude of the DMI components far from the first-order SOC regime. One of the main conclusions of this article was that an efficient way to increase the DMI is to approach without reaching the first-order SOC regime, *i.e.* to design complexes with geometries where  $d_{x^2-y^2}$  and  $d_{xy}$  (or eventually  $d_{xz}$  and  $d_{yz}$ ) orbitals are quasi-degenerate. Unfortunately, as soon as we approach this regime, the usual method of extraction of DMI

(*i.e.* directly from the spin-orbit coupling of the lowest electronic states) fails. Moreover, in the first-order SOC regime, the anisotropic multi-spin model Hamiltonian (Equation 1) becomes unreliable and a first-order model that describes all the almost degenerate states is required.

In this paper, we will therefore extract the matrix of this first-order SOC model and show that the DMI results from both electronic and spin-orbit couplings involving excited states. The impact of electron correlation on these matrix elements and consequently on the DMI will be studied. Finally, a second order-expression of the DMI only valid far enough from the first-order SOC regime will be proposed.

The effective Hamiltonian theory<sup>26,27</sup> is a method of choice for the extraction of parameters. Nevertheless, near the first-order SOC regime, the projection of the *ab initio* states onto the model space may become small enough to question the validity of this extraction procedure. We will show that the intermediate Hamiltonian theory, which is specially designed to overcome this difficulty give exactly the same value in the peculiar case of the extraction of the DMI, *i.e.* the effective Hamiltonian theory remains valid even when the projections onto the model space are weak.

The paper is organized as follows. In section II, we have presented the analytical derivation of the first-order SOC matrix, followed by the *ab initio* methods used, the theory of extraction and the computational details. Section III, divided in two subsections, discusses the results obtained on a model complex made of two Cu(II) ions. In a first subsection dedicated to the methodological study, the impact of i) basis set expansion, ii) active space content iii) electron correlation and iv) extraction procedures are analyzed in details with the aim of determining the calculation conditions required to accurately determine the DMI. The second subsection will be dedicated to unravel the physical origin of the DMI close to the first-order SOC regime.

## II Theory and computation

In this article, we focus on the effective coupling between two  $S = \frac{1}{2}$  magnetic sites. Let  $a$  ( $a'$ ) and  $b$  ( $b'$ ) be the magnetic orthogonal atomic orbitals (AO) of the triplet (singlet) state; *i.e.* the orthogonalized orbitals bearing the unpaired electrons optimized for the two states in a state specific manner. The magnetic orbitals are different in the triplet and singlet states when they are optimized in a state specific manner. The spin-orbit interaction couples the  $M_S$  components of the two electronic states differently generating the components of both symmetric and antisymmetric anisotropic tensors. The matrix of the model Hamiltonian of Equation 1 in the basis of the singlet and triplet spin components writes:

$(\hat{H}^{model}) =$

$$\begin{array}{llll}
 T_1^+ = |ab\rangle & T_1^0 = \left| \frac{-b\bar{a}+a\bar{b}}{\sqrt{2}} \right\rangle & T_1^- = |\bar{ab}\rangle & S_1 = \left| \frac{b'\bar{a'}+a'\bar{b'}}{\sqrt{2}} \right\rangle \\
 \langle ab| & \frac{J_1}{4} + \frac{D_{zz}}{4} & \frac{D_{xz}-iD_{yz}}{2\sqrt{2}} & \frac{(D_{xx}-D_{yy}-2iD_{xy})}{4} & \frac{d_y+id_x}{2\sqrt{2}} \\
 \left| \frac{-b\bar{a}+a\bar{b}}{\sqrt{2}} \right| & \frac{D_{xz}+iD_{yz}}{2\sqrt{2}} & \frac{J_1}{4} - \frac{D_{zz}}{4} + \frac{(D_{xx}+D_{yy})}{4} & -\frac{D_{xz}-iD_{yz}}{2\sqrt{2}} & -\frac{id_z}{2} \\
 \langle \bar{ab}| & \frac{(D_{xx}-D_{yy}+2iD_{xy})}{4} & -\frac{D_{xz}+iD_{yz}}{2\sqrt{2}} & \frac{J_1}{4} + \frac{D_{zz}}{4} & \frac{d_y-id_x}{2\sqrt{2}} \\
 \left| \frac{b'\bar{a'}+a'\bar{b'}}{\sqrt{2}} \right| & \frac{d_y-id_x}{2\sqrt{2}} & \frac{id_z}{2} & \frac{d_y+id_x}{2\sqrt{2}} & -\frac{3J_1}{4} - \frac{D_{zz}}{4} - \frac{(D_{xx}+D_{yy})}{4}
 \end{array} \quad (2)$$

where  $T_1^+, T_1^0, T_1^-$  are respectively the  $Ms=1, Ms=0, Ms=-1$  components of the lowest triplet state  $T_1$  and  $S_1$  is the lowest singlet state;  $J_1$  is the isotropic magnetic exchange;  $D_{xy}, D_{xz}$ , etc. are the components of the symmetric  $\bar{D}_{AB}$  tensor of anisotropic exchange and  $d_x, d_y$  and  $d_z$  the respective X, Y and Z components of the DM vector. The DMI only couples the singlet with the three  $Ms$  components of the triplet. Its determination therefore requires the calculation of the SOCs between these two electronic states. It should be noted that as the DM components relate to off-diagonal matrix elements, their amplitudes are completely determined by the coefficients of the various determinants involved in the singlet and triplet wave functions. As such, the DMI extracted from *ab initio* calculations should be strongly dependent on the effects of both non-dynamic and dynamic correlations on the wave functions.

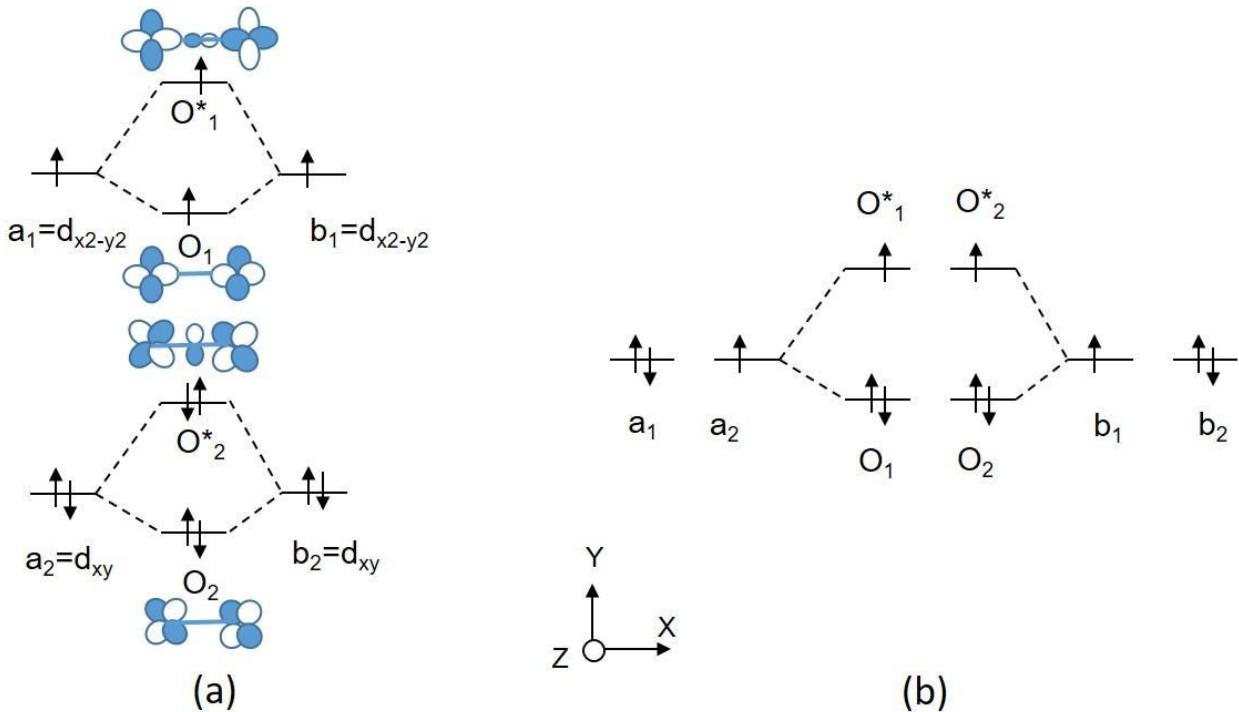
*Analytical derivation of the first-order SOC matrix:*

Let us determine the spin-orbit matrix in the basis of the non-coupled functions, *i.e.* the functions of a centrosymmetric molecule, such as complex **1** with  $\theta = 180^\circ$  (see Figure 1), that cannot couple for symmetry reasons. As the system will be distorted with the angle  $\theta = 170^\circ$ , the following demonstration uses the symmetries of the  $C_{2v}$  point group. One should pay attention to the fact that the irreducible representations have been relabeled in order to be compatible with the  $C_2$  axis along the Y Cartesian axis. Considering two local d orbitals per center, that can mix when applying a distortion, and the six electrons that populate them, one may build four triplet and four singlet states. Let us call  $a_1$  ( $a_2$ ) and  $b_1$  ( $b_2$ ) the  $d_{x^2-y^2}$  ( $d_{xy}$ ) OAOs located on centers A and B respectively. The lowest ( $O_1$  and  $O_2$ ) and highest ( $O_1^*$  and  $O_2^*$ ) molecular orbitals (MOs) resulting from the through bridging ligand interaction between the orthogonalized atomic orbitals write:

$$O_1 = \frac{a_1 + b_1}{\sqrt{2}}; O_2 = \frac{a_2 + b_2}{\sqrt{2}}; O_1^* = \frac{a_1 - b_1}{\sqrt{2}}; O_2^* = \frac{a_2 - b_2}{\sqrt{2}} \quad (3)$$

According to the values of the angles  $\theta$  and  $\varphi$ , the MO diagram will adopt two different profiles that are represented in Scheme 1. Far from the first-order SOC regime, the MO diagram will be that shown in Scheme 1(a) where the two unpaired electrons will be in the  $d_{x^2-y^2}$  orbitals. For a degeneracy of

the local d orbitals (see Scheme 1(b)), i.e. in the first-order SOC regime, the ground state will have the unpaired electrons in both  $d_{x^2-y^2}$  and  $d_{xy}$  orbitals.



Scheme 1: Molecular orbital diagrams in the two limit cases: (a) far from first-order SOC regime and (b) in the first-order SOC regime.

Before distortion, i.e. when the angle  $\widehat{Cu-Cl-Cu}=180^\circ$ , the four lowest triplet and singlet states are not coupled. They will be called “uncoupled” functions in the following and serve as basis for future analysis. They can be written as linear combinations of determinants expressed as functions of MOs or OAOs:

$$T_1^1(^3B_2) = -|O_1 O_1^*| = |a_1 b_1|; T_1^0(^3B_2) = \frac{|a_1 \bar{b}_1| - |b_1 \bar{a}_1|}{\sqrt{2}}; S_1(^1A_1)$$

$$= \frac{|a_1 \bar{b}_1| + |b_1 \bar{a}_1|}{\sqrt{2}}$$

$$T_2^1(^3B_2) = \frac{|O_1 O_2| - |O_1^* O_2^*|}{\sqrt{2}} = \frac{|a_1 b_2| + |b_1 a_2|}{\sqrt{2}}; \quad (4)$$

$$T_2^0(^3B_2) = \frac{|a_1 \bar{b}_2| + |b_1 \bar{a}_2| - |a_2 \bar{b}_1| - |b_2 \bar{a}_1|}{2};$$

$$S_2(^1B_2) = \frac{|a_1 \bar{b}_2| + |b_1 \bar{a}_2| + |a_2 \bar{b}_1| + |b_2 \bar{a}_1|}{2}$$

$$\begin{aligned}
 T_3^1(^3A_1) &= \frac{|O_1 O_2^*| - |O_1^* O_2|}{\sqrt{2}} = \frac{-|a_1 b_2| + |b_1 a_2|}{\sqrt{2}}; \\
 T_3^0(^3A_1) &= \frac{-|a_1 \bar{b}_2| + |b_1 \bar{a}_2| - |a_2 \bar{b}_1| + |b_2 \bar{a}_1|}{2}; \\
 S_3(^1A_1) &= \frac{-|a_1 \bar{b}_2| + |b_1 \bar{a}_2| + |a_2 \bar{b}_1| - |b_2 \bar{a}_1|}{2} \\
 T_4^1(^3B_2) &= -|O_2 O_2^*| = |a_2 b_2|; \quad T_4^0(^3B_2) = \frac{|a_2 \bar{b}_2| - |b_2 \bar{a}_2|}{\sqrt{2}}; \quad S_4(^1A_1) \\
 &= \frac{|a_2 \bar{b}_2| + |b_2 \bar{a}_2|}{\sqrt{2}}
 \end{aligned}$$

where the valence bond ionic components ( $\text{Cu}^{3+}$ - $\text{Cu}^+$ ) have been neglected.

For symmetry reasons the three triplets of  $B_2$  symmetry  $T_1$ ,  $T_2$  and  $T_4$  interact together while the three singlets of  $A_1$  symmetry  $S_1$ ,  $S_3$  and  $S_4$  interact together through the exact electronic Hamiltonian  $H^{El}$ . when the geometrical distortion induces a mixing (hybridization) of the local  $d_{xy}$  and  $d_{x^2-y^2}$  (i.e.  $a_1$  ( $b_1$ ) with  $a_2$  ( $b_2$ )) orbitals. For the triplet states these interactions are:

$$\begin{aligned}
 h_1 &= \langle T_1^0 | H^{El} | T_2^0 \rangle = \frac{\langle a_1 b_1 | H^{El} | a_1 b_2 \rangle - \langle a_1 b_1 | H^{El} | a_2 b_1 \rangle}{\sqrt{2}} \\
 &= \frac{\langle b_1 | F_{a_1}^{eff.} | b_2 \rangle - \langle a_1 | F_{b_1}^{eff.} | a_2 \rangle}{\sqrt{2}} \\
 h_2 &= \langle T_4^0 | H^{El} | T_2^0 \rangle = \frac{\langle a_2 b_2 | H^{El} | a_1 b_2 \rangle - \langle a_2 b_2 | H^{El} | a_2 b_1 \rangle}{\sqrt{2}} = \quad (5) \\
 &= \frac{\langle a_2 | F_{b_2}^{eff.} | a_1 \rangle - \langle b_2 | F_{a_2}^{eff.} | b_1 \rangle}{\sqrt{2}}
 \end{aligned}$$

where  $F^{eff.}$  are effective Fock operators. The Fock operators are here effective, as they would be zero for symmetry reasons if one calculates them within the subspace of the  $d$  orbitals only. These interactions are mediated by the ligand orbitals that can mix with both of them when distorting the system. This is what is usually called hybridization in the language of chemists. Their values differ in the singlet and triplet states since, due to the exchange integrals, the Fock operators are different for these two states. For this last reason we will call  $h'$  the interactions between the singlet states ( $h'_1 = \langle S_1 | H^{El} | S_3 \rangle$  and  $h'_2 = \langle S_3 | H^{El} | S_4 \rangle$ ). Let us call  $E_1$ ,  $E_2 \approx E_3$  and  $E_4$  the energies of the singlet functions and  $K_1$ ,  $K_2 \approx K_3$  and  $K_4$  the energy difference between the uncoupled singlet and triplet states of the same electronic configuration (these effective interactions should be close to twice the direct exchange integrals). All these electronic interactions give rise to the coupled electronic states  $S'_1$ ,  $S'_2$ ,  $S'_3$ ,  $S'_4$ ,  $T'_1$ ,  $T'_2$ ,  $T'_3$  and  $T'_4$  that are computed using *ab initio* methods. They are linear combinations of the previous uncoupled states plus other determinants (ionic and also excited configurations at dynamically correlated levels of calculations). The energy difference between the coupled singlet and triplet states of the same configuration are the magnetic couplings and are called here after  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J_3$  and  $J_4$ . They are known to be very sensitive to electron correlation.<sup>28</sup>

The state interaction method introduces the SOC between all  $M_s$  components of the coupled states ( $S'_i$  and  $T'_i$ ). In order to develop a model that introduces both the electronic and spin-orbit interactions, the here proposed SOC matrix is expressed in the basis of the uncoupled states ( $S_i$  and  $T_i$ ). The off-diagonal elements of the SOC matrix can be analytically calculated using the spin-orbit operator  $\hat{H}^{SO} = \xi (\vec{l}_1 \cdot \vec{s}_1 + \vec{l}_2 \cdot \vec{s}_2)$  where  $\vec{l}_i$  and  $\vec{s}_i$  are the angular and spin momenta respectively of electron  $i$  and  $\xi$  is the spin-orbit constant (we consider a spherical approximation of the SOC). In the  $M_s=0$  subspace, the Hamiltonian matrix involving both the electronic Hamiltonian  $H^{EL}$  and spin-orbit  $H^{SO}$  interactions writes:

	$ S_1\rangle$	$ S_2\rangle$	$ S_3\rangle$	$ S_4\rangle$	$ T_1^0\rangle$	$ T_2^0\rangle$	$ T_3^0\rangle$	$ T_4^0\rangle$
$\langle S_1  $	$E_1$		$h'_1$			$i\xi\sqrt{2}$		
$\langle S_2  $		$E_2$						
$\langle S_3  $	$h'_1$		$E_3 \sim E_2$	$h'_2$	$i\xi\sqrt{2}$			$i\xi\sqrt{2}$
$\langle S_4  $				$h'_2$	$E_4$		$i\xi\sqrt{2}$	
$\langle T_1^0  $			$-i\xi\sqrt{2}$		$E_1 + K_1$	$h_1$		
$\langle T_2^0  $	$-i\xi\sqrt{2}$			$-i\xi\sqrt{2}$	$h_1$	$E_2 + K_2$		$h_2$
$\langle T_3^0  $							$E_3 + K_3 =$ $\sim E_2$ $+ K_2$	
$\langle T_4^0  $			$-i\xi\sqrt{2}$			$h_2$		$E_4 + K_4$

where some bielectronic integrals that are expected to be small have not been reported, in particular those between  $T_1^0$  and  $T_4^0$  and between  $S_1$  and  $S_4$  which interact for symmetry reasons. Looking at this matrix, one may first note that for symmetry reasons the states  $S_2$  and  $T_3^0$  do not interact with any other function and can be erased from the model. It also appears that the SOC between  $S_1$  and  $T_1^0$  is strictly zero, showing that the  $d_z$  component of the DM vector is not a direct interaction but arises from complex mechanisms that go through both a SOC between  $S_1$  and  $T_2^0$  ( $T_1^0$  and  $S_3$ ) and an electronic coupling between  $T_2^0$  and  $T_1^0$  ( $S_3$  and  $S_1$ ). When these states are far apart in energy a second order estimation of the matrix element between the coupled singlet  $S'_1$  and triplet  $T'^0_1$  states would be given by:

$$\langle S'_1 | H^{SO} | T'^0_1 \rangle^{(2)} = \frac{\langle S_1 | H^{SO} | T_2^0 \rangle \langle T_2^0 | H^{EL} | T_1^0 \rangle}{E_2 + K_2 - E_1} + \frac{\langle S_1 | H^{EL} | S_3 \rangle \langle S_3 | H^{SO} | T_1^0 \rangle}{E_3 + K_3 - E_1} \quad (6)$$

Higher-order mechanisms also contribute such as for instance the following fourth-order one:

$$\langle S_1 | H^{EL} | S_3 \rangle \langle S_3 | H^{SO} | T_4^0 \rangle \langle T_4^0 | H^{EL} | T_2^0 \rangle \langle T_2^0 | H^{EL} | T_1^0 \rangle \quad (7)$$

and their contribution is expected to become important close to the first-order SOC regime.

*Computational information and procedure of extraction:*

MOLCAS(8.0)<sup>34-36</sup> code has been used to perform Complete Active Space Self-Consistent Field (CASSCF) calculations in order to introduce non-dynamic correlation. To study the impact of dynamic correlation on both the energies and wave functions, Difference Dedicated Configuration (DDCI)<sup>37,38</sup> calculations have been performed with the CASDI code.<sup>39</sup> To take into account the relativistic contributions, the *ab initio* Spin-Orbit-State-Interaction (SO-SI)<sup>40</sup> method implemented in MOLCAS has then been used. It proceeds in two steps: i) the calculation of the electronic states energies which can be performed at various levels of correlations, ii) the diagonalization of the SO-SI matrix obtained by calculating the SOC between the  $M_S$  components of the lowest states. While the electronic energies introduced in the SO-SI matrix (diagonal elements) can be easily changed in order to evaluate the impact of dynamic correlation, the wave functions used in this method are usually the CASSCF ones. To appreciate the impact of correlated wave functions on the DMI we have projected the DDCI vectors onto the CASSCF ones and orthonormalized these projections. These new correlated functions even if re-expressed in the CASSCF determinant basis are “decontracted” under the effect of dynamic correlation. They are then used in the second step of the *ab initio* calculations *i.e.* the SO-SI procedure. To evaluate the impact of the basis set extension we have used three different basis ANO-RCC-V(D,T,Q)ZP<sup>41</sup> where D, T and Q stand for double, triple and quadruple.

Concerning the values of the DMI, we have used three different procedures of extractions: i) the direct SO-SI matrix element between the lowest triplet and singlet states, ii) the effective Hamiltonian theory and iii) the intermediate Hamiltonian theory. Since the effective and intermediate Hamiltonian theories provide identical results and as the former has been explained in many articles, we have detailed these two procedures of extraction in the supporting information. Finally, the numerical matrices of our electronic and spin-orbit model expressed in the space of the six uncoupled functions have been extracted from the *ab initio* results using the effective Hamiltonian.

The effective Hamiltonian theory<sup>26</sup> is a method of choice for both the determination of appropriate model Hamiltonians and the attribution of values to their various effective interactions. Nevertheless, in the present study we are looking for geometrical structures close to those in which first-order SOC applies. As a consequence, the low energy spectrum is not limited to  $S'_1$  and  $T'^0_1$ . If one wants to restrict to these two states, the projections of the *ab initio* wave function onto the model space may become quite low and the effective Hamiltonian theory questionable. In order to show that in the considered case, the effective Hamiltonian theory is still valid, we have used another method of extraction based on both the intermediate Hamiltonian theory and a multistate dressing of the model matrix. This last method was first proposed in the context of a multireference coupled cluster theory<sup>29,30</sup> and has been adapted here for the extraction of effective interactions. In order to explain the advantages of the intermediate Hamiltonian theory over the effective Hamiltonian one, we recall both methods in supporting information and detail both procedures of extractions in the simple case of the extraction of  $d_z$ . In the case where it is possible to calculate *ab initio* all the target states, the intermediate Hamiltonian theory provides the same results as the effective Hamiltonian one, and the latter method is still reliable even if the projection of the states becomes low. We invite the interested reader to refer to section S1.

### III Results and discussion

Calculations have been performed on a model dinuclear system of Cu(II) bridged by a Cl<sup>-</sup> ion, namely the Cu<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub><sup>-</sup> system (see Figure 1). In the studied geometries an angle  $\theta=\widehat{CuClCu}=170^\circ$  (with the bridging Cl<sup>-</sup>) has been introduced in order to create a DM vector along the Z direction and a value of the angle  $\varphi=\widehat{ClCuCl}=130^\circ$  (with external Cl<sup>-</sup>) has been imposed such that the local environment of both Cu(II) is close to D<sub>3h</sub> symmetry point group, *i.e.* a non-negligible first-order SOC contribution to the DMI is expected. In order to appreciate the impact of the first-order SOC on the reliability of both the calculation of DMI and its extraction, calculations have also been performed for angles varying between  $\varphi=120^\circ$  and  $170^\circ$ . As already seen in reference<sup>25</sup> for the angle  $\varphi=120^\circ$  the first-order SOC results in an almost degenerate spectrum and the spin Hamiltonian of equation 1 which is spanned on the product of a single doublet per center is no more valid. The considered distortions only create a DM vector in the Z direction, hence only the magnitude of the algebraic value d<sub>z</sub> of the vector varies (and not its orientation). The magnetic orbitals are linear combinations of the where d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> and d<sub>xy</sub> orbitals; one magnetic MO obtained using a state specific CAS(2,2)SCF for the triplet state is depicted in Figure 1. One should mention that visually, it is difficult to appreciate the difference between this orbital and those optimized with a larger active space and/or in an average way.

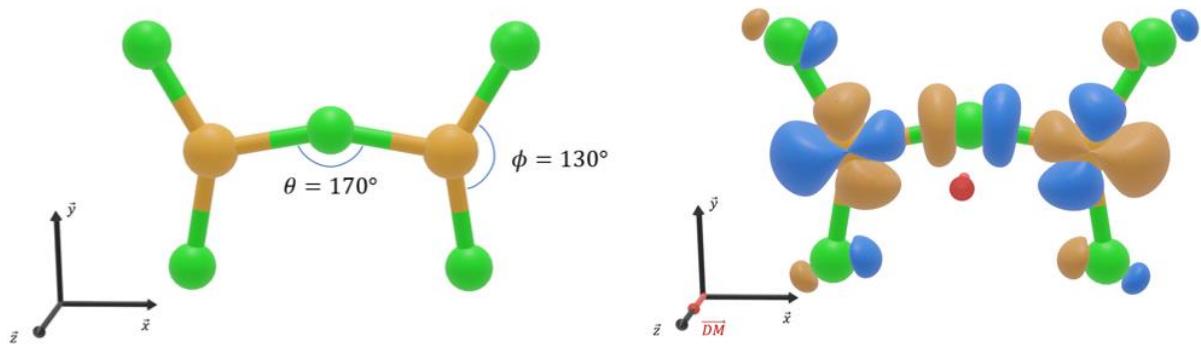


Figure 1: Model complex **2** Cu<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub><sup>-</sup> (left) with angular deformations  $\theta$  and  $\varphi$  generating a d<sub>z</sub> component of the DMI; One magnetic MO (right) of the triplet state resulting from the mixing between d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> and d<sub>xy</sub> orbitals for the angles  $\theta=170^\circ$  and  $\varphi=130^\circ$ . The calculated DM vector (in red) is also represented (right) centered on the origin of the axes frame (middle of the segment Cu(II) – Cu(II)).

Our *ab initio* methodological study consists in testing the effect of the basis sets, the impact of the active space extent, the role of having different orbitals sets and the impact of dynamic correlation. We will also endeavor to show the impact of the extraction method on the DMI values in cases where we approach a situation where the first-order SOC becomes non-negligible.

## II. Spin-orbit free results:

Three different active spaces have been considered including i) the five 3d orbitals of each Cu(II) leading to a CAS(18,10)SCF in which the orbitals have been averaged separately for 25 triplets and 25 singlets (corresponding to all single excitations on each copper), ii) only the  $d_{x^2-y^2}$  and  $d_{xy}$  orbitals of each copper (as only these orbitals mix in the distorted structure), leading to a CAS(6,4)SCF in which the orbitals have been averaged separately for four triplets and four singlets and iii) the two magnetic orbitals leading to a state specific CAS(2,2)SCF (that are linear combinations of  $d_{x^2-y^2}$  and  $d_{xy}$ ). Finally, a CAS(2,2) singlet state calculation has been performed using the CAS(2,2)SCF orbitals of the triplet state, in order to illustrate the importance of having two different orbital sets to calculate the DMI. Figure 2 reports the spectra obtained for these three active spaces and using double-, triple- and quadruple-zeta plus polarization basis sets.

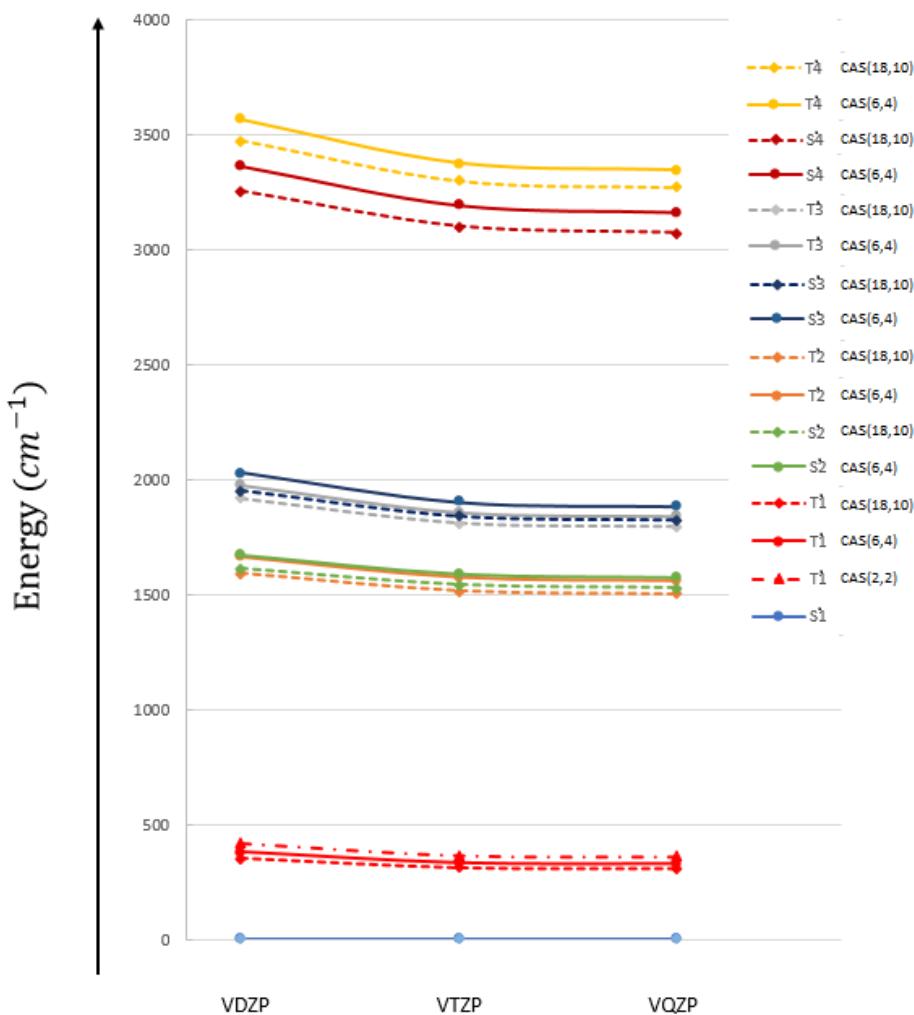


Figure 2:  $\text{Cu}_2\text{Cl}_5^-$  with angles  $\theta = 170^\circ$  and  $\phi = 130^\circ$ . Vertical spectrum in  $\text{cm}^{-1}$  of the 4 triplet (noted  $T'$ ) and 4 singlet (noted  $S'$ ) states obtained from the CAS(18,10)SCF (dashed lines) and CAS(6,4)SCF (plain lines) calculations with double zeta (VDZP), triple zeta (VTZP) and quadruple zeta (VQZP) basis sets. The triplet states obtained at the CAS(2,2)SCF level appear with dot-dashed lines. The lowest singlet is taken as zero of energy in all calculations.

While it is quite well-known that the electronic energies slowly converge as functions of the basis set extension, we may see that the vertical spectrum is converged here as soon as we use the triple zeta basis set. As the VDZP basis set is not reliable enough, we will only study the dependence of the parameters to the VTZP and VQZP basis sets in the following.

The spectrum changes little for the different choices of active spaces and the largest discrepancy is obtained for the highest triplet and singlet states indexed 4. Nevertheless one may note that the magnetic couplings  $J_i = E(T'_i) - E(S'_i)$  are very similar for the CAS(6,4) and CAS(18,10) active spaces as can be seen in Table 1. Two kinds of calculations were carried out using: i) two sets of average MOs, one for the singlets and the other one for the triplets (noted CASSCF) and ii) a single set of MOs averaged on the triplets (noted CASCI).

cm-1	CAS(2,2)SCF / CAS(2,2)CI		CAS(6,4)SCF / CAS(6,4)CI		CAS(18,10)SCF* / CAS(18,10)CI *	
	VTZP	VQZP	VTZP	VQZP	VTZP	VQZP
<b>J<sub>1</sub></b>	365 / 254	361 / 251	335 / 310	331 / 306	312 / 303	307 / 301
<b>J<sub>2</sub></b>	-	-	-12 / -29	-12 / -30	-25 / -31	-26 / -31
<b>J<sub>3</sub></b>	-	-	-43 / -28	-42 / -27	-33 / -30	-33 / -30
<b>J<sub>4</sub></b>	-	-	182 / 183	182 / 183	199 / 194	198 / 195

Table 1: Cu<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub><sup>-</sup> with angle  $\theta = 170^\circ$  and  $\varphi = 130^\circ$ . Magnetic couplings (see text) obtained with the three different active spaces and the VTPZ and VQZP basis sets.

Although the results are quite consistent, it is well-known that magnetic couplings are very sensitive to dynamic correlation, meaning that an important part of the physics is still missing. DDCI calculations were therefore performed using the CAS(6,4) zeroth-order space and the triple zeta basis which both happen to provide similar results than CAS(18,10) and the quadruple zeta basis. The validity of the DDCI method is based on the non-differential effect of inactive di-excitations on the states generated by the CAS. This strict cancellation at the second-order of perturbations of the di-excitations effect on the spectrum is only possible if the MOs are identical for all states. Calculations have therefore been performed on the triplet averaged orbitals as it is usually done in magnetic systems. The magnetic couplings obtained at the DDCI level are reported in Table 2. It reveals the dramatic effect of dynamic correlation, and in particular the expected important increase of the antiferromagnetic contribution.<sup>28</sup> The coefficients of these coupled functions on the uncoupled functions are given at both levels of calculations (CASCI and CAS+DDCI) in Table 3. The DDCI wave functions have been projected onto the CAS space. One may notice that dynamic correlation increases the mixings between S<sub>1</sub> and S<sub>3</sub> slightly, and between T<sub>1</sub><sup>0</sup> and T<sub>2</sub><sup>0</sup> dramatically, which should have consequences on the value of the DMI.

cm <sup>-1</sup>	E(triplet)-E(singlet) CAS(6,4)DDCI
<b>J<sub>1</sub></b>	843
<b>J<sub>2</sub></b>	-33
<b>J<sub>3</sub></b>	-5
<b>J<sub>4</sub></b>	424

Table 2: Cu<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub><sup>-</sup> with angles  $\theta = 170^\circ$  and  $\varphi = 130^\circ$ . Magnetic couplings (see text) in cm<sup>-1</sup> obtained at the CAS(6,4) + DDCI level using the averaged MOs of the triplets and the VTZP basis set.

	$S'_1$ CASCI / +DDCI	$S'_2$ CASCI / +DDCI	$S'_3$ CASCI / +DDCI	$S'_4$ CASCI / +DDCI		$T'_1{}^0$ CASCI / +DDCI	$T'_2{}^0$ CASCI / +DDCI	$T'_3{}^0$ CASCI / +DDCI	$T'_4{}^0$ CASCI / +DDCI
Proj. (%)	99.76 / 99.00	99.69 / 99.08	99.87 / 99.85	99.76 / 99.29	Proj. %	99.98 / 99.97	99.81 / 99.10	100 / 99.98	99.89 / 99.82
$S_1$	<b>0.9874</b> / <b>0.9814</b>	0.0 / 0.0	-0.1520 / -0.1672	+0.0019 / +0.0228	$T_1{}^0$	<b>0.9986</b> / <b>0.9924</b>	0.0512 / -0.1232	0.0 / 0.0	-0.0114 / -0.0164
$S_2$	0.0 / 0.0	<b>0.9985</b> / <b>0.9954</b>	0.0 / 0.0	0.0 / 0.0	$T_2{}^0$	-0.0518 / 0.1165	<b>0.9869</b> / <b>0.9757</b>	0.0 / 0.0	-0.1477 / -0.1626
$S_3$	0.1499 / 0.1629	0.0 / 0.0	<b>0.9854</b> / <b>0.9850</b>	+0.0693 / -0.0146	$T_3{}^0$	0.0 / 0.0	0.0 / 0.0	<b>1.0</b> / <b>0.9999</b>	0.0 / 0.0
$S_4$	-0.0128 / -0.0194	0.0 / 0.0	-0.0675 / +0.0180	<b>0.9964</b> / <b>0.9961</b>	$T_4{}^0$	0.0042 / 0.0348	0.1465 / 0.1545	0.0 / 0.0	<b>0.9884</b> / <b>0.9856</b>

Table 3:  $\text{Cu}_2\text{Cl}_5^-$  with angles  $\theta = 170^\circ$  and  $\varphi = 130^\circ$ . Decomposition of the wave function (projected onto the CAS(6,4) and renormalized for DDCI) of the four lowest singlet and triplet states obtained for different MOs sets either at the CAS(6,4)CI or CAS(6,4)+DDCI levels with the MOs average on the triplets. The second line gives the projection of the computed coupled functions onto the analytically calculated uncoupled ones (see equation 4), the difference to 100% comes from ionic forms as the DDCI wave functions have been projected onto the CAS space.

### III.2 Spin-orbit results

The physical origin of DMI lies in the relativistic effects. Its magnitude has been extracted from the *ab initio* calculations either directly from the elements of the SO-SI method between the lowest singlet and triplet states or using the effective and intermediate Hamiltonian theories that provide the same values. Results are reported in Table 4.

(cm <sup>-1</sup> )	Basis set	CAS(2,2)SCF / CAS(2,2)CI	CAS(6,4)SCF / CAS(6,4)CI	CAS(18,10)SCF / CAS(18,10)CI
<i>/d/</i> from SO matrix	<b>VTZP</b>	<b>250 / 1.8</b>	<b>228 / 221</b>	<b>231 / 228</b>
	VQZP	251 / 1.8	228 / 221	232 / 228
<i>/d/</i> from H <sup>eff</sup> or H <sup>int</sup>	<b>VTZP</b>	<b>250 / 1.8</b>	<b>156 / 151</b>	<b>153 / 151</b>
	VQZP	251 / 1.8	155 / 150	152 / 149

Table 4: Cu<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub><sup>-</sup> with angles θ = 170° and φ = 130°. Values in cm<sup>-1</sup> of the DMI extracted from either the SO matrix element of the SO-SI method or from the effective and intermediate Hamiltonian theories. Two different MO sets are used, see text.

First of all, one may notice that the two kinds of extractions using either the effective or intermediate Hamiltonian theory lead to the same values for the CAS(2,2)SCF calculations, as already mentioned in section II. We will therefore only use the effective Hamiltonian theory procedure in the following.

DMI values obtained using both basis sets are very similar confirming that VTZP is enough for DMI calculation. The comparison of the results obtained with different active spaces shows that while the CAS(6,4) and CAS(18,10) provide similar results, the CAS(2,2) gives quite different DMI values. One should note that, as expected from the analytical derivation reported in a previous article,<sup>25</sup> the use of a unique set of MOs produces zero (or almost zero) DMI values, if the two states are obtained using two magnetic orbitals resulting from the simple combination of the local d orbitals (plus “tails” on the ligands of course), *i.e.* at the state average CAS(2,2)CI level.

When using two different sets of MOs, *i.e.* at the state specific CAS(2,2)SCF level, the mixing of the  $d_{x^2-y^2}$  and  $d_{xy}$  orbitals takes place with a somewhat larger flexibility which is reflected in the appearance of different coefficients in the following magnetic orbitals  $a(b)$  and  $a'(b')$  for the two states:

$$a = \alpha a_1 + \beta a_2 \quad b = -\alpha b_1 + \beta b_2 \quad a' = \alpha' a_1 + \beta' a_2 \quad b' = -\alpha' b_1 + \beta' b_2 \quad (8)$$

where the  $\alpha(\alpha')$  and  $\beta(\beta')$  coefficients are the mixing coefficients between the d orbitals in the triplet (singlet) state. This hybridization of the orbitals actually mixes  $T_1$  with  $T_2$  and  $T_4$  and  $S_1$  with  $S_3$  and  $S_4$  in a constrained manner that results in the following functions:

$$\begin{aligned} T'_1^0 &= -\alpha^2 T_1^0 + \beta^2 T_4^0 + \alpha\beta\sqrt{2}T_2^0 \\ S'_1 &= -\alpha'^2 S_1 + \beta'^2 S_4 + \alpha'\beta'\sqrt{2}S_3 \end{aligned} \quad (9)$$

As soon as the active space contains both local  $d_{x^2-y^2}$  and  $d_{xy}$  orbitals, *i.e.* CAS(6,4), one sees that the  $\alpha\beta$  ( $\alpha'\beta'$ ) product (that is actually the coefficient on the  $T_2$  ( $S_3$ ) state) is not strictly equal to  $\sqrt{\alpha^2\beta^2}$  ( $\sqrt{\alpha'^2\beta'^2}$ ), *i.e.* the optimization of the four states simultaneously revises the coefficients of the uncoupled states in the coupled ones. Then, a state specific optimization of the MOs is no more compulsory and the flexibility of both wave functions in the state average enlarged CASSCI calculations is enough to provide accurate results. This reasoning is generalizable to geometries that would mix more than two local d orbitals. Indeed, as already observed previously for distortions that creates two components DMI,<sup>25</sup> the active space must contain all d orbitals that mix in the magnetic MOs.

One should note that at the CAS(2,2)SCF level, the variational procedure tries to capture this effect only through the SCF procedure and the flexibility of the wave function is not enough as soon as the state mixing is important, *i.e.* when approaching the first-order SOC regime. To verify this statement, the results obtained for various angles  $\varphi$  are reported in Table 5. It is interesting to note that far from the first-order SOC regime the two active spaces (CAS(2,2)CI and CAS(6,4)CI) provide similar results which can be attributed to the fact that simple rotations of the orbitals can capture the main physics in this regime. Another important result is that the DMI values extracted from the SO matrix and from the effective Hamiltonian theory are very similar far for the first-order SOC regime and becomes more and more different when approaching first-order SOC. Let us note that for  $\varphi=130^\circ$ , while the spectrum is far from being degenerate, the impact of the first-order SOC is already quite important: a CAS(6,4) calculation is compulsory and the effective Hamiltonian theory must be used to extract the DMI value.

$\varphi$ (°)	CAS(2,2)SCF	CAS(6,4)CI	
	$ d $ from SO matrix= $ d $ from $H^{\text{eff}}$	$ d $ from SO matrix <sup>a</sup>	$ d $ from $H^{\text{eff}}$
120	1252	1270	812
130	250	221	151
140	120	106	93
150	85	75	70
160	71	61	59
170	63	54	52

<sup>a</sup> directly taken from the relevant off-diagonal element of the SO-SI matrix (*i.e.* excited states contributions being neglected).

Table 5: Values in  $\text{cm}^{-1}$  of the DMI extracted either from the SO matrix element of the SO-SI method or from the effective Hamiltonian theory for various  $\varphi$  angles. CASCI calculations have been performed using the triplet average orbitals.

Let us now analyze the impact of dynamic correlation. Table 6 reports the values obtained using i) the CASCI energies and wave functions, ii) the DDCI energies and the CASCI wave functions and iii) the DDCI energies and wave functions. First of all, we can note the same discrepancy at the DDCI level that observed at the CASCI level between the values extracted from the SO matrix and the effective Hamiltonian theory. For the two first calculations, the wave functions are identical and the DMI values obtained from the SO matrix are of course identical as the off-diagonal elements does not depend on the energies but only on the wave functions. On the contrary the effective Hamiltonian theory uses the energies of the excited states and therefore provides different values for different spectra. In the last column, both the energies and the wave functions are obtained at the correlated level. The impact of dynamic correlation is dramatic with both methods of extraction, showing that using a correlated wave function is crucial to calculate the DMI.

( $\text{cm}^{-1}$ )	CAS(6,4)CI CASCI WF	CAS(6,4)+DDCI CASCI WF	CAS(6,4)+DDCI DDCI WF
$ d $ from SO matrix	226	226	622
$ d $ from $H^{\text{eff}}$	155	80	444

Table 6:  $\text{Cu}_2\text{Cl}_5^-$  with angle  $\theta = 170^\circ$  and  $\varphi = 130^\circ$ . DMI values obtained from i) CAS(6,4)CI energies and wave functions (column 2), ii) CAS(6,4) DDCI energies and CAS(6,4)CI wave functions (column 3) and iii) CAS(6,4)+DDCI energies and wave functions (column 4). Calculations have been performed using the triplet averaged orbitals.

We would like now to understand why dynamic correlation increases the DMI. In a first place we report the SO matrices (see table 7) of the SO-SI method obtained using both the CAS(6,4) and CAS(6,4)+DDCI energies and their corresponding  $S'$  and  $T'$  wave functions projected onto the CAS space.

CAS / DDCI	$S'_1$	$S'_2$	$S'_3$	$T'_1{}^0$	$T'_2{}^0$	$T'_3{}^0$
$S'_1$	0	0	0	-110i/-311i	1078i/1031i	-4.3i/-6.1i
$S'_2$	0	1860/2618	0	-1087i/-1082i	-23.5i /-120i	-1082i/-1064i
$S'_3$	0	0	3166/3898	-18.5i /-114i	1087i/1086i	87.5i /196i
$T'_1{}^0$	110i/311i	1087i / 1082i	18.5i / 114i	310/843	0	0
$T'_2{}^0$	-1078i/-1031i	23.5i/120i	-1087i/-1086i	0	1546/1892	0
$T'_3{}^0$	4.3i /6.1i	1082i/1064i	-87.5i / -196i	0	0	3349/4322

Table 7: Cu<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub><sup>-</sup> with angle θ = 170° and φ= 130°. SOC matrix in the basis of the coupled functions extracted using either the CAS(6,4)CI or from the CAS(6,4)+DDCI electronic calculations. Values are in cm<sup>-1</sup>.

Then in order to check the validity of our analytical approach of the first-order SOC regime, we have extracted the SO matrices in the uncoupled (*S* and *T*) functions basis using the effective Hamiltonian theory working on the model space of the six electronic states. Table 8 reports the matrix elements obtained using the CAS(6,4) and CAS(6,4)+DDCI energies and their corresponding *S'* and *T'* wave functions projected onto the uncoupled functions.

CAS/ DDCI	S <sub>1</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	T <sub>1</sub> <sup>0</sup>	T <sub>2</sub> <sup>0</sup>	T <sub>4</sub> <sup>0</sup>
S <sub>1</sub>	0 / 0	-277 / -428	26 / 80	0	1086i	0
S <sub>3</sub>	-277 / -428	1781 / 2472	93 / -10	1086i	0	1086i
S <sub>4</sub>	26 / 80	93 / -10	3116 / 3822	0	1086i	0
T <sub>1</sub> <sup>0</sup>	0	-1086i	0	270 / 785	67 / -117	-26 / -76
T <sub>2</sub> <sup>0</sup>	-1086i	0	-1086i	67 / -117	1538 / 1866	-262 / -389
T <sub>4</sub> <sup>0</sup>	0	-1086i	0	-26 / -76	-262 / -389	3266 / 4183

Table 8: Cu<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub><sup>-</sup> with angle θ = 170° and φ= 130°. SOC matrix in the basis of the uncoupled functions extracted using either the CAS(6,4)CI or CAS(6,4)+DDCI electronic calculations. Values are in cm<sup>-1</sup>.

The spin-orbit part of the matrices is identical to that calculated analytically, except for the numerical uncertainties. It allows to extract a spin-orbit constant of ~770 cm<sup>-1</sup> in agreement with the expected value for a Cu(II) in a complex *i.e.* slightly less than that of the free ion 830 cm<sup>-1</sup>.<sup>42</sup> Regarding the electronic part, we also observe very similar matrices to that derived analytically with fairly low values of the bi-electronic integrals  $\langle S_1 | H^{EL} | S_4 \rangle$  and  $\langle T_4^0 | H^{EL} | T_1^0 \rangle$  assumed to be small in the model matrix (but that could be accounted for if necessary).

The important point here is to note that the direct coupling between *S*<sub>1</sub> and *T*<sub>1</sub> is strictly zero, as expected from the analytical derivation. This shows the crucial role of the mixings with excited uncoupled functions. A second-order perturbative estimate of their effective coupling (*i.e.* between *S'*<sub>1</sub> and *T'*<sub>1</sub>) after mixing with *T*<sub>2</sub> and *S*<sub>3</sub> can be obtained using equation 5:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} (\langle S'_1 | H^{SO} | T'^0_1 \rangle + \langle T'_1 | H^{SO} | S'^0_1 \rangle)_{(CASCI)} \quad (10) \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{h'_1 \sqrt{2}i\xi}{E(S_3) - E(S_1)} + \frac{h'_1 \sqrt{2}i\xi}{E(S_3) - E(T_1)} \right) \\ &+ \frac{1}{2} \left( \frac{\sqrt{2}i\xi h_1}{E(T^0_2) - E(S_1)} + \frac{\sqrt{2}i\xi h_1}{E(T^0_2) - E(T_1)} \right) = -184i + 52i = -132i \end{aligned}$$

where we have taken the mean value of the off-diagonal elements since the quasi-degenerate perturbation theory provides non-Hermitian matrices. Note that, despite the fact that we approach

the first-order SOC regime, the values are quite close to those of the SO matrix elements provided by SO-SI, *i.e.* in the  $S'$  and  $T'$  coupled functions basis:  $-i/d//2 = -220i/2$  (Table 5) =  $-110i$  (Table 7). One may also note that the contributions of the  $S_3$  and  $T_2$  excited states to the effective coupling are of opposite sign.

A comparison of the matrices obtained using either the CASCI or the CAS+DDCI electronic results enables us to measure the impact of electron correlation. One first sees that electronic interactions increase with dynamic correlation while the spectrum expands. The second-order perturbative estimate of the SOC between the two lowest singlet and triplet states is  $-92.8i - 231.8i = -325i \text{ cm}^{-1}$ , which here again compares quite well with the value extracted from the SO-SI method ( $-i/d//2 = -622i/2 = -311i$ ) (see Tables 6 and 7). The qualitative impact of dynamic correlation lies in the change of sign of the  $h_1$  effective interaction between  $T_1$  and  $T_2$ , resulting in the obtaining of two contributions of same sign that sum up to give a very large negative value. A deep inspection of the mechanisms involved in this effective interaction would of course be of interest, even if quite tedious, but is out of the scope of the present study which focusses more specifically on the procedures of calculation and extraction. It is worth noting for a reader unfamiliar with the effective Hamiltonian theory that effective interactions between functions of the model space can be very different from those of the exact Hamiltonians since they take into account effects passing through excited configurations up to the infinite order of perturbations. It is not surprising that these effective interactions can even change sign and sometimes values by orders of magnitude.

Usually in magnetic systems based on transition metal ions, unpaired electrons are sheltered by well-defined magnetic orbitals, *i.e.* having an occupancy close to 1. They are coupled through exchange integrals the amplitude of which determines most of the spectrum characteristics. The resulting states have wave functions very close to those of the  $S_1$  and  $T_1$  uncoupled states described above. In most transition metal complexes, SOC has a low amplitude effect: it slightly affects the energies of the states and removes degeneracy between  $M_s$  components of non-zero spin states. When approaching the first-order SOC regime, the physical content of these states changes dramatically. The functions of the two states differ from those of the functions  $S_1$  and  $T_1$  by i) their spatial part that results from an electronic coupling with excited electronic states; it is impossible to identify only two local singly occupied orbitals from which a zeroth-order wave function possessing the essentials of physics could be constructed and ii) the spin part. Indeed, a strong mixing of different spin states due to non-negligible SOC occurs. Finally, the functions  $S_A$  and  $S_B$  used in equation 1 are pseudo-orbital pseudo-spin functions, as it is quite often the case in lanthanide complexes.

#### IV Conclusion and perspectives

A first objective of this work consisted in determining the methodological factors (basis sets, active spaces, level of dynamic correlation) appropriate to calculate the DMI interaction. We focused on the determination of giant values of DMI, *i.e.* obtained when approaching first-order SOC regime. For this purpose, we have studied a model system to which we have imposed a deformation that induces large single component DMI values (coming from an orbital mixing of the  $d_{x^2-y^2}$  and  $d_{xy}$  orbitals). Beyond

the analysis of that specific regime, this work has helped to better understand the physical origin of this interaction and in particular, it revealed that:

- i) The direct term between the uncoupled functions that are supposed to be the basis of the model Hamiltonian in which the DMI is defined is strictly zero. It is therefore the indirect coupling via the excited states that determines the magnitude of this interaction and we have seen that it is possible to get a reasonable estimate of this coupling owing to the quasi-degenerate perturbation theory.
- ii) The extraction of the DMI directly from SO matrix calculated with the SO-SI method is valid far from the first-order SOC regime but it becomes irrelevant as soon as we enter this regime. In such a case effective Hamiltonian theory extractions should be used. The intermediate Hamiltonian theory enabled us to extract this interaction in case of poor projections of the target states onto the model space. In the 2-state considered case, the two theories lead exactly to the same values but this method could be of interest when some of the target states cannot be calculated. An important conclusion here is that the effective Hamiltonian theory may be relevant even in cases where the projections onto the model space are low.
- iii) The values of the DMI are strongly dependent on dynamic correlation whatever the method of extraction is. Contrary to what has already been observed for the determination of the Zero-Field Splitting parameters, the sole use of the correlated energies is not sufficiently reliable to reach stable values. Indeed, correlated wave functions lead to very different extracted values and it would be interesting to extend the proposed strategy that uses the dynamically correlated projected wave functions to calculate other spin-orbit properties.

This work shows an important discrepancy of the values determined from different *ab initio* methods and which are also strongly dependent on the extraction method. Establishing benchmarks on real molecules studied experimentally is obviously the next crucial step.

## Bibliography

- <sup>1</sup> I.E. Dzyaloshinskii, JETP **19**, 960 (1964).
- <sup>2</sup> I.E. Dzyaloshinsky, J. Phys. Chem. Solids **4**, 241 (1958).
- <sup>3</sup> T. Moriya, Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
- <sup>4</sup> T. Moriya, Solid State Commun. **20**, 291 (1976).
- <sup>5</sup> P. Bak and M.H. Jensen, J. Phys. C Solid State Phys. **13**, L881 (1980).
- <sup>6</sup> M. Kataoka and O. Nakanishi, J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 3888 (1981).
- <sup>7</sup> A.N. Bogdanov and D.A. Yablonskii, JETP **68**, 101 (1989).
- <sup>8</sup> A.-O. Mandru, O. Yıldırım, R. Tomasello, P. Heistracher, M. Penedo, A. Giordano, D. Suess, G. Finocchio, and H.J. Hug, Nat. Commun. **11**, 6365 (2020).
- <sup>9</sup> X.Z. Yu, Y. Onose, N. Kanazawa, J.H. Park, J.H. Han, Y. Matsui, N. Nagaosa, and Y. Tokura, Nature **465**, 901 (2010).
- <sup>10</sup> G. Chen, A. Mascaraque, H. Jia, B. Zimmermann, M. Robertson, R.L. Conte, M. Hoffmann, M.A.G. Barrio, H. Ding, R. Wiesendanger, E.G. Michel, S. Blügel, A.K. Schmid, and K. Liu, Sci. Adv. **6**, eaba4924 (2020).
- <sup>11</sup> A.D. Buckingham, P. Pyykkö, J.B. Robert, and L. Wiesenfeld, Mol. Phys. **46**, 177 (1982).
- <sup>12</sup> R. Ruamps, R. Maurice, C. de Graaf, and N. Guihéry, Inorg. Chem. **53**, 4508 (2014).
- <sup>13</sup> F. Neese, J. Chem. Phys. **127**, 164112 (2007).
- <sup>14</sup> L.F. Chibotaru, L. Ungur, C. Aronica, H. Elmoll, G. Pilet, and D. Luneau, J. Am. Chem. Soc. **130**, 12445 (2008).
- <sup>15</sup> E. Ruiz, J. Cirera, J. Cano, S. Alvarez, C. Loose, and J. Kortus, Chem. Commun. **52** (2007).
- <sup>16</sup> R. Maurice, Zero-Field Anisotropic Spin Hamiltonians in First-Row Rrtransition Metal Complexes: Theory, Models and Applications, phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2011.
- <sup>17</sup> R. Maurice, N. Guihéry, R. Bastardis, and C. de Graaf, J. Chem. Theory Comput. **6**, 55 (2010).
- <sup>18</sup> R. Maurice, R. Bastardis, C. de Graaf, N. Suaud, T. Mallah, and N. Guihéry, J. Chem. Theory Comput. **5**, 2977 (2009).
- <sup>19</sup> R. Maurice, C. de Graaf, and N. Guihéry, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 18784 (2013).
- <sup>20</sup> R. Maurice, K. Sivalingam, D. Ganyushin, N. Guihéry, C. de Graaf, and F. Neese, Inorg. Chem. **50**, 6229 (2011).
- <sup>21</sup> R. Maurice, C. de Graaf, and N. Guihéry, Phys. Rev. B **81**, 214427 (2010).
- <sup>22</sup> R. Maurice, A.-M. Pradipto, C. de Graaf, and R. Broer, Phys. Rev. B **86**, 024411 (2012).
- <sup>23</sup> R. Maurice, A.M. Pradipto, N. Guihéry, R. Broer, and C. de Graaf, J. Chem. Theory Comput. **6**, 3092 (2010).

- <sup>24</sup> A.-M. Pradipto, R. Maurice, N. Guihéry, C. de Graaf, and R. Broer, Phys. Rev. B **85**, (2012).
- <sup>25</sup> M.-A. Bouammali, N. Suaud, C. Martins, R. Maurice, and N. Guihéry, J. Chem. Phys. **154**, 134301 (2021).
- <sup>26</sup> C. Bloch, Nucl. Phys. **6**, 329 (1958).
- <sup>27</sup> J. des Cloizeaux, Nucl. Phys. **20**, 321 (1960).
- <sup>28</sup> J.P. Malrieu, R. Caballol, C.J. Calzado, C. de Graaf, and N. Guihéry, Chem. Rev. **114**, 429 (2014).
- <sup>29</sup> L. Adamowicz, R. Caballol, J.P. Malrieu, and J. Meller, Chem. Phys. Lett. **259**, 619 (1996).
- <sup>30</sup> J.-P. Malrieu, Mol. Phys. **111**, 2451 (2013).
- <sup>31</sup> R. Bastardis, N. Guihéry, and C. de Graaf, Phys. Rev. B **74**, 014432 (2006).
- <sup>32</sup> R. Bastardis, C. de Graaf, and N. Guihéry, Phys. Rev. B **77**, 054426 (2008).
- <sup>33</sup> R. Bastardis, N. Guihéry, and C. de Graaf, Phys. Rev. B **76**, 132412 (2007).
- <sup>34</sup> F. Aquilante, J. Autschbach, R.K. Carlson, L.F. Chibotaru, M.G. Delcey, L. De Vico, I. Fdez. Galván, N. Ferré, L.M. Frutos, L. Gagliardi, M. Garavelli, A. Giussani, C.E. Hoyer, G. Li Manni, H. Lischka, D. Ma, P.Å. Malmqvist, T. Müller, A. Nenov, M. Olivucci, T.B. Pedersen, D. Peng, F. Plasser, B. Pritchard, M. Reiher, I. Rivalta, I. Schapiro, J. Segarra-Martí, M. Stenrup, D.G. Truhlar, L. Ungur, A. Valentini, S. Vancoillie, V. Veryazov, V.P. Vysotskiy, O. Weingart, F. Zapata, and R. Lindh, J. Comput. Chem. **37**, 506 (2016).
- <sup>35</sup> G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, B.O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrády, and L. Seijo, Comput. Mater. Sci. **28**, 222 (2003).
- <sup>36</sup> F. Aquilante, L. De Vico, N. Ferré, G. Ghigo, P.Å. Malmqvist, P. Neogrády, T.B. Pedersen, M. Pitoňák, M. Reiher, B.O. Roos, L. Serrano-Andrés, M. Urban, V. Veryazov, and R. Lindh, J. Comput. Chem. **31**, 224 (2010).
- <sup>37</sup> J. Miralles, J.-P. Daudey, and R. Caballol, Chem. Phys. Lett. **198**, 555 (1992).
- <sup>38</sup> J. Miralles, O. Castell, R. Caballol, and J.-P. Malrieu, Chem. Phys. **172**, 33 (1993).
- <sup>39</sup> D. Maynau and N. Ben Amor, (n.d.).
- <sup>40</sup> P.Å. Malmqvist, B.O. Roos, and B. Schimmelpfennig, Chem. Phys. Lett. **357**, 230 (2002).
- <sup>41</sup> B. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryazov, and P.-O. Widmark, J. Phys. Chem. A **109**, 6575 (2005).
- <sup>42</sup> T.M. Dunn, Trans. Faraday Soc. **57**, 1441 (1961).

### **II.3. Etude de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya dans un trimère de Cu(II) triangulaire.**

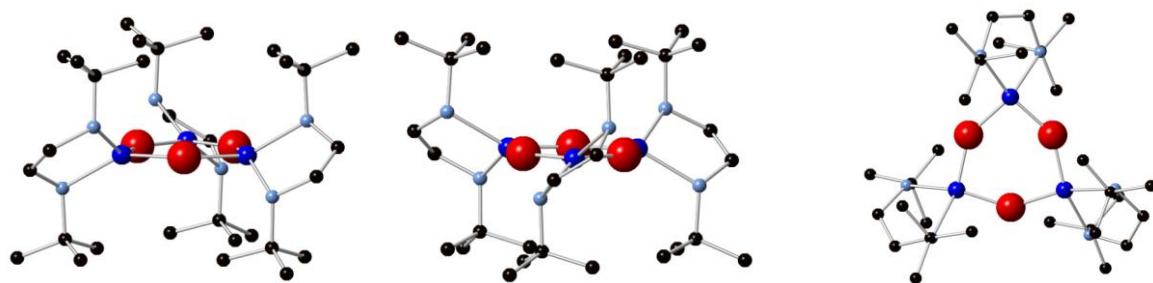
Cette partie présente les résultats que nous avons obtenus sur une molécule pour laquelle la valeur de l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya a été obtenue expérimentalement, ainsi que sur des modèles structuraux simplifiés. En effet, forts de notre expérience sur l'extraction de cette interaction sur des complexes modèles, nous avons cherché à valider notre approche en confrontant nos résultats à des valeurs expérimentales. Plusieurs articles<sup>85–87</sup> qui mentionnent des trimères de cuivre(II) pontés par des ponts hydroxo, oxo ou N,N-triazole présentant un très fort DM allant jusqu'à  $35\text{ cm}^{-1}$ , ont attiré notre attention. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'un deux, le complexe  $[(\text{DBED})_3\text{Cu}_3(\mu-\text{OH})_3](\text{ClO}_4)_3$  ( $\text{DBED}=\text{N,N}'\text{-di-tert-butyl-éthylénediamine}$ ), représenté sur la figure II.3.1, pour lequel la sphère de coordination des Cu est formée par deux O des  $\text{HO}^-$  et les deux N d'un DBED. La structure proposée à partir du résultat de diffraction RX présente un axe de symétrie  $\text{C}_3$  (au centre du triangle formé par les atomes de cuivre).

Le hamiltonien modèle ci-dessous a été proposé pour reproduire les observations expérimentales.

$$H^{Mod} = -2J[S_1S_2 + S_2S_3 + S_1S_3] + G[S_1 \times S_2 + S_2 \times S_3 + S_1 \times S_3] \quad \text{Eq.II.3.1}$$

où  $S_i$  est le spin du centre i ; J et G sont le couplage magnétique isotrope et l'interaction de Dzyaloshinski-Moriya entre les spins  $S=1/2$  portés par les cuivre. Attention, nous avons ici conservé le hamiltonien proposé dans l'article publié sur ce complexe : signe négatif devant J, à la différence du hamiltonien que nous utilisons pour notre part, et lettre G pour représenter l'interaction DM.

La courbe de susceptibilité magnétique est correctement reproduite pour  $J=-105\text{ cm}^{-1}$  (antiferromagnétique) et  $G=36\text{ cm}^{-1}$ , la valeur du couplage isotrope étant en très bon accord avec le résultat de calculs DFT ( $J=-111\text{ cm}^{-1}$ ) reporté dans le même article (structure RX, bases : 6-311G\* pour les Cu et 6-31G\* pour les autres atomes, calculs « Unrestricted » à symétrie de spin brisée, fonctionnelle B3LYP, J étant estimé comme le tiers de l'écart énergétique entre les solutions  $\text{Ms}=3/2$  et  $\text{Ms}=1/2$ ). D'autres calculs UDFT<sup>[86]</sup> donnent aussi un couplage antiferromagnétique mais nettement plus grand,  $J=-361\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure II.3.1 :** Représentation du complexe étudié selon trois directions perpendiculaires. En bleu foncé les atomes de cuivre, en rouge ceux d'oxygène, en bleu ciel les atomes d'azote et en noir les atomes de carbone (ni les atomes d'hydrogène ni les contre-ions  $\text{ClO}_4^-$  ne sont représentés).

Pour prendre en compte l'absence potentielle d'axe de symétrie  $C_3$  du système réel, un modèle considérant 2 couplages magnétiques isotropes  $J$  et  $j$  mais toujours une seule interaction DM a été proposé :

$$H^{Mod} = -J[S_1S_2 + S_2S_3] - j[S_1S_3] + G[S_1 \times S_2 + S_2 \times S_3 + S_1 \times S_3] \quad \text{Eq.II.3.2}$$

Notre but a donc été d'aborder ce complexe à l'aide des méthodes de calcul de fonction d'onde et d'extraction que nous avons établies afin de voir dans quelle mesure nous pouvons apporter un nouvel éclairage sur l'origine du très fort couplage DM dans ce complexe.

Ensuite, concernant les signes de la partie antisymétrique du modèle (Eq.II.3.1), si on choisit un certain ordre des opérateurs de spin, les signes doivent suivre le sens de rotation. En effet, un signe négatif doit être affecté au dernier terme pour respecter la relation de permutation<sup>88</sup> et non pas positif comme rédigé dans l'article. Cependant, l'extraction expérimentale a bien été correctement menée (relation de permutation respectée), comme nous avons pu le vérifier.

La première étape de notre étude a consisté en une optimisation de la structure de la molécule complète en DFT. Ce choix permet de faire des calculs illustratifs mais comporte tout de même des limites, notamment par le fait que plus de flexibilité est possible pour une molécule isolée par rapport à l'état solide. Ces travaux préliminaires seront par la suite complétés par des calculs à la géométrie expérimentale et par une analyse structurale supplémentaire. Nous avons pour cela utilisé des bases de Pople (6-311g\*) et une fonctionnelle wB97XD à l'aide de la chaîne de programme Orca. Deux optimisations ont été

faites. La première en contrignant la molécule à respecter une symétrie  $D_3$  qui est présente dans la structure RX. La deuxième, sans aucune contrainte de symétrie, a convergé vers une solution présentant un axe  $C_2$  passant par l'un des Cu et le milieu du segment joignant les deux autres, brisant donc le triangle équilatéral qui devient de fait isocèle.

Sur chaque structure, des calculs de fonction d'onde indépendants ont été effectués à l'aide des programmes Orca et Molcas. Ces calculs de l'interaction DM à partir des calculs de fonction d'onde étant parmi les tout premiers existant, il a été particulièrement important de s'assurer de leur qualité. C'est pourquoi nous avons insisté sur les vérifications de l'importance des différentes caractéristiques des calculs qui peuvent influer sur leur qualité : richesse des bases d'OA, nature des OM de l'espace actif, nombre d'états considérés dans l'optimisation CASSCF et dans l'interaction SO, méthode d'extraction des paramètres. Les détails sont donnés dans chaque partie.

### II.3.1. Cas de la structure de symétrie $D_3$

#### A - Calculs sur le trimère complet.

Au regard de la symétrie  $D_3$  de la structure étudiée, nous avons considéré le hamiltonien modèle ci-dessous :

$$\hat{H}_{mod}^{MS} = J(\vec{\hat{S}}_a \cdot \vec{\hat{S}}_b + \vec{\hat{S}}_b \cdot \vec{\hat{S}}_c + \vec{\hat{S}}_c \cdot \vec{\hat{S}}_a) + \vec{d}_z \cdot (\vec{\hat{S}}_a \times \vec{\hat{S}}_b + \vec{\hat{S}}_b \times \vec{\hat{S}}_c + \vec{\hat{S}}_c \times \vec{\hat{S}}_a) \quad \text{Eq.II.3.3}$$

où  $J$  est le couplage magnétique isotrope et  $\vec{d}_z$  le vecteur DM, orienté selon  $\vec{z}$  (axe C3) pour des raisons de symétrie.

Notons que le signe positif associé au dernier terme est lié au fait que les indices  $a$  et  $c$  ont bien été permutés correctement. De plus, les termes en  $d_x$  et  $d_y$ , non strictement nuls dans la molécule, ont été négligés pour deux raisons principales : (i) ils sont petits en raison du mélange orbitalaire associé aux orbitales magnétiques et (ii) leur influence sur le spectre, via un couplage quartet-doublet, est négligeable dans la limite de l'échange fort<sup>88</sup>. Nous avons vérifié cette approximation en considérant une extraction complète à partir de la théorie des hamiltoniens effectifs, montrant que les valeurs de  $J$  et  $d_z$  extraites n'étaient pas affectées par un tel traitement (ce qui valide au passage le choix du hamiltonien de l'extraction expérimentale, sous réserve que la molécule soit bien de symétrie  $D_3$ ).

Considérons tout d'abord la matrice représentative de ce hamiltonien dans la base des déterminants exprimés dans la base des orbitales magnétiques a, b et c localisées sur chacun des atomes de cuivre qui s'écrit comme ainsi :

$\hat{H}_{mod}^{MS}$	$ abc\rangle$	$ \bar{a}bc\rangle$	$ a\bar{b}c\rangle$	$ ab\bar{c}\rangle$	$ \bar{a}\bar{b}c\rangle$	$ \bar{a}b\bar{c}\rangle$	$ \bar{a}\bar{b}\bar{c}\rangle$	$ \bar{a}\bar{b}\bar{c}\rangle$
$\langle abc $	$\frac{3J}{4}$	0	0	0	0	0	0	0
$\langle \bar{a}bc $	0	$-\frac{J}{4}$	$-\frac{id_z}{2} + \frac{J}{2}$	$\frac{id_z}{2} + \frac{J}{2}$	0	0	0	0
$\langle a\bar{b}c $	0	$\frac{id_z}{2} + \frac{J}{2}$	$-\frac{J}{4}$	$-\frac{id_z}{2} + \frac{J}{2}$	0	0	0	0
$\langle ab\bar{c} $	0	$-\frac{id_z}{2} + \frac{J}{2}$	$\frac{id_z}{2} + \frac{J}{2}$	$-\frac{J}{4}$	0	0	0	0
$\langle \bar{a}\bar{b}c $	0	0	0	0	$-\frac{J}{4}$	$\frac{id_z}{2} + \frac{J}{2}$	$-\frac{id_z}{2} + \frac{J}{2}$	0
$\langle a\bar{b}\bar{c} $	0	0	0	0	$-\frac{id_z}{2} + \frac{J}{2}$	$-\frac{J}{4}$	$\frac{id_z}{2} + \frac{J}{2}$	0
$\langle \bar{a}\bar{b}\bar{c} $	0	0	0	0	$\frac{id_z}{2} + \frac{J}{2}$	$-\frac{id_z}{2} + \frac{J}{2}$	$-\frac{J}{4}$	0
$\langle \bar{a}\bar{b}\bar{c} $	0	0	0	0				$\frac{3J}{4}$

**Tableau II.3.1 :** Matrice représentative du hamiltonien modèle adapté au trimère présentant un axe C<sub>3</sub> dans la base des déterminants écrits dans la base des orbitales magnétiques localisées.

Les coefficients de Clebch-Gordan permettent la rotation vers la base des états propres de spin quartet et doublets ( $|S, Ms\rangle$ ) pour donner la matrice ci-dessous (les signes des éléments de couplage doublet-doublet dépendent de la façon dont la matrice de passage a été construite) :

$\hat{H}_{mod}^{MS}$	$\left  \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle$	$\left  \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$	$\left  \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$	$\left  \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle$	$\left  \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$	$\left  \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$	$\left  \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$	$\left  \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$
$\left( \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right)$	$\frac{3J}{4}$	0	0	0	0	0	0	0
$\left( \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right)$	0	$\frac{3J}{4}$	0	0	0	0	0	0
$\left( \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right)$	0	0	$\frac{3J}{4}$	0	0	0	0	0
$\left( \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right)$	0	0	0	$\frac{3J}{4}$	0	0	0	0
$\left( \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right)$	0	0	0	0	$-\frac{3J}{4}$	0	$\frac{i\sqrt{3}d_z}{2}$	0
$\left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$	0	0	0	0	0	$-\frac{3J}{4}$	0	$\frac{i\sqrt{3}d_z}{2}$
$\left( \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right)$	0	0	0	0	$-\frac{i\sqrt{3}d_z}{2}$	0	$-\frac{3J}{4}$	0
$\left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$	0	0	0	0		$-\frac{i\sqrt{3}d_z}{2}$	0	$-\frac{3J}{4}$

**Tableau II.3.2 :** Matrice représentative du hamiltonien modèle adapté au trimère présentant un axe C<sub>3</sub> dans la base des états quartet et doublets.

Comme prévu, nous pouvons constater que l'interaction DM n'affecte pas l'état quartet et n'apparaît que dans le couplage entre les composantes de même Ms de chaque doublet. La diagonalisation de cette matrice entraîne une levée de dégénérescence de  $\sqrt{3}d_z$  entre les différentes combinaisons des composantes des états doublet de spin. Ce résultat, déjà reporté dans l'article<sup>[87]</sup>, permet donc une extraction directe à la fois de J et de  $d_z$  à partir du seul spectre de basse énergie.

Les calculs que nous avons effectués pour extraire ces valeurs ont été effectués à la fois avec les chaînes Orca et Molcas sur le complexe entier. Concernant les calculs menés avec Orca, des OA de type DK-CC-VTZP ont été utilisées et deux espaces actifs ont été testés : les CAS(3/3) et le CAS(27/15). Le premier est réduit aux seules OM obtenues à partir de l'orbitales 3d la plus haute en énergie de chaque Cu et aux 3 électrons qu'elles contiennent. Quant au second, il est étendu à l'ensemble des OM issues de l'interaction de toutes les orbitales 3d et au 27 électrons qu'elles contiennent. Le premier espace ne peut générer qu'un état quartet et deux états doublets de spin, l'optimisation CASSCF des OM se faisant en minimisant l'énergie obtenue pour un poids identique sur le quartet (50%) et sur l'ensemble des deux

doublets (25% chacun). Seules les simples excitations locales d-d, 5 par cuivre, étant couplées entre elles par SO de façon non-négligeable, dans le cas ddu CAS(27/15) nous n'avons considéré que les états correspondant à ce type d'excitation, soit  $5*5*5=125$  états quartet et les 250 états doublets correspondant à la même partie d'espace. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.3.3.

Les calculs effectués avec Molcas ont considéré des OA légèrement différentes (ANO-RCC-VTZP) et un seul un espace actif, le CAS(27/15). Les OM CASSCF ont été optimisées séparément pour 13Q et 26D. Le choix de ce nombre d'états a été fait sur un critère énergétique et sa pertinence a été vérifiée *a posteriori* par comparaison aux résultats obtenus avec ceux d'Orca.

Calcul		Nombre d'état considérés	$J$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$d_z$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
CAS(3/3)SCF	Orca	1Q 2D	27,7	0,8
CAS(27/15)SCF		125Q 250D	23,0	12,5
CAS(27/15)SCF	Molcas	13Q 26D	28,3	14,0

**Tableau II.3.3 :** Valeurs de  $J$  et  $d_z$  obtenues au niveau CASSCF dans le cas du trimère de symétrie  $C_3$ .

Nous remarquons immédiatement que la nature des états de l'espace actif et le nombre d'états calculés influent relativement peu sur la valeur de  $J$  quand on passe du petit espace actif au plus grand (diminution de  $4,7\text{cm}^{-1}$ , soit 17%), alors que son effet est dramatique sur la valeur de  $d_z$  qui est multipliée par un facteur de l'ordre de 15. Nous voyons ici directement la conséquence de l'utilisation d'un jeu d'OM commun pour tous les états dans les calculs effectués avec Orca. Dans le cas du CAS(3/3), la fonction d'onde des états quartet et doublets est complètement définie par la symétrie du système ce qui entraîne, comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, que la valeur calculée pour l'interaction DM est (quasiment) nulle quand le jeu d'OM commun est utilisé pour tous les états. Par contre, dans le cas du CAS(27/15), la richesse des fonctions d'onde permettent de récupérer l'absence de flexibilité des OM par des différences entre les coefficients sur les diverses configurations de spin dans les deux états doublets.

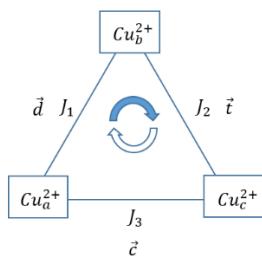
On peut toutefois constater que la valeur obtenue pour l'interaction DM au niveau CAS(27/15) est 3 fois plus faible que la valeur expérimentale. Sachant le rôle majeur joué par la corrélation dynamique sur le couplage magnétique (un calcul CASSCF ne donne en général que 20 à 30% de l'intensité des couplages antiferromagnétiques), on peut donc raisonnablement incriminer cette absence pour expliquer notre résultat. Il faut cependant garder à l'esprit les limitations de l'extraction faite dans l'article de ce paramètre qui est fortement dépendante de la valeur estimée des couplages magnétiques isotropes. Nos calculs présentent l'avantage de pouvoir extraire indépendamment le couplage magnétique isotrope et l'interaction DM (dans le sens où ils apparaissent comme des éléments distincts du tableau II.3.2). Il est donc crucial de prendre en compte correctement la corrélation dynamique dans nos calculs pour trancher quant à la valeur de l'interaction DM. La taille du système étudié rend cependant difficile ce type de calcul. Par conséquent, nous avons fait une simplification structurale drastique en remplaçant les ligands originaux par des groupements NH<sub>3</sub>. Bien que cela ne soit peut-être pas complètement réaliste d'un point de vue chimique, cela permet de proposer de premières pistes pour expliquer la différence entre les valeurs calculées précédemment et la valeur expérimentale. Cette étude sera donc complétée par la suite afin de vérifier la transférabilité des conclusions obtenues sur les modèles au cas réel.

La première étape a consisté à vérifier la validité de l'extraction des paramètres de couplage isotropes et anisotropes d'un modèle générale ne supposant pas une symétrie D<sub>3</sub>. Pour cela, dans le cas de la molécule de symétrie D<sub>3</sub>, nous avons comparé les valeurs des 6 paramètres du hamiltonien général aux valeurs obtenues pour le hamiltonien considérant explicitement la symétrie D<sub>3</sub>. Nous avons ensuite extrait la valeur des paramètres de couplage dans le cas de molécules de symétrie plus basse.

Ecrivons tout d'abord le hamiltonien modèle pour un triangle de spins S=1/2 ne présentant pas de symétrie :

$$\hat{H}_{mod}^{MS} = J_1 \vec{\hat{S}}_a \cdot \vec{\hat{S}}_b + J_2 \vec{\hat{S}}_b \cdot \vec{\hat{S}}_c + J_3 \vec{\hat{S}}_c \cdot \vec{\hat{S}}_a + \vec{d} \cdot \vec{\hat{S}}_a \times \vec{\hat{S}}_b + \vec{t} \cdot \vec{\hat{S}}_b \times \vec{\hat{S}}_c + \vec{c} \cdot \vec{\hat{S}}_c \times \vec{\hat{S}}_a \quad \text{Eq.II.3.4}$$

Les termes  $J_1$ ,  $J_2$  et  $J_3$  sont les paramètres de couplage magnétique isotrope pour chaque couple de cuivres,  $ab$ ,  $bc$  et  $ca$  respectivement. De même  $\vec{d}$ ,  $\vec{t}$  et  $\vec{c}$  sont les termes de couplage magnétique antisymétrique anisotrope pour chaque couple de cuivres ( $ab$ ,  $bc$  et  $ca$ ).



**Figure II.3.2 :** Schémas de la molécule de trimère triangulaire de cuivres et ses paramètres correspondants.

Par rotation vers la base des états propres de spin on obtient la matrice représentative du hamiltonien modèle présentée dans le Tableau II.3.4.

$\hat{H}_{mod}^{MS}$	$\left  \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle$	$\left  \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$	$\left  \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$	$\left  \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle$	$\left  \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$	$\left  \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$	$\left  \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$	$\left  \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$
$\left  \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right $	$\frac{J_1 + J_2 + J_3}{4}$							
$\left  \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right $		$\frac{J_1 + J_2 + J_3}{4}$						
$\left  \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right $			$\frac{J_1 + J_2 + J_3}{4}$					
$\left  \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right $				$\frac{J_1 + J_2 + J_3}{4}$				
$\left  \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right $	$\frac{(2\vec{c} - \vec{d} - \vec{t}) \cdot \vec{e}_{xy}}{4\sqrt{2}}$	$\frac{i(2\vec{c} - \vec{d} - \vec{t}) \cdot \vec{e}_z}{2\sqrt{6}}$	$-\frac{(2\vec{c} - \vec{d} - \vec{t}) \cdot \vec{e}_{xy}}{4\sqrt{6}}$		$-\frac{3J_3}{4}$			
$\left  \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right $		$\frac{(2\vec{c} - \vec{d} - \vec{t}) \cdot \vec{e}_{xy}}{4\sqrt{6}}$	$\frac{i(2\vec{c} - \vec{d} - \vec{t}) \cdot \vec{e}_z}{2\sqrt{6}}$	$-\frac{(2\vec{c} - \vec{d} - \vec{t}) \cdot \vec{e}_{xy}}{4\sqrt{2}}$		$-\frac{3J_3}{4}$		
$\left  \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right $	$\frac{\sqrt{3}(\vec{d} - \vec{t}) \cdot \vec{e}_{xy}}{4\sqrt{2}}$	$\frac{i(\vec{d} - \vec{t}) \cdot \vec{e}_z}{2\sqrt{2}}$	$-\frac{(\vec{d} - \vec{t}) \cdot \vec{e}_{xy}}{4\sqrt{2}}$		$\frac{i(\vec{c} + \vec{d} + \vec{t}) \cdot \vec{e}_z}{2\sqrt{3}}$	$-\frac{(\vec{c} + \vec{d} + \vec{t}) \cdot \vec{e}_{xy}}{2\sqrt{3}}$	$\frac{-J_1 - J_2 + J_3}{4}$	
$\left  \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right $		$\frac{(\vec{d} - \vec{t}) \cdot \vec{e}_{xy}}{4\sqrt{2}}$	$\frac{i(\vec{d} - \vec{t}) \cdot \vec{e}_z}{2\sqrt{2}}$	$-\frac{\sqrt{3}(\vec{d} - \vec{t}) \cdot \vec{e}_{xy}}{4\sqrt{2}}$	$-\frac{(\vec{c} + \vec{d} + \vec{t}) \cdot \vec{e}_{xy}}{2\sqrt{3}}$	$-\frac{i(\vec{c} + \vec{d} + \vec{t}) \cdot \vec{e}_z}{2\sqrt{3}}$		$\frac{-J_1 - J_2 + J_3}{4}$

Tableau II.3.4 : Hamiltonien modèle étendu projeté dans la base du quartet et des deux doublets (avec  $\vec{e}_z = (0, 0, 1)$  et  $\vec{e}_{xy} = (i, -1, 0)$ ).

A partir du tableau II.3.4 il est possible d'extraire tous les paramètres du hamiltonien modèle. On remarque que par rapport au hamiltonien précédent proposé uniquement pour un système de symétrie  $C_3$ , le DM n'intervient pas seulement dans l'interaction entre les doublets mais aussi dans l'interaction entre le quartet et les deux doublets.

À partir des valeurs du hamiltonien effectif déterminé à partir des énergies et fonctions d'onde du quartet et des doublets déterminés au niveau CASSCF sur le trimère de symétrie  $D_3$ , nous avons cherché à extraire la valeur de l'ensemble des paramètres  $J$  et  $d$  possibles afin de vérifier la cohérence entre ces valeurs et celles obtenues pour le modèle considérant explicitement la symétrie  $D_3$  (Eq.II.3.3):

$$J_1=28,29, d_x=0,26, d_y=0.78, d_z=13,99 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

$$J_2=28,29, t_x=-0.80, t_y=-0.17, t_z=13,99 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

$$J_3=28,28, c_x=0,55, c_y=-0,61, c_z=13,99 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Comme attendu pour un système présentant cette symétrie, on constate que :

- $J_1=J_2=J_3$ ,
- les composantes selon  $x$  et  $y$  du DM sont quasiment nulles, la somme des trois composantes selon  $x$  est nulle tout comme la somme des trois selon  $y$ ,
- les trois composantes selon  $z$  sont identiques et égales à l'extraction faite précédemment.

Nous avons ainsi pu vérifier la validité de notre extraction dans le cas simple du système de symétrie  $D_3$ , autorisant alors son utilisation dans des cas de symétrie plus basse ( $C_2$  voir  $C_1$ ).

### B - Calculs sur un dimère

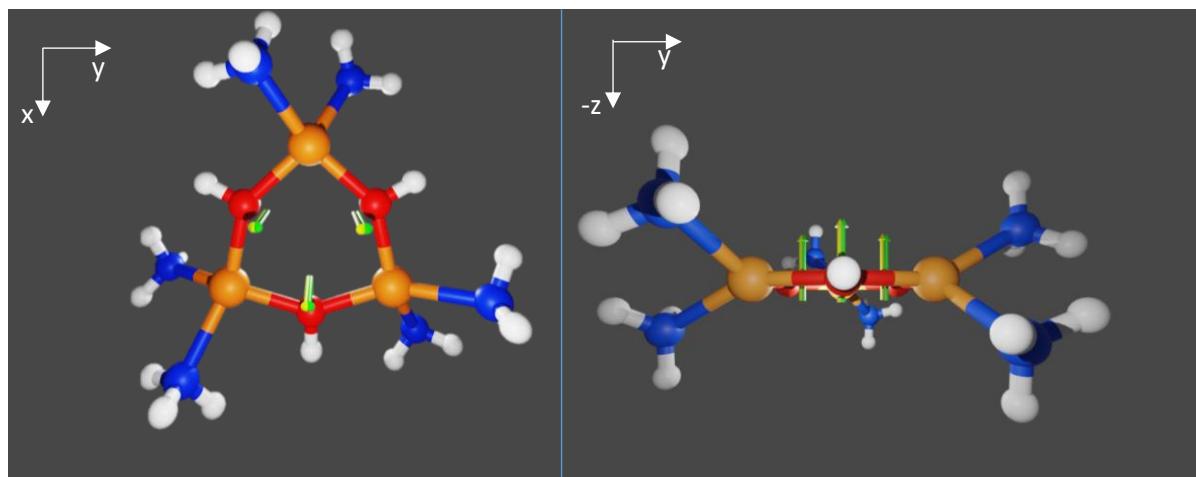
Nous avons cherché à vérifier d'une part la coopérativité des interactions entre les atomes de cuivre dans la valeur totale de l'interaction DM (que nous pouvions attendre faible) et la possibilité d'extraire précisément sa valeur à partir de calculs plus simples. Nous avons pour cela formé un dimère de cuivre modèle dans lequel l'un des trois Cu(II) est remplacé par un ion Zn(II) possédant une structure électronique  $3d^{10}$  (donc diamagnétique). Nous nous retrouvons donc ici dans le cas vu dans le chapitre précédent d'un système de 2 spins  $S=1/2$ .

Dans ce cas, les calculs ont été effectués grâce à la chaîne Molcas. Des bases d'OA de type ANO-RCC-VTZP ont été utilisées. Des calculs CAS(18/10)SCF (pour lesquels les OM ont été optimisées séparément pour les 25 états triplets (T) et les 25 états singulets (S) générés par cet espace actif) ont été effectués. Les résultats obtenus sont donnés ci-dessous

$$J=29,7 \text{ cm}^{-1}, d_x=0,6 \text{ cm}^{-1}, d_y=-0,7 \text{ cm}^{-1}, d_z=14,3 \text{ cm}^{-1}$$

Le système ne comportant plus « chimiquement » d'axe  $C_3$  (même si la position de tous les atomes conserve cette symétrie), des composantes de l'interaction DM selon x et y apparaissent. Elles restent cependant négligeables par rapport à la composante selon z. On peut aussi constater que les valeurs extraites correspondent très bien à celles obtenues sur le trimère de Cu(II), l'écart sur J étant de seulement  $1,4 \text{ cm}^{-1}$  et celui sur  $d_z$  de  $0,3 \text{ cm}^{-1}$ .

La figure II.3.3, représentant par des flèches les vecteurs DM issus des calculs sur le dimère ou sur le trimère, illustre le parfait accord entre ces deux types de calculs, ce qui valide l'approche sur le dimère dont le coût calculatoire est beaucoup plus faible.

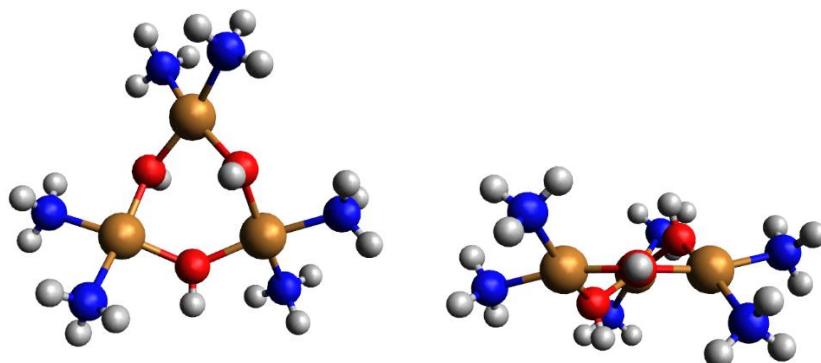


**Figure II.3.3 :** Représentation des vecteurs DM issus pour un calcul de dimère (vert) et de trimère (jaune), les ligands externes sont réduit en  $\text{NH}_3$  pour la clarté de la figure.

### II.3.2. Cas d'un complexe de symétrie $C_2$

Les valeurs obtenues jusque-là étant d'à peine un tiers de la valeur expérimentale, nous avons cherché à savoir si la structure géométrique proposée ne peut pas en être la cause car la présence des contre-ions  $\text{ClO}_4^-$  brise la symétrie  $C_3$ . Nous pouvons donc légitimement penser que la structure  $C_3$  sur laquelle ont été faits les calculs précédents ne correspond pas

à la structure pour laquelle l'interaction DM est mesurée à  $36 \text{ cm}^{-1}$ . Afin d'estimer l'impact que peut avoir cette structure sur la valeur de cette interaction, nous avons réalisé une optimisation de géométrie du complexe isolé sans contrainte de symétrie à l'aide de la chaîne Gaussian, en utilisant une fonctionnelle wB93XD et des bases de type 6-31++G\*. Sur cette structure nous avons ensuite effectué les calculs fonction d'onde nous permettant de calculer l'interaction DM. L'optimisation de géométrie converge vers une structure présentant un axe de symétrie  $C_2$  dans laquelle les 3 atomes de Cu(II) forment un triangle isocèle (Figure II.3.4).



**Figure II.3.4 :** Représentation de structure du trimère de Cu(II) optimisée sans contrainte de symétrie. En bleu foncé les atomes de cuivre, en rouge ceux d'oxygène, en bleu ciel les atomes d'azote et en noir les atomes de carbone. Les H n'ont pas été représentés.

Compte tenu de la symétrie  $C_2$  du système, le hamiltonien modèle ci-dessous a été considéré :

$$\hat{H}_{mod}^{MS} = J(\vec{S}_a \cdot \vec{S}_b + \vec{S}_b \cdot \vec{S}_c) + J' \vec{S}_c \cdot \vec{S}_a + \vec{d}_z \cdot (\vec{S}_a \times \vec{S}_b + \vec{S}_b \times \vec{S}_c) + \vec{d}'_z \cdot (\vec{S}_c \times \vec{S}_a) \quad \text{Eq.II.3.4}$$

L'expression matricielle de ce hamiltonien dans la base des composantes Ms des états propres de spin issus du couplage des 3 spin locaux  $S=1/2$  est présenté dans le tableau II.3.5.

$\hat{H}_{mod}^{MS}$	$\left  \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle$	$\left  \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$	$\left  \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$	$\left  \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle$	$\left  \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$	$\left  \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$	$\left  \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$	$\left  \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$
$\left\langle \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right $	$\frac{2J + J'}{4}$							
$\left\langle \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right $		$\frac{2J + J'}{4}$			$\frac{-i(d_z - d'_z)}{2\sqrt{6}}$		$\frac{-i(d_z - d'_z)}{2\sqrt{2}}$	
$\left\langle \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right $			$\frac{2J + J'}{4}$			$\frac{-i(d_z - d'_z)}{2\sqrt{6}}$		$\frac{i(d_z - d'_z)}{2\sqrt{2}}$
$\left\langle \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right $				$\frac{2J + J'}{4}$				
$\left\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right $		$\frac{i(d_z - d'_z)}{2\sqrt{6}}$			$-\frac{3J}{4}$		$\frac{2i(2d_z - d'_z) + 3(J - J')}{4\sqrt{3}}$	
$\left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right $			$\frac{i(d_z - d'_z)}{2\sqrt{6}}$			$-\frac{3J}{4}$		$\frac{2i(2d_z - d'_z) - 3(J - J')}{4\sqrt{3}}$
$\left\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right $		$\frac{i(d_z - d'_z)}{2\sqrt{2}}$			$-\frac{2i(2d_z - d'_z) + 3(J - J')}{4\sqrt{3}}$		$-\frac{2J' + J}{4}$	
$\left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right $			$-\frac{i(d_z - d'_z)}{2\sqrt{2}}$			$-\frac{2i(2d_z - d'_z) - 3(J - J')}{4\sqrt{3}}$		$-\frac{2J' + J}{4}$

Tableau II.3.5 : Matrice représentative du hamiltonien modèle dans la base des composantes Ms des états propres de spin pour le cas du trimère

optimisé de symétrie  $C_2$ .

Contrairement au cas du trimère de symétrie  $C_3$ , on peut voir que l'interaction DM induit maintenant aussi des couplages entre les composantes du quartet et celles des doublets. Si on suppose que le couplage magnétique isotrope est grand devant l'interaction DM ( $|J|, |J'| \gg ||d||$ ) on retrouve l'équation proposée dans l'article de Boca.<sup>[88]</sup>

$$E^{D1} - E^{D2} = \sqrt{3} \sqrt{(2d_z + d'_z)^2 + 3(J - J')^2}$$

Nos calculs nous permettent de nous affranchir de cette approximation et d'extraire chacune des interactions. Les résultats obtenus à partir de calculs CASSCF sont les suivants :

$$J=41.35 \text{ cm}^{-1}, d_x=-6.91 \text{ cm}^{-1}, d_y=-4.24 \text{ cm}^{-1}, d_z=8.30 \text{ cm}^{-1}$$

$$J'=26.02 \text{ cm}^{-1}, d'_x=-1.29 \text{ cm}^{-1}, d'_y=0.00 \text{ cm}^{-1}, d'_z=11.35 \text{ cm}^{-1}$$

On constate une différence importante du couplage magnétique isotrope entre les différentes paires de Cu(II), le couplage selon les côtés identiques du triangle étant plus de 50% plus intense que selon le troisième côté. Les vecteurs DM sont quant à eux de norme très proche ( $11.6 \text{ cm}^{-1}$  pour  $d$  et  $11.4 \text{ cm}^{-1}$  pour  $d'$ ) mais d'orientation sensiblement différente.

Dans le même esprit que ce qui a été fait pour le trimère de symétrie  $C_3$ , des calculs ont aussi été effectués sur des systèmes couplant 2 spins ( $S=1/2$ ) obtenus en substituant un Cu(II) par un Zn(II), les calculs étant effectués sur la molécule en entier. Les résultats obtenus à partir des calculs CASCCF sont les suivant :

$$J=44.73 \text{ cm}^{-1}, d_x=-7.02 \text{ cm}^{-1}, d_y=-4.46 \text{ cm}^{-1}, d_z=8.16 \text{ cm}^{-1}$$

$$J'=29.14 \text{ cm}^{-1}, d'_x=-1.48 \text{ cm}^{-1}, d'_y=0.00 \text{ cm}^{-1}, d'_z=11.46 \text{ cm}^{-1}$$

Ces résultats, tant pour  $J$  et  $J'$  que pour  $d$  et  $d'$ , sont en parfait accord avec les précédents. Ceci confirme la pertinence d'une part de l'extraction des paramètres faite sur le système à 3 spins  $S=1/2$  et d'autre part de l'extraction de l'interaction de DM sur les systèmes où un Cu(II) est substitué par un Zn(II).

On peut donc conclure que l'impact du changement de structure en passant d'un système de symétrie  $C_3$  à un système de symétrie  $C_2$  n'est pas assez grand pour expliquer l'écart entre les valeurs que nous calculons (de l'ordre de  $10$  à  $15 \text{ cm}^{-1}$ ) et celle mesurée expérimentalement ( $36 \text{ cm}^{-1}$ ). Cependant, il faut noter que l'écart entre les deux valeurs de  $J$  obtenues est quand même conséquent, et contribue aussi à la différence d'énergie entre les deux doublets. Les modèles considérés, simplifiés d'un point de vue structural, peuvent

d'ailleurs tout à fait avoir introduit un biais là-dessus, et il conviendra donc de confirmer ces résultats par une étude structurale complémentaire. Dans tous les cas, il est intéressant d'aller au-delà de CASSCF et de tenter d'introduire les effets de la corrélation dynamique.

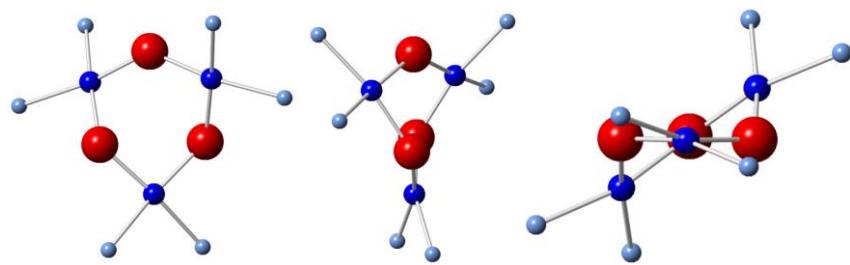
### II.3.3. Au-delà du CASSCF

Tous les calculs présentés précédemment sur les trimères ont été faits au niveau CASSCF. Sachant l'importance de la corrélation dynamique sur les phénomènes magnétiques, il est crucial de la considérer. Nous avons donc dans un premier temps étudié comment la prise en compte perturbativement au second ordre des effets de la corrélation dynamique affectent nos résultats. Des calculs NEVPT2 ont été effectués sur les complexes réels de 3 Cu(II) de symétrie  $C_3$ . Le nombre d'état calculés a été restreint aux 13Q et 26D les plus bas en énergie, les calculs précédents ayant montré la précision de cette simplification. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

Espace	Nombre d'état	Type de calcul	J	dz
CAS(3/3)	1Q 2D	CASSCF+NEVPT2	58.5	0.8
CAS(27/15)	13Q 26D	CASSCF+NEVPT2	57.5	12.1

Tableau II.3.6 : Résultats en  $\text{cm}^{-1}$  des calculs NEVPT2 sur le trimère de cuivre de symétrie  $C_3$ .

La prise en compte de la corrélation dynamique augmente très nettement le caractère antiferromagnétique du couplage magnétique isotrope, comme cela est observé de façon très générale, qui est multiplié par plus de 2. L'intensité de l'interaction DM n'est quant à elle pas affectée. En effet, les fonctions d'ondes CASSCF étant utilisées dans le calcul de couplage spin-orbite, les coefficients de la fonction d'onde sur les configurations de l'espace actif ne sont pas modifiés. L'interaction DM apparaissant comme un terme de couplage entre les composantes  $M_S$  des différents états propres de spin, elle n'est pas modifiée si ces coefficients ne le sont pas.



**Figure II.3.5 :** Vues selon trois axes différents de la structure du complexe trinucléaire modèle dans lequel les ligands externes ont été remplacés par des molécules d'ammoniac. En bleu foncé les atomes de cuivre, en rouge ceux d'oxygène, en bleu ciel les atomes d'azote et en noir les atomes de carbone. Les atomes d'hydrogène ne sont représentés.

L'étape suivante a consisté à vérifier la pertinence des simplifications chimiques qui nous ont conduit au modèle présenté sur la figure II.3.5 mais en considérant maintenant des calculs prenant en compte la corrélation électronique dynamique. Cette comparaison a été faite tant sur le complexe contenant 3 Cu(II) que sur celui où l'un des Cu(II) est substitué par un Zn(II), substitution qui allège encore considérablement les calculs. Les résultats sont présentés dans les tableaux II.3.7 et II.3.8.

Espace	Nombre d'état	Type de calcul	J (cm <sup>-1</sup> )	Dz (cm <sup>-1</sup> )
CAS(3/3)	1Q 2D	SCF	26.0	0.8
CAS(3/3)	1Q 2D	SCF-NEVPT2	55.2	0.8
CAS(27/15)	125Q 250D	SCF	21.5	12.8
CAS(27/15)	125Q 250D	SCF-NEVPT2	57.5	12.8

**Tableau II.3.7 :** Valeur de J et d obtenues à partir de calculs sur le complexe modèle contenant 3 Cu(II) pour des bases d'OA de type DK-cc-VTZP.

Espace	Nombre d'état	Type de calcul	J (cm <sup>-1</sup> )	dz (cm <sup>-1</sup> )
CAS(2/2)	1T 1S	SCF	32.0	0.8
CAS(2/2)	1T 1S	SCF-NEVPT2	62.1	0.8
CAS(18/10)	25T 25S	SCF	23.6	13.6
CAS(18/10)	25T 25S	SCF-NEVPT2	59.2	13.6

**Tableau II.3.8 :** Valeur en cm<sup>-1</sup> de J et d obtenues à partir de calculs sur le complexe modèle contenant 2 Cu(II) pour des bases d'OA de type DK-cc-VTZP.

Nous constatons, en comparant les valeurs des tableaux II.3.7 et II.3.8 aux valeurs du tableau II.3.6 le peu d'impact, tant au niveau CASSCF qu'au niveau NEVPT2, sur J comme sur  $d_z$ , de la simplification « chimique » du complexe.

Une simplification encore plus grande qui permettra de diminuer encore considérablement le coût calculatoire revient à remplacer le Zn(II) et les deux molécules d'ammoniac auxquelles il est lié par un pseudo-potentiel tous électrons. La chaîne Orca ne permettant pas ce type de substitution, la vérification de l'effet de cette substitution a été faite à partir de calcul Molcas. Les calculs au niveau CASSCF sont présentés dans le tableau II.3.9. La comparaison au niveau CASPT2 eût été intéressante mais la présence d'état intrus a malheureusement rendu impossible ce type de calcul.

		Cu <sub>2</sub> Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>3</sub>		Cu <sub>2</sub> PP(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>3</sub>	
Calcul	Nombre d'état	J (cm <sup>-1</sup> )	d <sub>z</sub> (cm <sup>-1</sup> )	J (cm <sup>-1</sup> )	d <sub>z</sub> (cm <sup>-1</sup> )
CAS(2/2)SCF	1T 1S	35.5	16.1	34.3	15.7
CAS(6/4)SCF	4T 4S	-	-	29.5	14.6
CAS(18/10)SCF	25T 25S	26.9	14.3	25.7	14.8

**Tableau II.3.9 :** Résultats des calculs pour différentes tailles de CAS pour des bases ANO-RCC-VTZP obtenues avec la chaîne Molcas deux types de complexes modèles, PP symbolisant le pseudo-potentiel remplaçant le Zn(II) et les deux ammoniacs auxquelles il est lié.

Les résultats obtenus montrent clairement, qu'au niveau CASSCF, cette nouvelle simplification « chimique » n'affecte que très peu la valeur de l'interaction DM extraite. Notons aussi que la valeur de cette interaction ne varie que peu avec la taille de l'espace actif. Ceci est dû, comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, à l'utilisation de deux jeux d'OM différents pour traiter le ou les états triplets et le ou les états singulets.

Ce travail n'est clairement pas terminé puisque, comme nous l'avons expliqué, le couplage SO entre les triplets et singulets du bas du spectre dépend des fonctions d'onde (et ne dépend des énergies électroniques qu'au travers des interactions SO avec des états excités). Afin d'évaluer l'importance des phénomènes de corrélation électronique sur l'interaction DM, il convient donc d'obtenir des fonctions d'onde révisées sous l'effet de cette corrélation électronique. Ce n'est malheureusement pas le cas des versions contractées de CASPT2 ou de NEVPT2. Une alternative, qui fait partie de nos projets, serait d'effectuer des calculs QD-NEVPT2, MS-CAPT2 voire de passer à des calculs variationnels type DDCI. Le travail effectué dans cette thèse a permis de franchir une étape dans cette direction.

#### **II.4. « Dzyaloshinskii-Moriya inverse » dans le chlorure de cuivre anhydre ( $\text{CuCl}_2$ ).**

Le chlorure de cuivre anhydre ( $\text{CuCl}_2$ ) est un composé présentant un ordre magnétique spiral en-dessous de 23.9 K.<sup>[5]</sup> <sup>[89]</sup> Pour expliquer son comportement multiferroïque, le mécanisme « Dzyaloshinskii-Moriya inverse »<sup>[4]</sup> est invoqué.

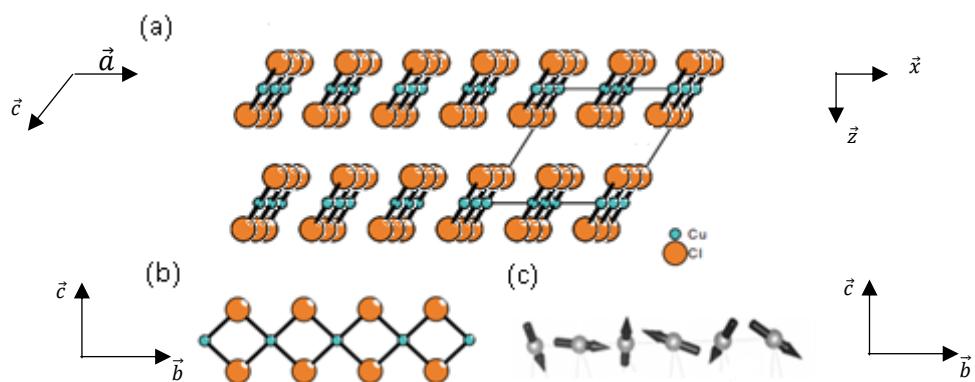
Dans cette partie, nous proposons une méthode pour évaluer à partir de calculs CASSCF et post-CASSCF le vecteur de Dzyaloshinskii-Moriya inverse  $\overrightarrow{e_{ab}} \times \overrightarrow{d_{ab}}$  dans ce matériau. Les systèmes périodiques ne pouvant être traité avec les méthodes basées sur la fonction d'onde, nous effectuerons nos calculs sur un fragment  $\text{Cu}_2\text{Cl}_{10}$  immergé. Nous étudierons tout d'abord l'impact de la taille du CAS, du traitement des effets de corrélation dynamique, du choix des bases d'OA et des caractéristiques du bain sur les valeurs extraites pour les paramètres d'anisotropie D, E.

Par la suite, le vecteur Dzyaloshinskii-Moriya étant nul dans des systèmes centro-symétriques, il sera nécessaire de déformer le système. Il nous faudra donc identifier, parmi les déformations possibles, les plus probables à faible température : ce seront celles qui correspondent aux modes normaux les plus mous. Cependant, la méthode du fragment immergé n'est pas adaptée et pourrait mener à des résultats déraisonnables. De plus, les calculs moléculaires ne traitent pas la périodicité du système cristallin. Il a donc été nécessaire réaliser des calculs en DFT périodique pour déterminer les différents modes de phonon et les mouvements atomiques correspondant à faible température.

Enfin, nous évaluerons le vecteur Dzyaloshinskii-Moriya selon la modification de structure induite par le mode de plus basse énergie à partir de calculs CASSCF en utilisant la technique des fragments immergés.

##### **II.4.1. Propriétés du chlorure de cuivre anhydre $\text{CuCl}_2$ :**

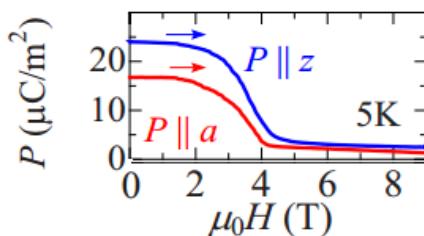
Le  $\text{CuCl}_2$  anhydre cristallise dans une maille monoclinique (groupe d'espace C2/m; Figure II.4.1), où le  $\text{Cu}^{2+}$  occupe les coordonnées (0,0,0) et  $\text{Cl}^-$  occupe la position (0.5065 , 0 , 0.2365)<sup>[5]</sup> à 2,9 K.



**Figure II.4.1 :** (a), (b) Représentation de la maille cristalline du complexe CuCl<sub>2</sub> anhydre dans l'espace. (c) Ordre magnétique spiral dans le composé CuCl<sub>2</sub><sup>[5]</sup>

Plus précisément, le cristal a une structure sous forme de feuillets de CuCl<sub>2</sub> empilés selon l'axe  $c$  et reliés par des interactions de Van der Waals. Chaque ion de cuivre Cu<sup>2+</sup>( $d^9$ ,  $S= \frac{1}{2}$ ) est au centre d'un octaèdre CuCl<sub>6</sub> allongé par effet Jahn-Teller<sup>[5]</sup>. Dans le plan des CuCl<sub>4</sub>, les cuivres forment des chaînes de spin  $\frac{1}{2}$  selon la direction  $b$  (Figure II.4.1 (b)) faiblement couplées entre elles. Des calculs DFT ont montré que le couplage selon  $b$  est ferromagnétique entre plus proches voisins et antiferromagnétique avec les seconds voisins.<sup>[5]</sup> Cette frustration de spin conduit à des spirales de spin (Figure II.4.1 (c)) responsables des ordres ferromagnétique et ferroélectrique.

Expérimentalement le composé CuCl<sub>2</sub> présente deux polarisations induites par le champ magnétique : l'une est parallèle à  $\vec{a}$  et l'autre est parallèle à  $\vec{z}$  (Figure II.4.2)<sup>[89]</sup> qui évoluent en fonction du champ magnétique.



**Figure II.4.2 :** Polarisation en fonction du champ magnétique à 5K d'après<sup>[89]</sup>.

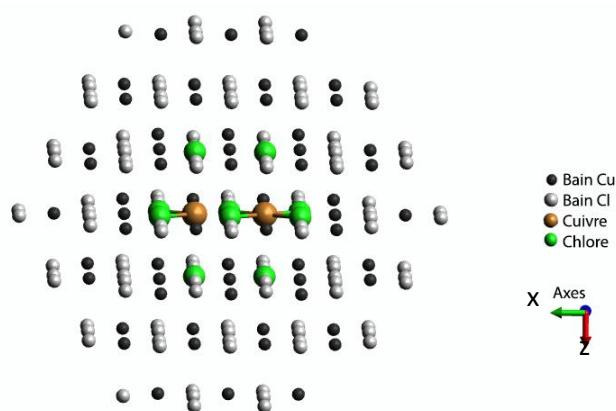
Ce comportement peut être expliqué par un mécanisme « Dzyaloshinskii-Moriya inverse »<sup>[4]</sup> : la polarisation électrique est proportionnelle à l'interaction de Dzyaloshinskii-

Moriya inverse (produit vectoriel entre le vecteur Dzyaloshinskii-Moriya  $\vec{d}_{ij}$  et le vecteur unitaire de distance entre les deux cuivres  $\vec{e}_{ij}$ ).

### II.4.2. Extraction des paramètres d'anisotropie magnétique sur un fragment immergé

La méthode du fragment immergé consiste à définir, à partir de la structure cristallographique, un fragment et à l'enrober dans un bain (centré sur le fragment) dont le rôle est de reproduire les principaux effets du reste du cristal sur le fragment (champ de Madelung et effets d'exclusion de Pauli). Dans le bain, les ions sont modélisés par des charges positives ou négatives positionnées comme dans le cristal et des pseudopotentiels-tous-électrons «Total Ion Pseudopotential» (TIP) ont été ajoutés aux charges positives afin d'éviter une polarisation excessive vers ces sites (les charges négatives n'ont pas besoin de TIP). Il convient de noter que seule la valeur des intégrales mono-électroniques est modifiée par le bain, mais pas leur nombre ni celui des intégrales bi-électroniques. Le traitement du bain se fait donc à coût calculatoire quasiment nul et tout l'effort de calcul est alors reporté sur le fragment pour lequel de grandes bases d'OA et des méthodes sophistiquées peuvent être utilisées.

Le fragment choisi comporte deux cuivres premiers voisins et les dix chlores de leur sphère de coordination, et il est représenté dans son bain sur suivante :



**Figure II.4.3 :** Représentation du fragment  $\text{Cu}_2\text{Cl}_{10}$  immergé dans son bain.

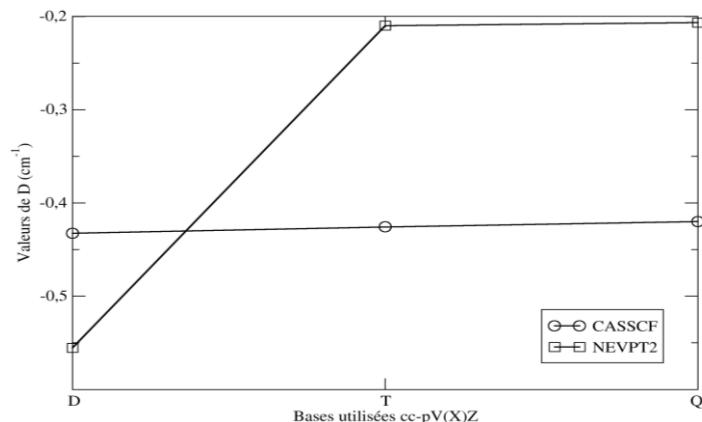
#### II.4.2.a) Espace actif

Les cuivres ayant 9 électrons d de valence ( $d^9$ ), les calculs ont été effectués avec un CAS de 18 électrons dans 10 orbitales  $d$ . Ce CAS contient 45 triplets et 55 singulets. Les états à

transfert de charge entre cuivres ( $d^8/d^{10}$ ), tout comme les états doublement excités par rapport à l'état fondamental, sont très haut en énergie et ne sont pas directement couplés avec lui par SO. Il est donc possible de ne pas les considérer pour se concentrer sur les 9 états triplets et les 9 états singulets de plus basse énergie. Ce sont eux qui sont optimisés lors du calcul CASSCF.

#### **II.4.2.b) Choix des bases atomiques**

L'étude de l'effet du choix des bases d'OA est effectuée avec trois bases de type « Consistent Correlated – polarized Valence X Zeta » (**cc-pVXZ**) où X=D, T, Q (Double, Triple, Quadruple) pour Orca ou en « Atomic Natural Orbital Relativistic Consistent Correlated Polarized Valence X zeta » (**ANO-RCC**) pour Molcas quand le fragment est dans un bain d'environ 8Å de rayon. Les valeurs du paramètre d'anisotropie magnétique D obtenues grâce à Orca sont présentées sur la figure II.4.4 (les résultats Molcas avec les bases ANO-RCC-pVXZ sont quasiment identiques au niveau CASSCF).



**Figure II.4.4 :** Valeurs de D ( $\text{cm}^{-1}$ ) selon la base cc-pVDXZ en Orca.

Ces résultats montrent que la valeur de D calculée au niveau CASSCF n'est que peu affectée par le choix de la base, alors qu'au niveau NEVPT2 il est nécessaire d'utiliser au minimum des bases triple zéta. Les calculs ultérieurs seront donc effectués avec la cc-pVTZ.

#### ***II.4.2.c) Pseudo-potentiels (TIP) utilisés pour le bain***

Les pseudo-potentiels du bain modélisent la totalité des électrons des ions Cu<sup>2+</sup> qui n'appartiennent pas au fragment. Le pseudo-potentiel du Cu<sup>2+</sup> n'existant pas, celui de Zn<sup>2+</sup> est utilisé comme alternative vu que son rayon ionique (74 pm) est très proche de celui du Cu<sup>2+</sup> (73 pm). La pertinence de l'utilisation de TIP dans le bain est justifiée par de nombreux calculs<sup>[90,91]</sup>. Les TIP n'existant pas dans Orca, nous avons adapté le format de ceux utilisés par Molcas pour les rendre utilisables par Orca. Une première étape a consisté à nous assurer de la cohérence des calculs obtenus avec Orca et avec ceux de Molcas en utilisant le même niveau de calcul (CASSCF) et des bases similaires. Les valeurs de d sont identiques à 0.04 cm<sup>-1</sup> près (-0.42 versus -0.38 cm<sup>-1</sup>).

#### ***II.4.2.d) Taille du bain et valeurs des charges***

L'influence de la taille du bain a également été étudiée. La manière la plus simple de choisir le bain est de prendre les charges d'une sphère centrée sur le fragment. Le tableau suivant spécifie la composition de chaque bain considéré.

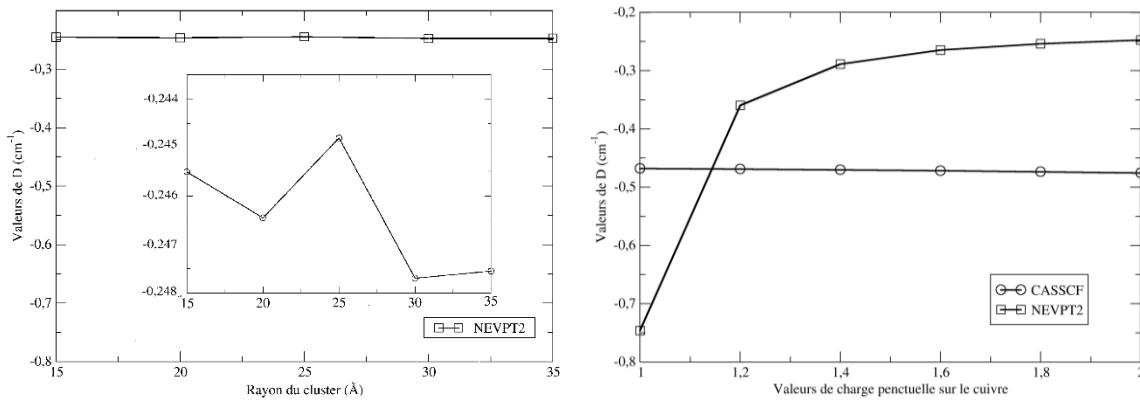
Rayon du bain (Å)	15	20	25	30	35
Nombre totale d'atomes	518	1392	2876	5164	8338
Nombre d'atomes de cuivre	176	472	964	1710	2796
Nombre d'atomes de chlore	342	920	1912	3454	5542

**Tableau II.4.1 :** Composition des bains étudiés.

La méthode de Evjen<sup>[92]</sup> a été utilisée ensuite pour définir la valeur des charges en bord de sphère, cette approche garantie une meilleure convergence du potentiel électrostatique au centre de la sphère avec la taille du bain. La figure 5a présente l'évolution de d en fonction du rayon de bain, les variations sont minimes, elles ne dépassent pas 3.10<sup>-3</sup> cm<sup>-1</sup>.

Afin de vérifier la stabilité des valeurs de d en fonction de la valeur des charges du bain, une série de calculs a été effectuée en faisant varier les charges des Cu et des Cl depuis leurs charges formelles (+2/-1) jusqu'à des valeurs beaucoup plus faibles (+1/-0.5). La charge des

chlores est, en valeur absolue, la moitié de celle des cuivres. On voit sur la figure 5b que la valeur de  $d$  est relativement stable dans l'intervalle  $[+1.4/-0.7 ; +2/-1]$ , ce qui justifie le choix d'utiliser les charges formelles pour modéliser les effets électrostatiques du bain.



**Figure II.4.5 :** Valeurs de  $d$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) en fonction de la taille du bain (a) et en fonction de la valeur des charges des cuivres et des chlores dans le bain (b).

#### II.4.2.e) Effet de la corrélation dynamique

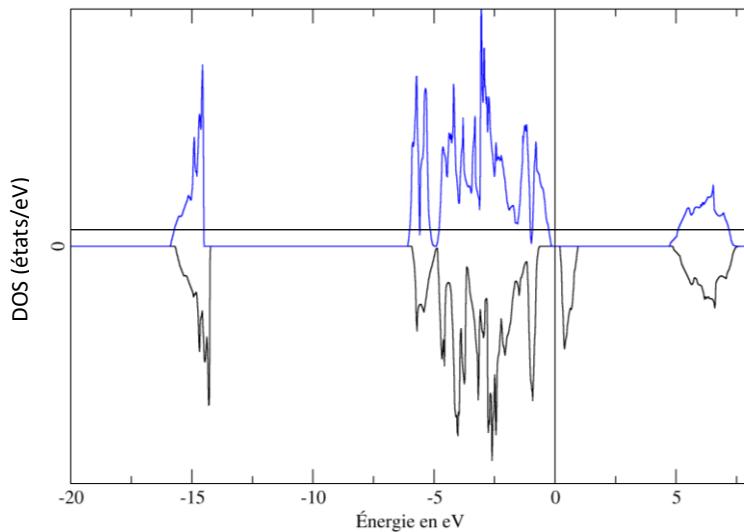
Les résultats présentés dans les figures II.4.4 et II.4.5b montrent l'importance de la corrélation dynamique (valeurs de  $d$  différentes entre les calculs CASSCF et NEVPT2) qui réduit de moitié la valeur de  $d$ . Il est donc indispensable de la prendre en compte. Malheureusement les calculs CASPT2 (Molcas) que j'ai effectués ne convergent que pour les états triplet et singulet fondamentaux.

### II.4.3. Calcul de la géométrie d'équilibre et du spectre de phonons en DFT périodique

Les calculs de structure électronique ont été effectués avec le programme ABINIT<sup>[93]</sup> qui est basé sur la méthode « projector augmented-wave » (PAW) introduite par Blöchl<sup>[52]</sup> qui généralise la méthode des pseudo-potentiels et celle des ondes planes augmentées.

Les calculs de l'état fondamental ont été effectués en utilisant la fonctionnelle d'échange et la corrélation LSDA, avec une énergie de cutoff de 40 Ha pour l'enveloppe, une énergie de cutoff à l'intérieur des sphères de 110 Ha, et une grille de points k 5x5x5. Pour obtenir une meilleure description des corrélations locales, le calcul prend en compte une

correction de Hubbard sur les orbitales  $d$  du cuivre U=3eV. Après optimisation de la géométrie, la densité d'états électronique (ferromagnétique) est la suivante :



**Figure II.4.6 :** Densité d'états (DOS) de  $\text{CuCl}_2$  dans un état ferromagnétique, en bleu la densité d'états de spin alpha, en noir la densité d'états de spin beta.

Nous avons ensuite calculé le spectre de phonons en DFPT et nous avons obtenu les modes optiques suivants :

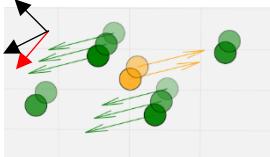
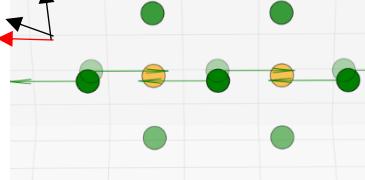
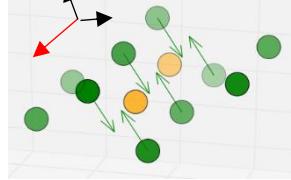
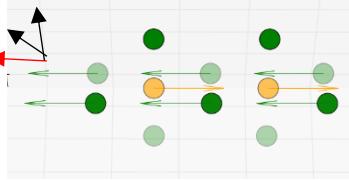
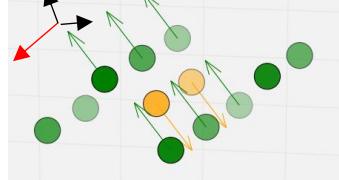
<b>Fréquence (meV)</b>	10,4	13,9	23,1
<b>Mode correspondant</b>			
<b>Précision de direction</b>	vecteur déplacement nul selon l'axe des cuivres	vecteur déplacement nul selon l'axe des cuivres	vecteur déplacement nul sur toutes les directions à part celle des cuivres
<b>Fréquence (meV)</b>	35,8	35,9	38,4
<b>Mode correspondant</b>			
<b>Précision de direction</b>	vecteur déplacement nul selon l'axe des cuivres	vecteur déplacement nul sur toutes les directions à part celle des cuivres	vecteur déplacement nul selon l'axe des cuivres

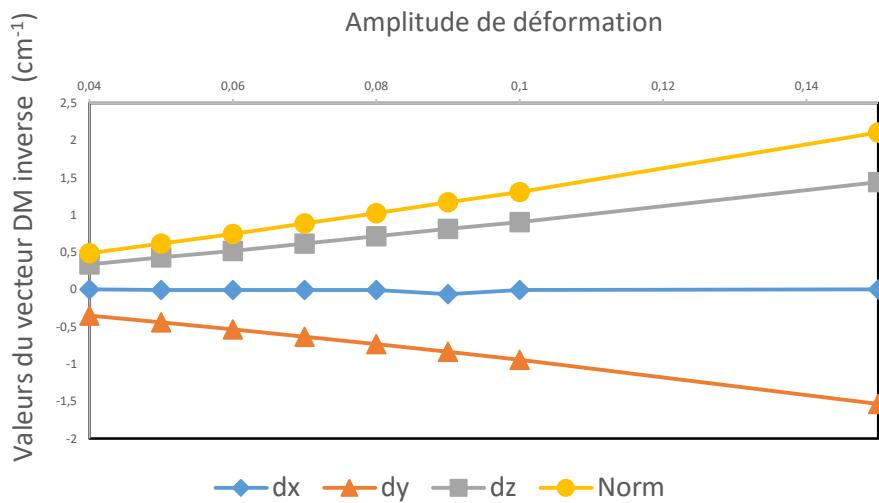
Tableau II.4.2 : Représentation des six modes optiques de CuCl<sub>2</sub>.

Les résultats présentés dans le tableau II.4.2 suggèrent que la déformation la plus probable à basse température correspond à celle de fréquence 10,4meV. Cette direction de déformation semble intéressante vu que le déplacement des noyaux permet la génération d'une polarisation électrique.

#### II.4.4. Extraction de l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya inverse sur un fragment déformé

Il est maintenant possible d'extraire le vecteur Dzyaloshinskii-Moriya selon la modification de structure induite par le mode de plus basse énergie. L'amplitude des déplacements que nous avons effectuée varie de 0,05 Å à 0,15 Å.

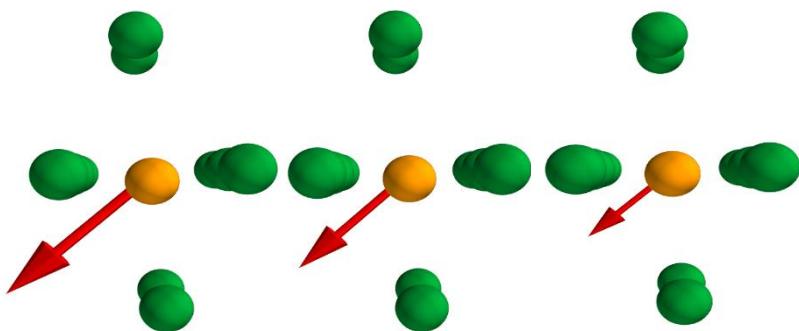
L'extraction de ce vecteur se fait à partir des calculs NEVPT2+RASSI-SO et grâce à la méthode des hamiltoniens effectifs. L'évolution des composantes de ce vecteur avec la déformation appliquée est tracée sur la figure II.4.7.



**Figure II.4.7 :** Variation des composantes du vecteur de Dzyaloshinskii-Moriya : en bleu selon la direction x, en orange selon la direction y et en gris selon la direction z, en jaune la norme.

La composante suivant x du vecteur DM est nulle car les deux cuivres sont placés selon l'axe  $\vec{x}$ . La figure II.4.7 montre que la norme du vecteur DM inverse augmente avec l'amplitude de la déformation. La déformation induit aussi une augmentation du paramètre axial d'anisotropie magnétique d en valeurs absolue (qui passe de  $-0.24 \text{ cm}^{-1}$  sans déformation à  $-0.29 \text{ cm}^{-1}$  pour la plus grande déformation, résultats non reportés), ce qui suggère que le matériau est de plus en plus aimanté quand on augmente la déformation.

Les vecteurs DM sont représentés dans la figure II.4.8 suivant l'amplitude de la déformation.



**Figure II.4.8 :** Représentation de l'évolution du vecteur DM dans les fragments CuCl<sub>2</sub> étudié en partant d'une déformation 0.15Å, 0.1Å à 0.06Å de gauche vers la droite.

Nous avons tenté d'extraire les composantes du vecteurs DM dans le cas de trimère de cuivre comme effectué pour les trimères triangulaires de cuivre. Malheureusement les extractions n'ont pas permis de conclure.

### **Partie III**

*Etudes des paramètres d'anisotropie magnétique dans des complexes  
à un centre magnétique*

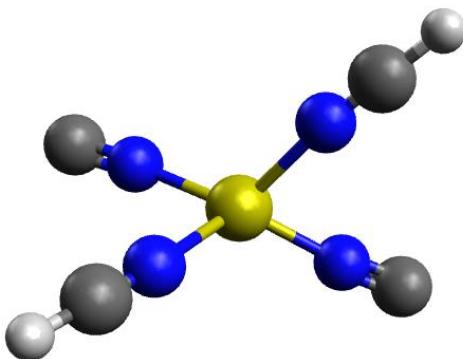
Cette partie est consacrée à l'étude de l'anisotropie magnétique d'une série de complexes tétraédriques de fer et d'un complexe de nickel hexacoordiné.

La première étude porte sur trois complexes tétraédriques à base de Fe (II), (le Fe(II)-bis(N-mésitylamidométhylepyridine), le Fe(II)-bis(N-diisopropylephénylaminométhyle)pyridine et le Fe(II)-2,6-Bis(N-(2-6-diisopropyle-phényle)aminométhyle)pyridine), les trois complexes ne se différencient que par le ligand chélatant qui change en taille, mais garde la même base moléculaire (1-(2-Pyridinyl)méthanamide) liée à l'ion fer par deux azotes.

Pour les différents complexes, les atomes d'hydrogène de l'amide et de la pyridine en position 6 ont été substitués par des molécules volumineuses ce qui entraîne des déformations liées au packing des molécules et éloigne du tétraèdre la structure de la sphère de coordination du métal.

La valeur des paramètres de ZFS a tout d'abord été déterminée à partir de calculs CASSCF et NEVPT2 effectués sur les structures cristallographiques, avec le programme Orca, en considérant un espace actif CAS(6,4) et les 5 quintuplets et 35 triplets correspondant aux excitations d-d. Les résultats obtenus correspondent très bien aux valeurs déterminées expérimentalement.

Ensuite, pour comprendre l'origine de la différence entre les valeurs obtenues pour les trois composés, nous avons effectué le même type de calculs sur un complexe modèle obtenu par remplacement de la partie pyridine par des ligands NCH tout en conservant les distances azote-fer et en les orientant selon la médiane de l'angle  $C - \widehat{N} - C$  de la pyridine. Pour la partie amide, elle est modélisée par des ions cyanure dont le carbone pointe vers la médiane de l'angle  $C - \widehat{N} - C$  de l'amide. Le dessin ci-dessous illustre ces modifications.



**Figure III.1 :** Structure modèle utilisée dans les calculs de calculs CASSCF et NEVPT2

Nous avons suspecté plusieurs paramètres structuraux d'être à l'origine de la différence entre les trois composés : les distances entre les azotes et le fer (Fe-N) et les angles  $N - \widehat{Fe} - N$ . De ce fait, plusieurs séries de calculs ont été effectuées en fonction de ces 2 paramètres. En se basant sur les résultats obtenus, nous avons pu mettre en évidence qu'une variation des distances Fe-N réaliste par rapport aux complexes étudiés, n'entraîne pas de changement appréciable de D pour être à l'origine des variations observées. Par contre, nous avons déterminé deux types de rotation qui, appliquées au modèle, ils entraînent des variations importantes de D quand on s'écarte du modèle quasi-tétraédrique (*quasi* car les 4 ligands ne sont pas de même nature) et permettent d'obtenir une valeur proche des valeurs mesurées. En conclusion, nous pouvons dire que :

- Le principal paramètre structural responsable de la valeur négative de D est l'angle de *pincement* des deux azotes d'un ligand chélate ( $N - \widehat{Fe} - N$ ) qui est de l'ordre de  $80^\circ$  dans l'ensemble des complexes.
- La différence entre les trois complexes étudiés provient de la variation de l'angle entre les plans (N-Fe-N) de chaque ligand.

Il est important de souligner que cette étude a permis de fournir une piste simple aux expérimentateurs qui cherchent à synthétiser des complexes de Fe(II) pseudo-tétraédrique ayant une valeur de D plus fortement négative : il faut réduire encore l'angle de *pincement*  $N - \widehat{Fe} - N$ .

Nos calculs occupent à nouveau une place centrale dans le deuxième article dont une copie est fournie ci-dessous. Ils permettent en effet de rationaliser l'origine de l'anisotropie magnétique mais cette fois dans un complexe de Ni(II) hexacoordiné. Au-delà des calculs

CAS(8,5)SCF-NEVPT2+RASSI-SO effectués sur le complexe réel qui ont correctement reproduit la valeur obtenue expérimentalement en HF-HFEPR (High Field-High Frequency Electron Paramagnetic Resonance), nous avons effectués des calculs sur des complexes modèles basés sur les ligands réels mais en les faisant tourner l'un par rapport à l'autre autour de l'axe passant par le Ni(II) et le centre de chacun des ligands. Nous avons ainsi pu suivre l'évolution de la valeur des paramètres d'anisotropie magnétique quand le groupe de symétrie du complexe passe de  $D_{3d}$  à  $D_{3h}$  et mettre en évidence une très forte augmentation de D qui passe de  $+4\text{cm}^{-1}$  ( $D_{3d}$ ) à  $+74\text{cm}^{-1}$  ( $D_{3h}$ ). L'analyse de la fonction d'onde de l'état triplet fondamental et des trois seuls triplets excités qui présentent une contribution à D non négligeable nous a permis de clairement identifier l'origine de cette évolution. Pour un groupe de symétrie  $D_{3h}$  les orbitales  $d_{xy}$  et  $d_{x^2-y^2}$  d'une part et  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  d'autre part appartiennent à des représentations irréductibles différentes ( $E'$  et  $E''$ ) et ne peuvent donc pas se mélanger empêchant le triplet fondamental d'avoir des composantes sur des configurations  $|d_{x^2-y^2}d_{xz}|$  ou  $|d_{xy}d_{yz}|$ . La conséquence en est que le triplet fondamental ne peut interagir avec les triplets excités que par les opérateurs SO  $\hat{l}_+\hat{s}_-$  et  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  dont on sait qu'ils induisent une contribution positive à D. Pour un groupe de symétrie  $D_{3v}$ , les deux groupes d'orbitales précédentes peuvent se mélanger, permettant un couplage entre le triplet fondamental et les triplets excités via  $\hat{l}_+\hat{s}_-$  et  $\hat{l}_-\hat{s}_+$  mais aussi via le terme  $\hat{l}_z\hat{s}_z$ . Ce dernier induit une contribution négative à D qui vient s'opposer à la contribution induite par les deux premiers termes, ce qui explique la faible valeur de D.

## Ising-type Magnetic Anisotropy and Slow Relaxation of the Magnetization in Four-Coordinate Amido-Pyridine Fe<sup>II</sup> Complexes

C. Gunnar Werncke,<sup>†,‡,§</sup> Mohammed-Amine Bouammali,<sup>#</sup> Julie Baumard,<sup>#</sup> Nicolas Suaud,<sup>#</sup> Cyril Martins,<sup>#</sup> Nathalie Guihéry,<sup>\*,‡,§</sup> Laure Vendier,<sup>†,‡</sup> Jianxia Zheng,<sup>§</sup> Jean-Baptiste Sortais,<sup>§</sup> Christophe Darcel,<sup>§</sup> Sylviane Sabo-Etienne,<sup>†,‡</sup> Jean-Pascal Sutter,<sup>†,‡</sup> Sébastien Bontemps,<sup>\*,†,‡</sup> and Céline Pichon<sup>\*,†,‡</sup>

<sup>†</sup>CNRS, LCC, 205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse, France

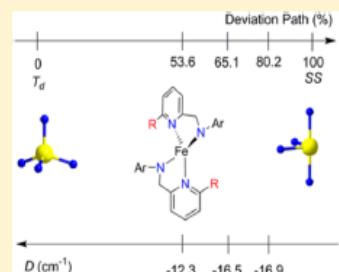
<sup>‡</sup>Université de Toulouse, UPS, INPT, LCC, F-31007 Toulouse, France

<sup>#</sup>LCPQ, Université de Toulouse III, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse, France

<sup>\*</sup>Team Organometallics: Materials and Catalysis, Centre for Catalysis and Green Chemistry, Campus de Beaulieu, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS—Université de Rennes 1, 263 av. du Général Leclerc, F-35042 Rennes Cedex, France

### Supporting Information

**ABSTRACT:** A family of four-coordinate Fe<sup>II</sup> complexes formed with N,N'-chelating amido-pyridine ligands was synthesized, and their magnetic properties were investigated. These distorted tetrahedral complexes exhibit significant magnetic anisotropy with zero-field splitting parameter  $D$  ranging between  $-17$  and  $-12\text{ cm}^{-1}$ . Ab initio calculations enabled identification of the structural factors that control the nature of the magnetic anisotropy and the rationalization of the variation of  $D$  in these complexes. It is shown that a reduced N–Fe–N angle involving the chelating nitrogen atoms of the ligands is at the origin of the negative  $D$  value and that the torsion between the two N–Fe–N planes imposed by steric hindrances further increases the  $|D|$  value. Field-induced slow relaxation of magnetization was observed for the three compounds, and a single-molecule magnet behavior with an energy barrier for magnetization flipping ( $U_{\text{eff}}$ ) of  $27\text{ cm}^{-1}$  could be evidenced for one of them.



### INTRODUCTION

Slow relaxation of magnetization at the molecular scale was initially discovered in the complex  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ .<sup>1</sup> This seminal work initiated active research on coordination complexes displaying such a unique magnetic phenomenon. In these so-called single-molecule magnets (SMMs), each individual nanomagnet exhibits a magnetic hysteresis in the magnetization versus field curve and displays slow relaxation of the magnetization when removing the external field at low temperatures. This molecular magnetic bistability arises from a splitting of the  $M_z$  components of the ground spin state  $S$  due to both relativistic effects and a lowering of the ligand-field-induced symmetry. In the absence of magnetic field, the low-energy spectrum presents an energy barrier between the various  $M_z$  components with a degenerate ground state corresponding to the  $+M_z$  and  $-M_z$  components, that is, with two opposite magnetization orientations. This phenomenon is therefore called zero-field splitting (ZFS) and is characterized with two parameters: the axial parameter  $D$ , which by convention is negative when the largest  $|M_z|$  components are the lowest in energy, and the rhombic parameter  $E$ , which mixes the various  $M_z$  components and is therefore responsible for tunneling. The height of the energy barrier  $\Delta$  is given by  $\Delta = D \cdot S^2$  for systems

with integer spin ground states ( $S$ ) and  $\Delta = D \cdot (S^2 - 1/4)$  for systems with half-integer spin ground states.

In 2010, the first report of slow relaxation of the magnetization in a mononuclear trigonal pyramidal Fe<sup>II</sup> complex<sup>2</sup> fueled the interest for single-ion transition metal complexes. These are indeed the simplest systems to exhibit SMM behaviors provided they possess substantial magnetic anisotropy and, ideally, uniaxial (i.e., Ising-type) anisotropy characterized by a negative  $D$  value. Interestingly, control of the coordination sphere (geometry, symmetry, ligand field) and relevant electronic configuration for the metal ion allows reaching significant magnetic anisotropy.<sup>3</sup> For instance, weak ligand fields resulting from low coordination numbers are favorable parameters for large magnetic anisotropy in 3d ions because (i) orbital angular momentum is stronger and (ii) second-order contribution of spin-orbit coupling (SOC) is enhanced when the energetic splitting between the ground state and first excited state is reduced.

Following the report by Freedman et al., several tetracoordinated Fe<sup>II</sup> complexes have been reported to exhibit magnetic anisotropy with  $D$  parameters spanning from positive to

Received: June 24, 2016

strongly negative values (Table 1).<sup>2,4</sup> Although the most negative  $D$  has been found for  $\text{Fe}^{\text{II}}$  in trigonal pyramid

**Table 1. Selected Examples of Magnetic Anisotropy Parameter ( $D$ ) in Distorted Four-Coordinate  $\text{Fe}^{\text{II}}$  Complexes Reported in the Literature**

compound <sup>a</sup>	geometry	$D$ (cm <sup>-1</sup> )	ref
$[\text{Fe}(\text{CF}_3-\text{ONO})\text{Cl}]$	square planar	17.4	6
$[\text{Fe}(\text{Bc}^{\text{Bn}})^2]$	tetrahedral	-10.74	4c
$[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2 \text{ (depe)}]$	tetrahedral	+4.1	4d
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{S}_5)](\text{NBu}_4)_2$	tetrahedral	+5.61(9)	4a
$\text{Na}[(\text{tpa}^{\text{Bn}})\text{Fe}]\text{-THF}$	trigonal pyramidal	-48	2
$\text{K}[(\text{tpa}^{\text{Mes}})\text{Fe}]\text{-2 DME}$	trigonal pyramidal	-44(4)	2
$\text{K}[(\text{tpa}^{\text{Trp}})\text{Fe}]\text{-3 DME}$	trigonal pyramidal	-30(2)	2
$\text{Na}[(\text{tpa}^{\text{Ph}})\text{Fe}]\text{-3 DME}$	trigonal pyramidal	-26(2)	2
$\text{K}[(\text{tpa}^{\text{Dipp}})\text{Fe}]\text{-2 DME}$	trigonal pyramidal	-6.2	2

<sup>a</sup> $\text{Bc}^{\text{Bn}}$  = bis(3-*tert*-butylimidazol-2-ylidene)borate;  $[\text{CF}_3-\text{ONO}]_{\text{H}_3}$  = 2,2'-(azanediylbis(2,1-phenylene))bis(1,1,1,3,3-hexafluoropropan-2-ol);  $\text{tpa}^{\text{DFP}}$  = tris(5-2,6-difluorophenyl-pyrrol-2-yl)methyl)amine;  $\text{tpa}^{\text{Mes}}$  = tris(5-mesyl-pyrrol-2-yl)methyl)amine;  $\text{tpa}^{\text{Ph}}$  = tris(5-phenyl-pyrrol-2-yl)methyl)amine;  $\text{tpa}^{\text{Bn}}$  = tris(5-*tert*-butyl-pyrrol-2-yl)methyl)amine.

surrounding, the variety of geometries and nature of ligand systems preclude an easy comparison and thus convincing rationalization for the  $D$  values (Table S11).

To provide further insights into the role of geometrical parameters on the anisotropy of four-coordinate  $\text{Fe}^{\text{II}}$  compounds, we synthesized a new family of complexes formed with chelating amido-pyridine ligands (Scheme 1).<sup>5</sup> In these complexes, the metal center has similar coordination surrounding but exhibits distinct distorted tetrahedral coordination polyhedra. Interestingly, their  $D$  parameter was found to range from -17 to -12 cm<sup>-1</sup>. In-depth theoretical investigations were decisive in identifying the geometrical distortions involved in the observed variation of  $D$  values.

## EXPERIMENTAL SECTION

**General Considerations.** All manipulations were performed in a glovebox or using Schlenk-type techniques under a dry argon atmosphere. Solvents were dried using an MBraun solvent purification system and stored over 4 Å molecular sieves. The <sup>1</sup>H NMR spectra were recorded on a Bruker AV400 NMR spectrometer. Chemical shifts are reported in parts per million relative to the residual proton of  $\text{C}_6\text{D}_6$  (7.15 ppm). IR measurements were conducted on a Bruker Alpha ATR-IR spectrometer. Elemental analyses were performed by the internal service of the Laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse. It is worth mentioning that several attempts were conducted in elemental analyses, but the extreme sensitivity of the compounds precluded better results.  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  for cyclovoltammetry was dried overnight in vacuo at 100 °C. Solution magnetic susceptibilities were determined by the Evans method.<sup>7</sup>  $\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ ,  $\text{HN2}_{\text{mes}}$

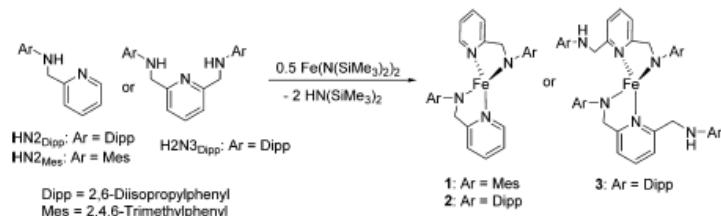
$\text{HN2}_{\text{Dipp}}$ , and  $\text{H}_2\text{N3}_{\text{Dipp}}$  were prepared according to literature procedures.<sup>8</sup>

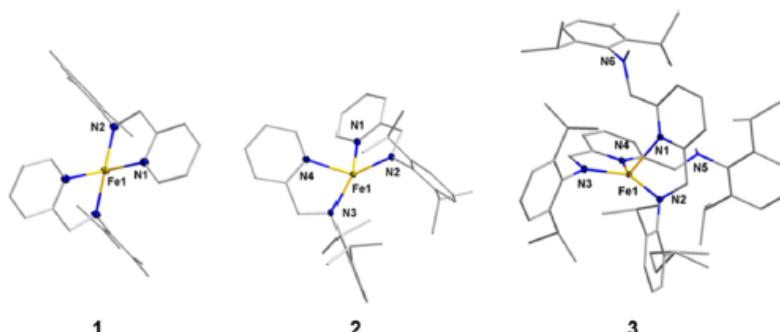
**Syntheses of Complexes 1–3.**  $\text{Fe}(\text{N2}_{\text{mes}})_2$ , 1. To a solution of 2-[(mesylamino)methyl]pyridine ( $\text{HN2}_{\text{mes}}$ , 155 mg, 0.68 mmol, 1 equiv) in pentane (5 mL) was added  $\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ , (125 mg, 0.34 mmol, 0.5 equiv) dissolved in 2 mL of pentane at room temperature, resulting in an immediate color change to red and precipitation after 1 min. After 15 min of stirring at the same temperature, the solution was removed by filtration, and the residue was dried in vacuo to yield 130 mg of 1 (0.26 mmol, 76%) as a bright red solid. <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K)  $\delta$  = 77.6, 44.38, 42.80, 40.40, 39.96, 22.05; IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) = 3306 (vw), 2982 (w), 2938 (vw), 2906 (vw), 2744 (m), 2668 (vw), 1599 (w), 1560 (w), 1476 (s), 1435 (s), 1364 (vw), 1343 (m), 1297 (m), 1235 (vs), 1146 (s), 1102 (w), 1073 (s), 1043 (s), 949 (m), 886 (m), 846 (s), 801 (m), 750 (vs), 719 (s), 619 (m), 532 (s), 469 (m), 406 (m); elemental analysis calc. ( $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{FeN}_4$ , 506.47 g/mol) C 71.14 H 6.77 N 11.03, exp. C 70.52 H 6.64 N 10.84%. Single crystals, suitable for X-ray diffraction analysis, were obtained from a saturated pentane solution placed at -38 °C.  $\mu_{\text{eff}} = 4.80 \mu_{\text{B}}$  (Evans,  $\text{C}_6\text{D}_6$  + 1% tetramethylsilane (TMS), 400.1 MHz, room temperature (rt)).

$\text{Fe}(\text{N2}_{\text{Dipp}})_2$ , 2. To a solution of 2-[(diisopropylphenylamino)methyl]pyridine ( $\text{HN2}_{\text{Dipp}}$ , 268 mg, 1.0 mmol, 1 equiv) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 mL) was added  $\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$  (188 mg, 0.5 mmol, 0.5 equiv) dissolved in 2 mL of pentane at room temperature, resulting in an immediate color change to red. After 1 h of stirring at the same temperature, the solution was filtered, the solvent was evaporated under reduced pressure, and the red residue was washed with 5 mL of pentane to yield 225 mg of 2 (0.25 mmol, 50%). <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K)  $\delta$  = 125, 79.8, 45.01, 38.75, 37.85, 11.80, -32.1, -34.94; IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) = 2953 (m), 2859 (w), 2749 (w), 1477 (w), 1456 (w), 1429 (s), 1357 (w), 1343 (w), 1307 (m), 1247 (s), 1209 (w), 1200 (w), 1151 (m), 1110 (m), 1073 (s), 1045 (s), 1012 (w), 904 (m), 799 (m), 752 (vs), 719 (m), 620 (w), 586 (w), 554 (w), 416 (vs); elemental analysis calc. ( $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{FeN}_4$ , 590.64 g/mol) C 73.21 H 7.85 N 9.49, exp. C 72.73 H 8.22 N 9.40%. Single crystals, suitable for X-ray diffraction analysis, were obtained by slow diffusion of pentane into a saturated  $\text{Et}_2\text{O}$  solution at -38 °C.  $\mu_{\text{eff}} = 4.85 \mu_{\text{B}}$  (Evans,  $\text{C}_6\text{D}_6$  + 1%TMS, 400.1 MHz, rt).

$\text{Fe}(\text{HN3}_{\text{Dipp}})_2\text{C}_6\text{H}_{12}$ , 3. 2,6-Bis[(mesylamino)methyl]pyridine ( $\text{H}_2\text{N3}_{\text{Dipp}}$ , 305 mg, 0.67 mmol, 1 equiv) was dissolved in 5 mL of  $\text{Et}_2\text{O}$  and filtered. By addition of a solution of  $\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$  (125 mg, 0.34 mmol, 0.5 equiv) in 2 mL of  $\text{Et}_2\text{O}$  an immediate color change to reddish-violet was observed. After it was stirred for 2 h at room temperature, the solution was filtered, and all volatiles were removed in vacuo. Washing the residue with 3 mL of cold  $\text{Et}_2\text{O}$  (-38 °C) and 3 mL of cold pentane (-38 °C) with subsequent drying in vacuo yields 200 mg of  $\text{Fe}(\text{HN3}_{\text{Dipp}})_2$  (0.20 mmol, 61%). <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K)  $\delta$  = 72.11, 44.93, 44.25, 40.43, 34.95, 17.35, 7.58, -3.71, -13.56, -19.53, -31.56, -34.94; IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) = 3052 (vw), 2953 (s), 2927 (w), 2862 (m), 2724 (vw), 1599 (w), 1565 (w), 1459 (vs), 1427 (vs), 1382 (m), 1358 (m), 1310 (s), 1253 (vs), 1194 (m), 1156 (w), 1112 (m), 1076 (m), 931 (w), 888 (w), 873 (w), 800 (s), 770 (vs), 760 (vs), 713 (vs), 548 (w), 438 (w), 414 (vs); elemental analysis calc. ( $\text{C}_{67}\text{H}_{96}\text{FeN}_6$ , 1041.35 g/mol) C 77.27 H 9.29 N 8.07, exp. C 76.32 H 9.56 N 8.23%.  $\mu_{\text{eff}} = 4.98 \mu_{\text{B}}$  (Evans,  $\text{C}_6\text{D}_6$  + 1% TMS, 400.1 MHz, rt). Single crystals, suitable for X-ray diffraction analysis, were

**Scheme 1. Syntheses of Compounds 1–3**





**Figure 1.** Molecular crystal structure of **1–3** (ellipsoids of the N and Fe atoms at 30% probability). A pentane molecule in case of **3** and H atoms (except the amine H atoms and a pentane molecule in case of **3**) are omitted for clarity.

obtained from slow evaporation of a saturated pentane solution at r.t.  $\mu_{\text{eff}} = 4.80 \mu_B$  (Evans, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + 1%TMS, 400.1 MHz, r.t.).

**Crystallography.** Data for **1** and **3** were collected at low temperature (180 and 100 K, respectively) on a Gemini Agilent diffractometer using a graphite-monochromated Mo K $\alpha$  radiation and equipped with an Oxford Instrument Cooler Device. Data for **2** were collected at 100 K on a Bruker Kappa Apex II diffractometer using a graphite-monochromated Mo-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.710\,73 \text{ \AA}$ ) and equipped with an Oxford Cryosystems Cryostream Cooler Device. The structures were solved using SUPERFLIP<sup>9</sup> or SHELXS-97<sup>10</sup> and refined by means of least-squares procedures using the software package CRYSTALS.<sup>11</sup> The atomic scattering factors were taken from *International Tables for X-ray Crystallography*.<sup>12</sup> All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. All hydrogen atoms were refined by using a riding model.<sup>13</sup> Absorption corrections were introduced by using the MULTISCAN program.<sup>14</sup> Drawings of molecules were performed with the programs DIAMOND and POV-Ray. H atoms are omitted for clarity. Full crystallographic data and structure refinement for compounds **1–3** are gathered in Table S12.

**Magnetic Measurements.** The samples for magnetic measurements were prepared in a glovebox under argon atmosphere and were introduced as polycrystalline powders into quartz tubes with solid eicosane. The tube was then gently warmed to melt the eicosane, ensuring a good mixing to avoid torqueing of the crystallites and provide good thermal contact between the samples and the cryogenic bath. The quartz tubes were closed with a plastic cork, which was immediately melted after exiting the tube from the glovebox. Magnetic susceptibility measurements were performed with a Quantum Design MPMS-5S SQUID susceptometer. The absence of ferromagnetic impurities was checked by measurement of  $M$  versus  $H$  at 100 K. Direct-current (dc) measurements were conducted from 300 to 2 K at 1 kOe, and the data were corrected for the diamagnetic contribution of the sample holder, grease, and sample by using Pascal's tables.<sup>15</sup> The field dependences of the magnetization were measured at several temperatures between 2 and 10 K with dc magnetic field up to 5 T. Alternating-current (ac) susceptibility experiments were performed at various frequencies ranging from 1 to 1500 Hz with an ac field amplitude of 3 Oe.

**Computations.** The method proposed in 2009<sup>16</sup> to extract the  $D$  and  $E$  parameters from the computed spectrum and wave functions of low energy and the effective Hamiltonian theory<sup>17</sup> was adapted to an  $S = 2$  pseudospin. The analytical derivation of the model Hamiltonian  $\hat{H}_{\text{mod}} = \hat{\vec{S}} \cdot \vec{D} \cdot \hat{\vec{S}}$  in the  $\{|2,-2\rangle, |2,-1\rangle, |2,0\rangle, |2,+1\rangle, |2,+2\rangle\}$  basis set of the five  $M_s$  components of the quintet ground state gives the representative matrix shown in Table S13.

All matrix elements can be numerically determined. In a first step, the Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF) method was used to determine the wave functions and energies of the lowest quintet and triplet states. Then a correlated electronic spectrum was computed adding a second-order perturbative evaluation of electron

dynamic correlation corrections to the CASSCF energies. Finally the various states were coupled through the spin-orbit interaction.

The second step consists in extracting the matrix elements from the effective Hamiltonian theory. For this purpose, a numerical effective Hamiltonian ( $H_{\text{eff}}$ ) is built from the wave functions and energies of the five components of the quintet ground state. This method is extensively described in one of our publications<sup>16</sup> and is only shortly reviewed here. A model space based on the five  $\{|2,-2\rangle, |2,-1\rangle, |2,0\rangle, |2,+1\rangle, |2,+2\rangle\}$  configurations is defined. Then, the  $H_{\text{eff}}$  matrix is determined so that its eigenvalues coincide exactly with those of the five  $M_s$  components of the quintet ground state and its eigenvectors are the projections of the quintet component wave functions onto the model space. Comparison between the numerical values of  $H_{\text{eff}}$  and the expression of the ZFS tensor in the same basis provides a direct evaluation of  $D_{xx}$ ,  $D_{yy}$ ,  $D_{zz}$ ,  $D_{xy}$ ,  $D_{xz}$ , and  $D_{yz}$ . Finally, the diagonalization of the  $\vec{D}$  tensor gives the  $D$  and  $E$  values and allows the determination of the magnetic axes.

Calculations were performed using both Molcas 8.0<sup>18</sup> and ORCA 3.0.3<sup>19</sup> packages. Electronic energies of the lowest states were calculated at the CAS-PT2<sup>20</sup> and NEVPT2<sup>21</sup> levels of correlation, while the spin-orbit interactions were introduced via the spin-orbit state interaction (SO-SI) method.<sup>22</sup> X-ray geometrical structures of complexes **1**, **2**, and **3** were used in the calculations. The CAS(6,5) contains six electrons in five active d orbitals essentially located on the iron ion, while in CAS(6/10) an additional set of diffuse d orbitals was also included in the active space, as such a procedure has shown to provide better results.<sup>16</sup>

In Molcas calculations, ANO-RCC<sup>23</sup> atomic basis sets are used: 6s5p3d2f for Fe, 3s2p for C and N, and 1s for H. Orca calculations were performed using cc-(p)VDZ Dunning<sup>24</sup> atomic basis sets: 6s5p3d1f for Fe, 3s2p1d for C and N, and 2s for H.

The impact of the computational parameters (atomic basis set quality, size of the active space, methods to calculate dynamic correlation corrections, and the number of states included in the SO-SI matrix) on  $D$  and  $E$  was studied for complex **1** and is discussed in Supporting Information.

## ■ RESULTS AND DISCUSSION

**Synthesis.**  $\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$  is a reactive complex,<sup>8a,25</sup> notably toward compounds featuring amine moieties. The coordination of such compounds generates amido ligands and releases the volatile bis(silyl)amine  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ .<sup>8b-d,26</sup> Following a similar synthetic strategy,  $\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$  was reacted with 2 equiv. of the respective amido-pyridine ligand ( $\text{HN}_2_{\text{mes}}$  for **1**;  $\text{HN}_2_{\text{Dipp}}$  for **2**;  $\text{H}_2\text{N}_3_{\text{Dipp}}$  for **3**, see Scheme 1), resulting in a rapid color change to red. Workup afforded the respective compounds **1–3** in good yields (50–76%). All compounds are highly oxygen-sensitive and decompose within weeks in the glovebox at room temperature. The compounds were characterized by X-ray diffraction, <sup>1</sup>H NMR, IR spectroscopy,

elemental analysis, and cyclic voltammetry (see Supporting Information). Their magnetic features were determined in solution by Evans method as well as in solid state by SQUID measurements.

**Solution Characterization.**  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy for **1–3** shows a characteristic pattern between +130 and –40 ppm (Figures SI2, SI5, and SI8). By comparison between **2** and **3**, the low-field shifted signals correspond to the protons of the pyridyl and amide bound aryl part. Magnetic moments were assessed by Evans' method. A  $\mu_{\text{eff}}$  value of ca.  $4.8 \mu_{\text{B}}$  was found for all complexes, confirming a high-spin ( $S = 2$ ) electronic configuration. The  $\text{Fe}^{II}/\text{Fe}^{III}$  redox potentials were significantly different. The cyclic voltammetry of **1–3** in tetrahydrofuran (THF; scan rate of 100–200 mV/s) indeed spans over a range of 0.4 V (**1**: –0.94 V, **2**: –0.87 V and **3**: –0.53, vs Fc/Fc<sup>+</sup>, Figures SI4, SI7, and SI10).

**Solid-State Characterization.** Single crystals suitable for X-ray diffraction analysis were obtained for the three compounds. Complexes **1–3** crystallized in the monoclinic  $P2_1$  and  $C2/c$  and triclinic  $P\bar{1}$  space groups, respectively. Their crystal structures are shown in Figure 1.

In each complex, the  $\text{Fe}^{II}$  center is tetracoordinated, surrounded by two amido-pyridine ligands coordinating in a bidentate fashion. The bond distances are similar in the three complexes: for example, the  $\text{Fe}-\text{N}$  distances vary by only 2 and 0.5% in the  $\text{Fe}-\text{N}_{\text{Py}}$  and  $\text{Fe}-\text{N}_{\text{am}}$  fragments, respectively (see Table 2). In addition, these parameters are in the same range as

**Table 2. Selected Structural Parameters of Compounds **1–3** in the Solid State**

compound	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
distances/Å			
Fe1–N1	2.1238(9)	2.1257(12)	2.1690(16)
Fe1–N2	1.9397(8)	1.9313(9)	1.9304(19)
Fe1–N3(N2')	1.9397(8)	1.9307(10)	1.935(2)
Fe1–N4(N1')	2.1238(9)	2.1522(11)	2.1623(12)
Fe...Fe	8.3442(4)	9.5481(4)	8.8056(9)
angles/deg			
N1–Fe1–N2	81.28(4)	81.13(4)	81.76(8)
N1–Fe1–N3	117.72(4)	126.54(4)	121.44(8)
N1–Fe1–N4	104.70(4)	92.11(4)	99.11(7)
N2–Fe1–N3	150.25(3)	141.70(5)	136.65(8)
N2–Fe1–N4	117.72(4)	129.42(5)	134.19(6)
N3–Fe1–N4	81.28(4)	80.39(5)	81.68(7)
dihedral angle/deg			
N1–Fe–N2/N3–Fe–N4	89.8	69.0	75.3

the one observed by Westerhausen et al. in analogous high-spin tetrahedral  $\text{Fe}^{II}$  complexes.<sup>5b</sup> In **1**, the  $\text{Fe}^{II}$  center resides along a twofold screw axis leading to two crystallographically equivalent ligands. In the case of **3**, the additional amine groups remain pendant. Yet, some  $\text{N}-\text{Fe}-\text{N}$  angles and the dihedral angle defined by the two  $\text{NFeN}$  planes of each ligand vary significantly:  $89.8^\circ$  for **1**,  $69.0^\circ$  for **2**, and  $75.3^\circ$  for **3** (see Table 2).<sup>5a</sup> Finally, the iron centers are well-separated within the crystal lattice, with  $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$  distances of at least  $8.3 \text{ \AA}$  (Table 2). The three-dimensional crystal packing is promoted by short contact interactions between aromatic rings for **1** (Figure SI11) and neighboring isopropyl groups for **2** and **3** (Figures SI12 and SI13).

The description of the overall geometry is not straightforward, since the metal center lies between tetrahedron and

seesaw coordination arrangement. We thus sought for additional information by performing continuous shape measurement<sup>27</sup> (CShM) calculations. CShM values provide a quantitative measurement about the deviation of a given coordination sphere from the ideal geometry for which shape values equal zero. Table SII gathers the results of the calculations performed considering all the possible geometries for a four-coordinate complex. Every complex exhibits a polyhedral shape deviating markedly from an ideal geometry and is best described as distorted tetrahedral or seesaw coordination arrangement. Figure SII provides further visual information about their relative distortion. These complexes are located outside the distortion path expected between tetrahedral and seesaw due to bond length distortions. A minimal distortion path analysis was also performed with SHAPE for **1–3** along the distortion pathway from tetrahedral (T-4) to seesaw (SS-4). The results are summarized in Table 3.

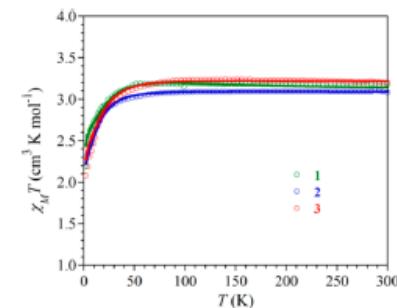
**Table 3. Minimal Distortion Path (DevPath) Analysis Using SHAPE for Compounds **1–3** from T-4 (0%) to SS-4 (100%)**

compound	T-4 <sup>a</sup>	SS-4 <sup>b</sup>	DevPath
$[\text{Fe}(\text{N2}_{\text{mes}})_2]$ ( <b>1</b> )	6.206	5.514	53.6
$[\text{Fe}(\text{N2}_{\text{Dipp}})_2]$ ( <b>2</b> )	7.778	8.222	80.2
$[\text{Fe}(\text{HN3}_{\text{Dipp}})_2] \cdot \text{C}_3\text{H}_{12}$ ( <b>3</b> )	6.598	6.892	65.1

<sup>a</sup>T-4 stands for  $T_d$  (tetrahedron). <sup>b</sup>SS-4 stands for  $C_{2v}$  (seesaw).

The deviation path parameter equals 0% for ideal  $T_d$  geometry and 100% for seesaw one. The values range between 53.6% for **1** and 80.2% for **2** with an intermediate value of 65.1% for **3**.

**Magnetic Properties.** The temperature dependence of the molar magnetic susceptibility ( $\chi_M$  defined as  $M/H$  per mole of  $\text{Fe}^{II}$  complex) for **1–3** are shown as  $\chi_M T$  versus  $T$  plots in Figure 2. The room-temperature values of 3.16, 3.11, and 3.21



**Figure 2.** Temperature dependence of  $\chi_M T$  for **1–3** with the best fits in solid lines (see parameters in the text).

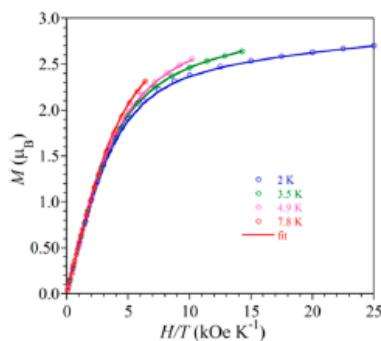
$\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  ( $5.03$ ,  $4.97$ , and  $5.05 \mu_{\text{B}}$   $\text{mol}^{-1}$ ) are consistent with the values determined by the Evans method (Table 4).

**Table 4. Magnetic Moments of **1–3** in Solid State and Solution**

compound	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ $\text{mol}^{-1}$ ) solid state	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ $\text{mol}^{-1}$ ) solution	M at 2 K and 5 T ( $\mu_{\text{B}}$ )
$[\text{Fe}(\text{N2}_{\text{mes}})_2]$ ( <b>1</b> )	5.03	4.80	2.70
$[\text{Fe}(\text{N2}_{\text{Dipp}})_2]$ ( <b>2</b> )	4.97	4.85	2.23
$[\text{Fe}(\text{HN3}_{\text{Dipp}})_2] \cdot \text{C}_3\text{H}_{12}$ ( <b>3</b> )	5.05	4.80	2.38

When cooled, the  $\chi_M T$  product of **1–3** remains constant until ca. 50 K, below which a quick drop can be observed. This susceptibility decrease can be attributed to the ZFS effect (magnetic anisotropy), because the magnetic centers are quite well-separated in the solid (see structure description above).

In transition-metal complexes, the effect of ZFS on the magnetic properties is usually observed at low temperatures. Thus, the most sensitive and accurate evaluation of the magnetic anisotropy of polycrystalline samples from SQUID data relies on the field and temperature-dependent measurements of their magnetization. The field dependence of the magnetization ( $M$ ) measured for **1–3** is plotted in Figures 3



**Figure 3.** Field dependence of the magnetization ( $M$ ) for  $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{mes})_2]$  (**1**) with the best fits in solid lines (see parameters in the text).

and SI15 under the form of  $M$  versus  $H/T$ . The magnetization obtained at 2 K under a field of 5 T is 2.70 (**1**), 2.23 (**2**), and 2.38 (**3**)  $\mu_{\text{B}}$ , values lower than expected for a spin-only  $S = 2$  system (i.e., 4  $\mu_{\text{B}}$ ). Interestingly, the magnetization curves are not matching on a single master curve (Figure SI15), a characteristic indicative for significant magnetic anisotropy in these complexes. This anisotropy was estimated considering the ZFS axial and rhombic magnetic anisotropy parameters  $D$  and  $E$  by concomitant fits of  $M$  versus  $H$  and  $\chi_M T$  versus  $T$  curves with the program PHI<sup>28</sup> yielding negative  $D$  values of, respectively,  $-12.3(1)$   $\text{cm}^{-1}$  (**1**),  $-16.9(7)$   $\text{cm}^{-1}$  (**2**), and  $-16.5(5)$   $\text{cm}^{-1}$  (**3**). In the case of complexes **1** and **2**, fits of analogous quality could be reached with or without taking into account the  $E$  parameter. For complex **3**, it was necessary to

add the contribution of the rhombic anisotropy  $E$  to reach good reproduction of the data. However, the experimental errors on this parameter is high keeping in mind that the intermolecular interactions ( $zj'$ ) were neglected to avoid overparametrization. The set of parameters determined from the best fits shown in Figures 3 and SI13 are gathered in Tables 5 and 6. These parameters were systematically validated by at least two investigations on different batches. Fitting the data with positive  $D$  values was also attempted, but this only led to unsatisfactory  $E/D$  ratios (higher than 0.33). The effect of the geometry distortion on  $D$  for these complexes will be discussed below.

The easy-axis (Ising-type) magnetic anisotropy exhibited by **1–3** prompted us to examine the possibility for blocking of the magnetization. Therefore, ac magnetic susceptibility measurements were performed to detect any slow relaxation of the magnetization. No out-of-phase susceptibility ( $\chi_M''$ ) signals were detected in zero dc field, but upon application of an external field, a response was observed with visible maxima in  $\chi_M''$  curves above 2 K for **1** and **2** (Figure SI17). The relaxation times ( $\tau$ ) were determined at each temperature fitting the  $\chi_M'' = f(\nu)$  curves with a generalized Debye model.<sup>29</sup> For **2**,  $\chi_M'' = f(\nu)$  is only slightly frequency-dependent (Figure SI19) revealing an almost temperature-independent relaxation regime likely stemming from multiple spin-lattice vibrational relaxation mechanisms with a main contribution from quantum tunneling of the magnetization (QTM).

For **1**, a linear dependence of the relaxation time was found above 3 K (Figure 4b), suggesting a thermally activated regime characteristic of an SMM behavior. For lower temperatures, the  $\tau = f(1/T)$  curve deviates from linearity highlighting contributions from additional relaxation modes shortcircuiting the thermal relaxation pathway. In mononuclear complexes, QTM, Raman, and direct spin-phonon processes are often playing an important role in the magnetization dynamics when a dc field is applied.<sup>30</sup> The coexistence of multirelaxation processes is also suggested by the relatively large distribution of relaxation times obtained from the analysis of the Cole–Cole plots ( $\alpha$  parameter in Table SI4 corresponding to the fits shown Figure SI20).<sup>31</sup> Quantum tunneling contributions were neglected to avoid overparametrization, as QTM is usually minimized under external magnetic field. This is also supported by the temperature dependence of the out-of-phase susceptibility  $\chi_M''$  maximum even at the lowest temperatures. Direct

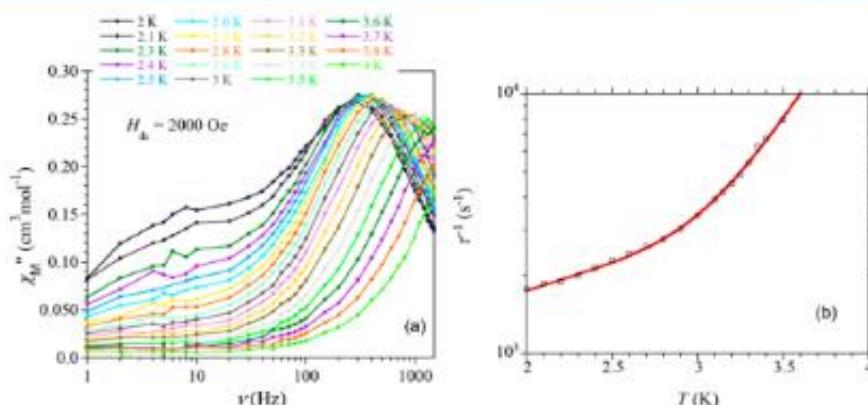
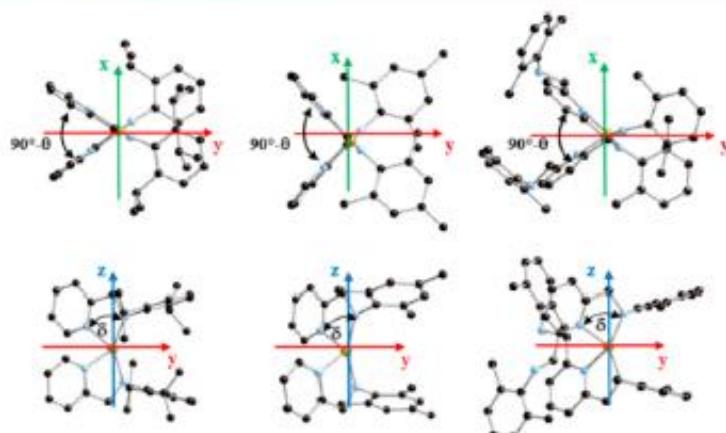
**Table 5.** Magnetic Parameters of **1–3** Compared with Similar Four-Coordinate  $\text{Fe}^{II}$  Complexes

compound	$D$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$g$	slow relaxation	$H_{dc}$ (Oe)	$\tau_0$ (s)	$U_{eff}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	ref
$[\text{Fe}(\text{CF}_3\text{ONO})\text{Cl}]$	17.4	2.44	$g_x = 2.19, g_y = 2.18, g_z = 2.04$	n.c.				6
$[\text{Fe}(\text{N}_2\text{mes})_2]$ ( <b>1</b> )	$-12.3(1)$	$\pm 0.01(2)$	$g_{xy} = 1.97, g_z = 2.12$	yes	2000	$4.2 \times 10^{-7}$	13.9	this work
$[\text{Fe}(\text{N}_2\text{Dpp})_2]$ ( <b>2</b> )	$-16.9(7)$	$\pm 0.05(2)$	$g_{xy} = 1.99, g_z = 2.09$	no				this work
$[\text{Fe}(\text{HN}_3\text{Dpp})_2]$ ( <b>3</b> )	$-16.5(5)$	$\pm 2.13(3)$	$g_{xy} = 2.02, g_z = 2.17$	yes	2000			this work
$[\text{Fe}(\text{tBuC}_5)_2]$	-10.74	2.5	$g_{xy} = 2.1, g_z = 2.16$					4c
$[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (depe)]	+4.1	2		no				4d
$[\text{Fe}(\text{C}_3\text{S}_5)_2](\text{NBu}_4)_2$	$+5.61(9)$	$0.59(2)$	$g_x = 2.00, g_y = 2.04, g_z = 2.08$	no				4a
$\text{Na}[(\text{tpap}^{\text{fb}})\text{Fe}]\text{-THF}$	-48	0.4	2.3					2
$\text{K}[(\text{tpap}^{\text{Me}})\text{Fe}] \cdot 2 \text{ DME}$	$-44(4)$	6	2.2	yes	1500	$6.7 \times 10^{-11}$	65	2
$\text{K}[(\text{tpap}^{\text{Me}})\text{Fe}] \cdot 2 \text{ DME}$	$-39.6$	-0.4	2.21	yes	1500	$2 \times 10^{-9}$	42	2
$\text{K}[(\text{tpap}^{\text{Dpp}})\text{Fe}] \cdot 3 \text{ DME}$	$-30(2)$	4	2.4	yes	1500	$2 \times 10^{-9}$	42	2
$\text{Na}[(\text{tpap}^{\text{fb}})\text{Fe}] \cdot 3 \text{ DME}$	$-26(2)$	5	2.4	yes	1500	n.c. <sup>a</sup>	25	2
$\text{K}[(\text{tpap}^{\text{DPP}})\text{Fe}] \cdot 2 \text{ DME}$	-6.2	0.1	2.0	yes	1500			2

<sup>a</sup>n.c. = non communicated.

Table 6. Evaluation of D and E from Wave Functions Theory Calculations Compared with the Experimental Values

	1		2		3	
	D (cm <sup>-1</sup> )	E (cm <sup>-1</sup> )	D (cm <sup>-1</sup> )	E (cm <sup>-1</sup> )	D (cm <sup>-1</sup> )	E (cm <sup>-1</sup> )
CAS(6/10)PT2	-10.7	0.02	-16.6	1.16	-15.8	0.59
CAS(6/5)NEVPT2	-13.7	0.09	-19.3	1.15	-18.2	0.66
experimental	-12.3(1)	±0.01(2)	-16.9(7)	±0.05(2)	-16.5(5)	±2.13(3)

Figure 4. (a) Frequency dependence of the out-of-phase ac magnetic susceptibility ( $\chi_M''$ ) of  $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{mes})_2]$  (1) as a function of the temperature recorded under an applied dc field of 2000 Oe (the solid lines are guides for the eyes). (b)  $\tau^{-1}$  vs  $T$  plot for 1 with the least-squares fit of the data materialized by the solid line using eq 1 (see parameters in the text).Figure 5. Complexes 1 (left), 2 (center), and 3 (right) represented with their magnetic axes projected onto the (xOy) (top) and (yOz) (bottom) planes determined from ab initio calculations. The torsion angle  $\theta$  and the N-Fe-N angle  $\delta$  (see text) are also represented.

spin-lattice process is known to operate in the low-temperature regime under applied dc field<sup>32</sup> and to be field-dependent (eq 1). As the position of the ac maximum of **1** is field-dependent (Figure S117a) and Ising-type magnetic anisotropy promotes Orbach relaxation, the temperature dependence of  $\tau$  was fitted taking into account direct and Orbach relaxation mechanisms (eq 1).

$$\tau^{-1} = AH^2T + \tau_0^{-1}\exp\left(\frac{-U_{\text{eff}}}{k_B T}\right) \quad (1)$$

A good fit was obtained from this model with  $A = 2.18 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ Oe}^{-2} \text{ K}^{-1}$  ( $A$  is a coefficient, and  $H$  is the external dc field),  $\tau_0 = 3.3 \times 10^{-9} \text{ s}$ , and  $U_{\text{eff}} = 26.7 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 4b). Raman and Orbach mechanisms were also considered, but this

other model was excluded because the Raman values are not coherent for integer spin ground state (see Supporting Information, Figure S121).<sup>30,33</sup> The effective energy barrier for **1** is of the same order of magnitude and compares with the anticipated Orbach barrier  $3|J|D| = 37 \text{ cm}^{-1}$ .

Slow relaxation of the magnetization is also present in **3** but at lower temperatures (Figure S117c), preventing further studies to estimate the energy barrier for spin reversal. It can be noticed that the magnetization blocking characteristics found for **1–3** do not parallel the magnetic anisotropy exhibited by the complexes. Indeed, compound **1** with smallest magnetic anisotropy is the only compound for which an energy barrier for spin reversal could be evaluated. Such a behavior is not unusual and was observed for the  $[\text{Fe}(\text{tpa}^\alpha)]^-$  complexes<sup>2</sup> or in a family of four-coordinated  $\text{Co}^{II}$  complexes (Table 5).<sup>34</sup>

It must be kept in mind that different mechanisms regulate the relaxation of the magnetization and that their relative contributions are strongly dependent on the lattice vibrations.<sup>30,33,35</sup>

**Theoretical Calculations.** Calculations were performed to determine the structural factors that control the magnetic anisotropy in this family of complexes. For a series of pseudotetrahedral Co<sup>II</sup> complexes, ab initio calculations revealed the influence of the first and second coordination sphere on the ZFS parameters<sup>36</sup> depending on the heteroatom coordinated to the metal center. Complexes **1–3** feature similar coordinated amido-pyridine ligands to the Fe<sup>II</sup> ions; hence, variation in *D* can be related to mostly geometrical considerations. The computation methodology described in the Experimental Section led to the *D* and *E* values reported in Table 6. They were obtained at CAS(6/10)PT2 level using basis set 1 and considering 5 quintet and 35 triplet states. They are compared to those obtained at the NEVPT2 level for CAS(6/5) for an equivalent atomic basis set. A good agreement of both calculations with experimental values is achieved. The magnetic axes extracted from the ab initio calculations are very similar in the three complexes (see Figure 5).

For the three complexes, the energetic order of the orbitals located on the Fe<sup>II</sup> ions and their occupation in the two first states are reported in Figure 6. The molecular orbitals are

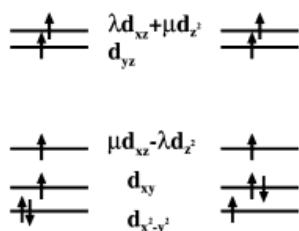


Figure 6. Energetic order and physical content in the magnetic axes frame shown Figure 5 of the magnetic orbitals (essentially 3d character) located on the iron ion and their occupation in the ground quintet state (left) and first excited quintet state (right).

represented in Figure S122. The spectra of the lowest quintet states and a perturbative evaluation of the contribution of each state on the *D* value are given in Figure S123. The main contribution to *D* is brought by the first excited state that is obtained from the ground state by a single excitation from the  $d_{x^2-y^2}$  to the  $d_{xy}$  orbitals. As these two orbitals are linear combinations of the  $d_{2+}$  and  $d_{2-}$  spherical harmonics, the two states are coupled through the  $\hat{l}_z \hat{s}_z$  part of the spin-orbit operator  $\sum_i \hat{l}_z \hat{s}_z + \frac{1}{2}(\hat{l}_i^+ \hat{s}_i^- + \hat{l}_i^- \hat{s}_i^+)$ . One can note that the  $M_s = \pm 2$  components of the quintet states are essentially single reference (a single determinant is enough to describe each of the two quintet state components). Hence the coupling is larger for these components than for the others for which several determinants weighted by coefficients lower than 1 are required. As a consequence, the lowering of the  $M_s = \pm 2$  components through the spin-orbit interaction is larger than that of the other components and the contribution to *D* is therefore negative. It is interesting to note that the energy differences between the ground and first excited states are 2346, 1445, and 1581 cm<sup>-1</sup> for complexes **1**, **2**, and **3**, respectively, at the CAS(6/10)PT2 level. As the energetic stabilization due to

spin-orbit coupling is inversely proportional to the energy difference between the ground and excited states (at the second order of perturbation), the similar values of *D* in complexes **2** and **3** and the smaller value of  $|D|$  in complex **1** can be correlated with the energy of the first excited quintet state. One may also conclude that to increase the  $|D|$  value one must decrease the energy difference between the  $d_{x^2-y^2}$  and  $d_{xy}$  orbitals. Indeed, this difference is 1840 cm<sup>-1</sup> for **1**, 1340 cm<sup>-1</sup> for **2**, and 1450 cm<sup>-1</sup> for **3**, in complete agreement with the evolution of the *D* value.

We first wanted to understand which distortion from the tetrahedron is responsible for the negative *D* value. The first deviation from an ideal  $T_d$  geometry comes from the N–Fe–N angle  $\delta$  (see Figure 5) involving two chelating nitrogen atoms, which is close to 80° in all studied complexes instead of 109° in a tetrahedron. The second difference comes from the distances between the iron and the nitrogen atoms. In all complexes, the Fe–N bond distances involving the amide nitrogen atoms (Fe–N2 and Fe–N3) are shorter than those involving the pyridine N atoms (see Table 2). However, the respective Fe–N bond lengths vary only negligibly between the complexes. We second wanted to understand how small structural differences in the first coordination sphere between the three complexes affect the *D* value. The main difference between the complexes comes from the torsion angle  $\theta$ , which induces a loss of the  $C_2$  axes present in the tetrahedron. Figure 5 shows a view of the complexes in which the angle of distortion ( $\theta$ ) is represented. In our definition, an undistorted complex would have an angle between the ligand planes of 90° ( $\theta = 0^\circ$ ). As the distortion closes this angle, which varies from 90° to 67° in the complexes,  $\theta$  varies from 0 to 23°. The values  $\theta \approx 0^\circ$ , 23°, and 16° for **1**, **2**, and **3**, respectively, are a consequence of steric and crystal packing hindrances due to the different chemical groups bound to the pyridine and/or to the phenyl group bound to N2/N3. To understand the effect of these distortions (the angular  $\delta$ , the distances *d*, and the torsion  $\theta$  distortions), calculations on three model complexes were performed: the pyridine group was replaced by NCH, while the N2 and N3 atoms were modeled by NC<sup>-</sup> anions as the formal charge of the ligand is carried by these N atoms. To check that there is no large bias introduced by the change of chemical groups, we first calculated the *D* values in model complexes, where the position of the nitrogen atoms is exactly the same as in the real complex and the model ligands are aligned with the metal ion. CAS(6/5)NEVPT2 calculations were then performed. The values of *D* (-11.7, -14.1, and -15.1 cm<sup>-1</sup> for models of complexes **1**, **2**, and **3**, respectively) are in qualitative agreement with the values obtained for the real complexes. Then, starting from the tetrahedron angular, distance, and  $\theta$  torsion distortions were applied. The curves of *D* as functions of the three distortions  $\delta$ , *d*, and  $\theta$  are represented in Figure S124. The angular distortion is responsible for the negative *D* value observed in the three complexes, as larger negative *D* values are found when the bite angle decreases. This result can also be correlated with the energetic order of the orbitals. Indeed, all the orbitals that have XY components are stabilized in comparison to the perfect tetrahedron by the decrease of the angles in the Z direction. The resulting energetic order of the orbitals is given in Figure 6. In contrast, the deformations (simultaneous elongation of the Fe–NCH bonds and contraction of the Fe–NC<sup>-</sup> bonds) have no important effect on the *D* values. Finally the distortion introduced by  $\theta$  is responsible for the differences observed between the three complexes. It induces a significant increase of

## Inorganic Chemistry

## Article

the absolute value of the negative  $D$  parameter. This last result can also be easily rationalized from a ligand field point of view. Indeed, when the system is not distorted the  $d_{x^2-y^2}$  and  $d_{xy}$  orbitals are far apart in energy, as the  $d_{xy}$  points toward the ligands, while the  $d_{x^2-y^2}$  does not. When the distortion takes place the energy difference between the two orbitals decreases. As a consequence the energy difference between the two quintet states differing by the occupation of these orbitals decreases, and the absolute value of  $D$  increases. As complex **1** does not show any angular distortion, while complexes **2** and **3** have a non-negligible and similar distortion, one may rationalize why complexes **2** and **3** have large and similar values of  $D$  in comparison to complex **1**.

### CONCLUSIONS

This family of four-coordinate bis(amido-pyridine) Fe<sup>II</sup> complexes provides insights on the distortion effects at the origin of the modulation of the magnetic anisotropy for such tetrahedron-shaped d<sup>6</sup> centers. The main conclusions are (i) the negative  $D$  value arises from the decrease of the N–Fe–N bite angles. This distortion stabilizes the  $d_{xy}$  and  $d_{x^2-y^2}$  orbitals involved in the excitation and is the origin of the sign of the magnetic anisotropy of all studied complexes; (ii) a further analysis of the structural parameters revealed that the torsion between the planes of the two ligands in the first coordination sphere strongly contributes to the negative  $D$  value and is responsible for the difference of  $D$  for these complexes. These results suggest that larger magnetic anisotropy (i.e., more negative  $D$  values) might be anticipated for similar nitrogen-based bidentate ligands with a smaller bite angle and inducing larger torsion between the two chelate planes. The magneto-structural correlation discussed in this work is valid for Fe<sup>II</sup> complexes with intermediate geometry between  $T_d$  and  $D_{4h}$ . A different coordination environment and distortion would modify the orbital splitting and thus the relative contribution of SOC to  $D$ .

For the reported complexes,  $D$  parameters ranging from  $-17$  to  $-12\text{ cm}^{-1}$  have been obtained. Interestingly, field-induced slow magnetic relaxation was detected in all cases despite moderate magnetic anisotropy. A thermally activated relaxation process characterized by an effective energy barrier of  $27\text{ cm}^{-1}$  was observed for complex **1**.

### ASSOCIATED CONTENT

#### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: [10.1021/acs.inorgchem.6b01512](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01512).

Additional structural and physicochemical (electrochemistry, magnetism) characterization data but also supplementary theoretical results. ([PDF](#))

X-ray crystallographic files in CIF format for **1**–**3** (CCDC Nos. 1487407–1487409). ([CIF](#))

### AUTHOR INFORMATION

#### Corresponding Authors

\*E-mail: [nathalie.guihery@irsamc.ups-tlse.fr](mailto:nathalie.guihery@irsamc.ups-tlse.fr). (N.G.)  
\*E-mail: [sebastien.bontemps@lcc.toulouse.fr](mailto:sebastien.bontemps@lcc.toulouse.fr). (S.B.)  
\*E-mail: [celine.pichon@lcc-toulouse.fr](mailto:celine.pichon@lcc-toulouse.fr). (C.P.)

#### Present Address

<sup>†</sup>Department of Chemistry, Philipps-University Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, D-35043, Marburg, Germany

### Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

### ACKNOWLEDGMENTS

C.P. and J.-P.S. acknowledge CEFIPRA/IFCPAR (Indo-French Center for the Promotion of Advanced Research) for support. J.-B.S., C.D., C.G. W., S.S.E., and S.B. thank the ANR (programme blanc "IRONHYC" ANR-12) and the DFG (WE 5627/1-1 personal grant for C.G.W.). This work was granted access to the HPC resources of CALMIP supercomputing center under the allocations 2012-P1517, 2011-P1144, and 2015-P0059.

### REFERENCES

- (1) Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. Magnetic bistability in a metal-ion cluster. *Nature* **1993**, *365*, 141–143.
- (2) Freedman, D. E.; Harman, W. H.; Harris, T. D.; Long, G. J.; Chang, C. J.; Long, J. R. Slow Magnetic Relaxation in a High-Spin Iron(II) Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1224–1225.
- (3) (a) Bar, A. K.; Pichon, C.; Sutter, J.-P. Magnetic anisotropy in two- to eight-coordinated transition–metal complexes: Recent developments in molecular magnetism. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *308*, 346–380. (b) Gómez-Coca, S.; Aravena, D.; Morales, R.; Ruiz, E. Large magnetic anisotropy in mononuclear metal complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289*–290, 379–392. (c) Frost, J. M.; Harriman, K. L. M.; Murugesu, M. The rise of 3-d single-ion magnets in molecular magnetism: towards materials from molecules? *Chemical Science* **2016**, *7*, 2470–2491.
- (4) (a) Zadrozy, J. M.; Greer, S. M.; Hill, S.; Freedman, D. E. A flexible iron(II) complex in which zero-field splitting is resistant to structural variation. *Chemical Science* **2016**, *7*, 416–423. (b) Lee, W.-T.; Jeon, I.-R.; Xu, S.; Dickie, D. A.; Smith, J. M. Low-Coordinate Iron(II) Complexes of a Bulky Bis(carbene)borate Ligand. *Organometallics* **2014**, *33*, 5654–5659. (c) Liu, Y.-Z.; Wang, J.; Zhao, Y.; Chen, L.; Chen, X.-T.; Xue, Z.-L. Four-coordinate Co(II) and Fe(II) complexes with bis(N-heterocyclic carbene)borate and their magnetic properties. *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 908–911. (d) Lin, P.-H.; Smythe, N. C.; Gorelsky, S. I.; Maguire, S.; Henson, N. J.; Korobkov, I.; Scott, B. L.; Gordon, J. C.; Baker, R. T.; Murugesu, M. Importance of Out-of-State Spin–Orbit Coupling for Slow Magnetic Relaxation in Mononuclear FeII Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15806–15809. (e) Scepaniak, J. J.; Harris, T. D.; Vogel, C. S.; Sutter, J.; Meyer, K.; Smith, J. M. Spin Crossover in a Four-Coordinate Iron(II) Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3824–3827.
- (5) (a) Lu, C. C.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Bothe, E.; Wieghardt, K. Neutral Bis( $\alpha$ -iminopyridine)metal Complexes of the First-Row Transition Ions (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) and Their Monocationic Analogues: Mixed Valency Involving a Redox Noninnocent Ligand System. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3181–3197. (b) Malassa, A.; Herzer, N.; Görsl, H.; Westerhausen, M. Synthesis of heteroleptic iron(II) 2-pyridylmethylamides and 2-pyridylmethyleneamines via the reaction of [(thf)Fe{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>Cl] with (2-pyridylmethyl)(trialkylsilyl)amines. *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 5356–5366. (c) Malassa, A.; Agthe, C.; Görsl, H.; Podewitz, M.; Yu, L.; Herrmann, C.; Reicher, M.; Westerhausen, M. Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of N-Trialkylsilyl-8-amidoquinoline Complexes of Chromium, Manganese, Iron, and Cobalt as well as of Wheel-Like Hexanuclear Iron(II) and Manganese(II) Bis(8-amidoquinoline). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 1777–1790. (d) Malassa, A.; Agthe, C.; Görsl, H.; Friedrich, M.; Westerhausen, M. Deprotonation and dehydrogenation of Di(2-pyridylmethyl)amine with M[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (M = Mn, Fe, Co, Zn) and Fe(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-2,4,6-Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1641–1650. (e) Velásquez, V. P. L.; Jazza, T. M.

- (A.; Malassa, A.; Görls, H.; Gessner, G.; Heinemann, S. H.; Westerhausen, M. Derivatives of Photosensitive CORM-S1 – CO Complexes of Iron and Ruthenium with the (OC)2M(S–C–C–NH2)2 Fragment. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 1072–1078.
- (6) Pascualini, M. E.; Di Russo, N. V.; Thuijs, A. E.; Ozarowski, A.; Stoian, S. A.; Abboud, K. A.; Christou, G.; Veige, A. S. A high-spin square-planar Fe(II) complex stabilized by a trianionic pincer-type ligand and conclusive evidence for retention of geometry and spin state in solution. *Chemical Science* **2015**, *6*, 608–612.
- (7) (a) Evans, D. F. The determination of the paramagnetic susceptibility of substances in solution by nuclear magnetic resonance. *J. Chem. Soc.* **1959**, *2003–2005*. (b) Schubert, E. M. Utilizing the Evans method with a superconducting NMR spectrometer in the undergraduate laboratory. *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 62.
- (8) (a) Andersen, R. A.; Faegri, K.; Green, J. C.; Haaland, A.; Lappert, M. F.; Leung, W. P.; Rydpal, K. Synthesis of bis[bis(trimethylsilyl)amido]iron(II). Structure and bonding in M[N-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (M = manganese, iron, cobalt): two-coordinate transition-metal amides. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1782–1786. (b) Benko, Z.; Burck, S.; Gudat, D.; Nieger, M.; Nyulaszi, L.; Shore, N. Pyrido-annellated diazaphospholenes and phospholenium ions. *Dalton Transactions* **2008**, *4937–4945*. (c) Nienkemper, K.; Kehr, G.; Kehr, S.; Fröhlich, R.; Erker, G. (Amidomethyl)pyridine zirconium and hafnium complexes: Synthesis and structural characterization. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1572–1589.
- (9) Palatinus, L.; Chapuis, G. SUPERFLIP - a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions. *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786–790.
- (10) Sheldrick, G. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- (11) Betteridge, P. W.; Carruthers, J. R.; Cooper, R. I.; Prout, K.; Watkin, D. J. CRYSTALS version 12: software for guided crystal structure analysis. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 1487.
- (12) Schmitz, W. International Tables for X-ray Crystallography, vol. IV (Ergänzungsband). Herausgegeben von der International Union of Crystallography. The Kynoch Press, Birmingham, England, 1974, 366 Seiten einschließlich Tabellen und Sachwortverzeichnis. *Krist. Tech.* **1975**, *10*, K120–K120.
- (13) Cooper, R. I.; Thompson, A. L.; Watkin, D. J. CRYSTALS enhancements: dealing with hydrogen atoms in refinement. *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, *43*, 1100–1107.
- (14) Sheldrick, G. Sadabs, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data; University of Göttingen: Germany, 1996.
- (15) (a) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH-Verlag: Weinheim, Germany, 1993; p 393. (b) Bain, G. A.; Berry, J. F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532–536.
- (16) Maurice, R.; Bastardis, R.; Graaf, C. d.; Suaud, N.; Mallah, T.; Guihéry, N. Universal Theoretical Approach to Extract Anisotropic Spin Hamiltonians. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 2977–2984.
- (17) (a) Malrieu, J. P.; Caballol, R.; Calzado, C. J.; de Graaf, C.; Guihéry, N. Magnetic Interactions in Molecules and Highly Correlated Materials: Physical Content, Analytical Derivation, and Rigorous Extraction of Magnetic Hamiltonians. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 429–492. (b) des Cloizeaux, J. Extension d'une formule de Lagrange à des problèmes de valeurs propres. *Nucl. Phys.* **1960**, *20*, 321–346. (c) Bloch, C. Sur la théorie des perturbations des états liés. *Nucl. Phys.* **1958**, *6*, 329–347.
- (18) Aquilante, F.; Autschbach, J.; Carlson, R. K.; Chibotaru, L. F.; Delcey, M. G.; De Vico, L.; Fdez. Galván, I.; Ferré, N.; Frutos, L. M.; Gagliardi, L.; Garavelli, M.; Giussani, A.; Hoyer, C. E.; Li Manni, G.; Lischka, H.; Ma, D.; Malmqvist, P. Å.; Müller, T.; Nenov, A.; Olivucci, M.; Pedersen, T. B.; Peng, D.; Plasser, F.; Pritchard, B.; Reiher, M.; Rivalta, I.; Schapiro, I.; Segarra-Martí, J.; Stenrup, M.; Truhlar, D. G.; Ungur, L.; Valentini, A.; Vancoillie, S.; Veryazov, V.; Vysotskiy, V. P.; Weingart, O.; Zapata, F.; Lindh, R. Molcas 8: New capabilities for multiconfigurational quantum chemical calculations across the periodic table. *J. Comput. Chem.* **2016**, *37*, 506–541.
- (19) Neese, F. The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 73–78.
- (20) Andersson, K.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, K. Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5483–5488.
- (21) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Evangelisti, S.; Leininger, T.; Malrieu, J.-P. Introduction of n-electron valence states for multireference perturbation theory. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10252–10264.
- (22) (a) Heß, B. A.; Marian, C. M.; Wahlgren, U.; Gropen, O. A mean-field spin-orbit method applicable to correlated wavefunctions. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *251*, 365–371. (b) Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. The CASSCF state interaction method. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *155*, 189–194.
- (23) (a) Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O. New Relativistic ANO Basis Sets for Transition Metal Atoms. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6575–6579. (b) Widmark, P.-O.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions. *Theoretica Chimica Acta* **1990**, *77*, 291–306.
- (24) (a) Woon, D. E.; Dunning, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IV. Calculation of static electrical response properties. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 2975–2988. (b) Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806. (c) Dunning, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023. (d) Woon, D. E.; Dunning, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358–1371.
- (25) (a) Werncke, C. G.; Bunting, P. C.; Duhayon, C.; Long, J. R.; Bontemps, S.; Sabo-Étienne, S. Two-Coordinate Iron(I) Complex [Fe{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>-</sup>: Synthesis, Properties, and Redox Activity. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 245–248. (b) Desvaux, C.; Amiens, C.; Fejes, P.; Renaud, P.; Respaud, M.; Lecante, P.; Snoeck, E.; Chaudret, B. Multimillimetre-large superlattices of air-stable iron-cobalt nanoparticles. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 750–753. (c) Dumestre, F.; Chaudret, B.; Amiens, C.; Renaud, P.; Fejes, P. Superlattices of Iron Nanocubes Synthesized from Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. *Science* **2004**, *303*, 821–823. (d) Olmstead, M. M.; Power, P. P.; Shoner, S. C. Three-coordinate iron complexes: x-ray structural characterization of the iron amide-bridged dimers [Fe(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (R = SiMe<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) and the adduct Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(THF) and determination of the association energy of the monomer Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in solution. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2547–2551.
- (26) (a) Frazier, B. A.; Williams, V. A.; Wolczanski, P. T.; Bart, S. C.; Meyer, K.; Cundari, T. R.; Lobkovsky, E. B. C–C Bond Formation and Related Reactions at the CNC Backbone in (smif)FeX (smif = 1,3-Di-(2-pyridyl)-2-azallyl): Dimerizations, 3 + 2 Cyclization, and Nucleophilic Attack; Transfer Hydrogenations and Alkyne Trimerization (X = N(TMS)<sub>2</sub>, dpma = (Di-(2-pyridyl-methyl)-amide)). *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3295–3312. (b) Bartholomew, E. R.; Volpe, E. C.; Wolczanski, P. T.; Lobkovsky, E. B.; Cundari, T. R. Selective Extraction of N<sub>2</sub> from Air by Diarylimine Iron Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3511–3527. (c) Frazier, B. A.; Wolczanski, P. T.; Lobkovsky, E. B.; Cundari, T. R. Unusual Electronic Features and Reactivity of the Dipyridyldazaallyl Ligand: Characterizations of (smif)2M [M = Fe, Co, Co<sup>+</sup>, Ni; smif = {(2-py)CH}<sub>2</sub>N] and [(TMS)<sub>2</sub>NFe]<sub>2</sub>(smif)<sub>2</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3428–3429.
- (27) Llunell, M. C. D.; Cirera, J.; Alemany, P.; Alvarez, S. *Shape program, version 2*; Universitat de Barcelona: Barcelona, Spain, 2010.
- (28) Chilton, N. F.; Anderson, R. P.; Turner, L. D.; Soncini, A.; Murray, K. S. PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear d- and f-block complexes. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1164–1175.
- (29) Dekker, C.; Arts, A. F. M.; de Wijn, H. W.; van Duyneweldt, A. J.; Mydosh, J. A. Activated dynamics in a two-dimensional Ising spin glass: Rb<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>CoxF<sub>4</sub>. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1989**, *40*, 11243–11251.

- (30) (a) Marriott, K. E. R.; Bhaskaran, L.; Wilson, C.; Medarde, M.; Ochsenbein, S. T.; Hill, S.; Murrie, M. Pushing the limits of magnetic anisotropy in trigonal bipyramidal Ni(II). *Chemical Science* **2015**, *6*, 6823–6828. (b) Zadrozny, J. M.; Xiao, D. J.; Atanasov, M.; Long, G. J.; Grandjean, F.; Neese, F.; Long, J. R. Magnetic blocking in a linear iron(I) complex. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 577–581. (c) Reckemmer, Y.; Breitgoff, F. D.; van der Meer, M.; Atanasov, M.; Hald, M.; Orlita, M.; Neugebauer, P.; Neese, F.; Sarkar, B.; van Slageren, J. A four-coordinate cobalt(II) single-ion magnet with coercivity and a very high energy barrier. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, doi:1046710.1038/ncomms10467. (d) Zadrozny, J. M.; Atanasov, M.; Bryan, A. M.; Lin, C.-Y.; Rekken, B. D.; Power, P. P.; Neese, F.; Long, J. R. Slow magnetization dynamics in a series of two-coordinate iron(II) complexes. *Chemical Science* **2013**, *4*, 125.
- (31) Cole, K. S.; Cole, R. H. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 341–351.
- (32) Novikov, V. V.; Pavlov, A. A.; Nelyubina, Y. V.; Boulon, M.-E.; Varzatskii, O. A.; Voloshin, Y. Z.; Winpenny, R. E. P. A Trigonal Prismatic Mononuclear Cobalt(II) Complex Showing Single-Molecule Magnet Behavior. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9792–9795.
- (33) Abragam, A.; Bleaney, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*; Clarendon Press: 1970.
- (34) Ziegenbalg, S.; Hornig, D.; Görls, H.; Plass, W. Cobalt(II)-Based Single-Ion Magnets with Distorted Pseudotetrahedral [N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] Coordination: Experimental and Theoretical Investigations. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4047–4058.
- (35) Carlin, R. L.; Van Duyneveldt, A. J. *Magnetic Properties of Transition Metal Compounds*; Springer: New York, 1978.
- (36) Suturina, E. A.; Magaras, D.; Bill, E.; Atanasov, M.; Neese, F. Magneto-Structural Correlations in a Series of Pseudotetrahedral [CoII(XR)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>– Single Molecule Magnets: An ab Initio Ligand Field Study. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9948–9961.



## Playing with Magnetic Anisotropy in Hexacoordinated Mononuclear Ni(II) Complexes, An Interplay Between Symmetry and Geometry

Nicolas Suaud<sup>1</sup> · Guillaume Rogez<sup>2</sup> · Jean-Noël Rebilly<sup>3</sup> ·  
Mohammed-Amine Bouammali<sup>1</sup> · Nathalie Guihéry<sup>1</sup> · Anne-Laure Barra<sup>4</sup> ·  
Talal Mallah<sup>3</sup>

Received: 5 July 2020 / Revised: 15 July 2020  
© Springer-Verlag GmbH Austria, part of Springer Nature 2020

### Abstract

The magnetic anisotropy parameters of a hexacoordinate trigonally elongated Ni(II) complex with symmetry close to  $D_{3d}$  are measured using field-dependent magnetization and High-Field and High-Frequency EPR spectroscopy ( $D = +2.95 \text{ cm}^{-1}$ ,  $|E/D| = 0.08$  from EPR). Wave function based theoretical calculations reproduce fairly well the EPR experimental data and allows analysing the origin of the magnetic anisotropy of the complex. Calculations on model complexes allows getting insight into the origin of the large increase in the axial magnetic anisotropy ( $D$ ) when the complex is brought to a prismatic geometry with a symmetry close to  $D_{3h}$ .

- 
- ✉ Nathalie Guihéry  
nathalie.guihery@irsamc.ups-tlse.fr
  - ✉ Anne-Laure Barra  
anne-laure.barra@lncmi.cnrs.fr
  - ✉ Talal Mallah  
talal.mallah@universite-paris-saclay.fr

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, Université de Toulouse III, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse, France

<sup>2</sup> IPCMS-GMI, UMR CNRS 7504, 23, rue du Loess, B.P. 43, 67034 Strasbourg Cedex 2, France

<sup>3</sup> Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, CNRS, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay, France

<sup>4</sup> Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses, UPR CNRS 3228, Univ. Grenoble Alpes, 25, avenue des Martyrs, B.P. 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France

## 1 Introduction

The majority of hexacoordinate Ni(II) complexes ( $d^8$  configuration and  $S=1$ ) have an octahedral geometry that is usually distorted and present a zero-field splitting (ZFS) of the  $M_S$  sub-levels ( $\pm 1$  and 0) characterized by two parameters  $D$  (axial) and  $E$  (rhombic). ZFS originates from the simultaneous effects of geometrical distortions from  $O_h$  symmetry and spin-orbit coupling. In the ideal case of  $O_h$  symmetry point group, the three components ( $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$  and  $\hat{L}_z$ ) of the angular orbital momentum belong to the same irreducible representation (IRREP)  $T_{1g}$  and the effect of the spin-orbit coupling (SOC) is the same in the three directions of space preventing the occurrence of ZFS. In the presence of a weak axial distortion, a weak ZFS occurs stabilizing either the  $M_S = \pm 1$  levels (negative  $D$  value corresponding to an easy axis of magnetization, see Eq. 1) or the  $M_S = 0$  (positive  $D$  value corresponding to an easy plane of magnetization). A deviation from axiality leads to a lift of degeneracy of the  $M_S = \pm 1$  levels by  $2E$  where  $E$  is the rhombic ZFS parameter based on the following spin Hamiltonian:

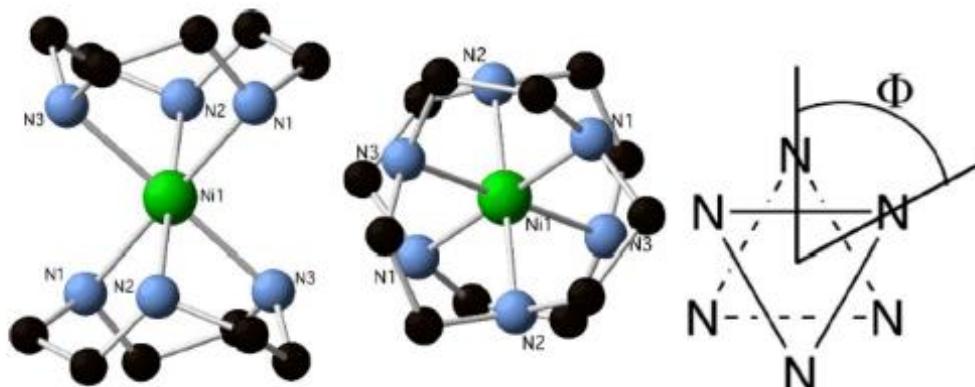
$$H_{\text{ZFS}} = D[\hat{S}_z^2 - S(S+1)/3] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2), \quad (1)$$

with  $\hat{S}_i$  ( $i=x, y, z$ ) the components of the spin operator.

For an orbitally non-degenerate ground state as for octahedral geometry, the effect of SOC can be taken into account by admixture between the ground and the excited states. Using second order perturbation theory, contributions of excited states to the ZFS parameters are inversely proportional to their energy difference with the ground state. The magnitude of  $|D|$  is therefore inversely proportional to the energy difference between ground and excited states coupled through SOC. For a given axial symmetry, the sign of  $D$ , that determines the nature of the magnetization (easy axis or easy plane) depends, therefore, on the nature (compression or elongation along the main symmetry axis) of the distortion [1, 2]. Combining these two arguments, it is possible to “control” both the nature and magnitude of ZFS by chemical means playing on the geometry, the symmetry of the complexes and the nature of the atoms coordinated to the metal ion, as it has already been investigated by several groups [3–12].

In order to get insight in the interplay between geometry and symmetry, we investigated, using High Field-High Frequency Electron Paramagnetic Resonance (HF-HFEPR) spectroscopy and ab initio calculations, the ZFS of an already reported octahedral Ni(II) complex of formula  $[\text{Ni}(\text{tacn})_2]^{2+}$  where tacn is the triazacyclononane macrocycle bearing three amine donor atoms [13, 14]. The two tacn ligands impose a trigonal distortion from the octahedron leading to a complex with a symmetry close to  $D_{3d}$  for the coordination sphere of Ni(II). We carried out a theoretical study on  $[\text{Ni}(\text{tacn})_2]^{2+}$  and on model complexes obtained from reducing the twist angle  $\Phi$  (Fig. 1) from  $60^\circ$  to  $0^\circ$  in order to examine the effect of crossing from  $D_{3d}$  to  $D_{3h}$  symmetry on the nature and the magnitude of the axial ZFS parameter  $D$ .

Playing with Magnetic Anisotropy in Hexacoordinated...



**Fig. 1** View of the molecular structure of **1** with the pseudo  $C_3$  axis within (left) and perpendicular (middle) to the plane, the H atoms were removed for clarity. C (black), N (blue) and Ni (green) and schematic view (right) of the twist angle  $\Phi$  (colour figure online)

## 2 Experimental and Methods

### 2.1 Synthesis and X-Ray

The  $[\text{Ni}(\text{tacn})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**1**) compound was prepared as already described and the crystal structure was checked to be identical to the reported one [13, 14].

### 2.2 Magnetic Measurements

Magnetization measurements were performed on a Quantum Design MPMS5 SQUID magnetometer. The powder obtained from ground crystals of **1** was blocked in parafilm to avoid any orientation of the sample. Data were corrected from parafilm contribution and diamagnetism was estimated from Pascal constants.

An isotropic  $g$ -factor was considered to reduce the variable parameters during the fit procedure.

### 2.3 HF-HF EPR

HF-HF EPR measurements were performed with a multi-frequency spectrometer operating in a single-pass configuration [15]. A 95 GHz Gunn oscillator (Radiometer Physics GmbH) is multiplied by a doubler or a tripler to obtain 190 or 285 GHz, respectively. The detection is performed with a hot electron InSb bolometer (QMC Instruments). The exciting light is propagated with oversized waveguides all over the optical path. The main magnetic field is supplied by a 12 T superconducting magnet equipped with a VTI (Cryogenics). The measurements were done on powdered samples pressed into pellets in order to limit torquing effects.

Calculated spectra were obtained in two steps: a fitting of the identified resonance positions [16] to obtain the parameters driving the spin Hamiltonian (Eq. 2)

and a calculation of the spectra with the SIM program [17], which diagonalizes the resulting spin Hamiltonian. Both programs were developed by H. Weihe (Univ. of Copenhagen).

## 2.4 Theoretical Calculations

In a first step, a DFT geometry optimization (PBE functional) of the hydrogen only atoms of a single complex embedded in a fixed environment of its 8 nearest-neighbours  $\text{ClO}_4^-$  anions was performed, taking the position of the non-hydrogen atoms from the crystallographic structure. Then, the  $D$  and  $E$  parameters were evaluated following the procedure developed in Ref [18], and applied successfully on a series of complexes among many others [9, 12, 19–21]. A State Average CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field) calculation was performed; then, dynamic correlation is added by NEVPT2 method in its strongly contracted scheme, without frozen core [22–24]. Finally, the Spin–Orbit (SO) coupling was accounted for by SO-SI calculations [25]. The Complete Active Space (CAS) is composed of the five mainly-3d orbitals of the Ni ion and the 8 associated electrons, i.e. CAS(8,5). The averaging of the molecular orbitals CASSCF optimization (MO) was done over all the 10 triplet and 15 singlet spin states generated by the CAS(8,5). The SO coupling was considered between all these states, the spin-free energy (diagonal elements of the SO matrix) being evaluated at the NEVPT2 level.

For the model complexes, the calculations were made using the coordinates of the structures obtained from changing the twist angle  $\Phi$  (Fig. 1) from  $60^\circ$  (for 1) to  $45^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $15^\circ$  and  $0^\circ$ .

For DFT geometry optimization,  $5s3p2d1f$  for the Ni center,  $4s3p1d$  for Cl,  $3s2p1d$  for O, N and C atoms and  $2s1p$  for H atoms sets of atomic orbitals (OA) were used. In CASSCF, NEVPT2 and RASSISO, DKH-def2-QZVPP basis sets were used for Ni and N atoms ( $14s10p5d4f2g$  and  $8s4p3d2f1g$  respectively), DKH-def2-TZVP basis sets for C atoms ( $6s3p2d1f$ ) and DKH-def2-SVP basis sets for H atoms ( $2s1p$ ). The AUTOAUX feature [26] was used to automatically generate auxiliary basis sets for the resolution of identity approximation (RI-JK) [27], which helps speeding up the calculations. Scalar relativistic effects were accounted for using the second-order scalar relativistic Douglas Kroll Hess (DKH2) Hamiltonian formalism [28]. All calculations were performed using the ORCA 4.2.1 quantum chemistry package [29].

## 3 Results and Discussion

The crystal structure of the  $\text{Ni}(\text{tacn})^{2+}$  cation (Fig. 1) shows that Ni is hexacoordinated and located on an inversion center. The Ni–N bond lengths have an average value of  $2.115 \text{ \AA}$  and their maximum difference is less than  $0.02 \text{ \AA}$ . The set of bite angles imposed by the macrocycle has an average value of the NNiN angles of  $81.7^\circ$  with a difference of less than  $0.4^\circ$ . The angles between the pseudo  $C_3$  axis of the complex and the Ni–N bonds are almost the same and are equal to  $49^\circ$ , while this

Playing with Magnetic Anisotropy in Hexacoordinated...

angle is  $54.7^\circ$  in the case of a regular octahedron. The twist angle  $\Phi$  (Fig. 1) is equal to  $60^\circ$ . From the geometrical point of view, the complex can be considered as an octahedron with an elongated trigonal distortion along a pseudo three-fold symmetry axis, resulting in a close to  $D_{3d}$  symmetry.

Magnetization vs field measurements between 0 and 5.5 Tesla at different temperatures were performed using a SQUID magnetometer. The  $M=f(B/T)$  plots for  $T=2, 3, 4$  and  $6$  K are not superimposable, which is a signature of the presence of ZFS within the  $S=1$  state and therefore the presence of magnetic anisotropy (Fig. 2). The experimental data were fitted by exact diagonalisation of the energy matrices corresponding to the spin Hamiltonian:

$$H = \mu_B S[g]B + H_{ZFS}, \quad (2)$$

using a home made software. It was not possible to determine unambiguously the sign of the axial parameter  $D$  from this experiment. Actually, two different sets of parameters were obtained with almost identical agreement factors, the first one with  $D > 0$  ( $D=+2.92\text{ cm}^{-1}$ ,  $|E/D|=0.12$ ,  $g=2.12$  with  $R=5.2\times 10^{-5}$ ) and the other one with  $D < 0$  ( $D=-3.08\text{ cm}^{-1}$ ,  $|E/D|=0.26$ ,  $g=2.13$  with  $R=3.7\times 10^{-5}$ ). This analysis of the magnetization data leads to the conclusion that  $|D|$  is around  $3\text{ cm}^{-1}$  and  $|E/D|$  is in the range 0.1–0.3.

In order to determine the sign of the axial ZFS parameter  $D$ , we performed a High-Field and High-Frequency EPR (HF-HFEPR) study at two different frequencies, namely 190 GHz and 285 GHz, and several temperatures. For such frequencies, large depopulation effects take place among the  $M_S$  levels at helium temperature which allow one to obtain the sign of  $D$ . For  $|D|$  values close to  $3\text{ cm}^{-1}$ , these depopulation effects are mostly driven by the Zeeman effect and thus more effective at high field. Actually, for  $D > 0$ , one expects that the intensity of the low field parallel transition (labeled  $z_1$  on Figs. 3 and 4) decreases on

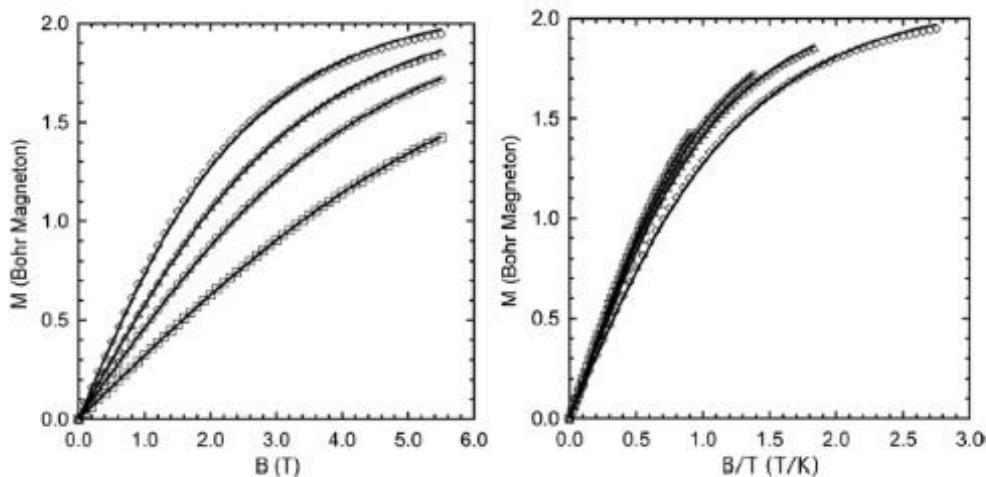
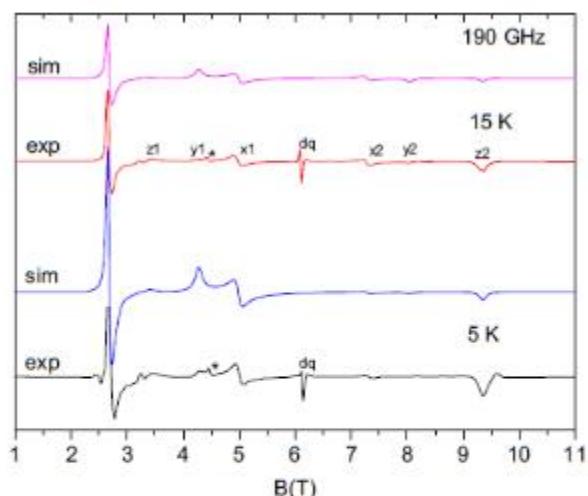
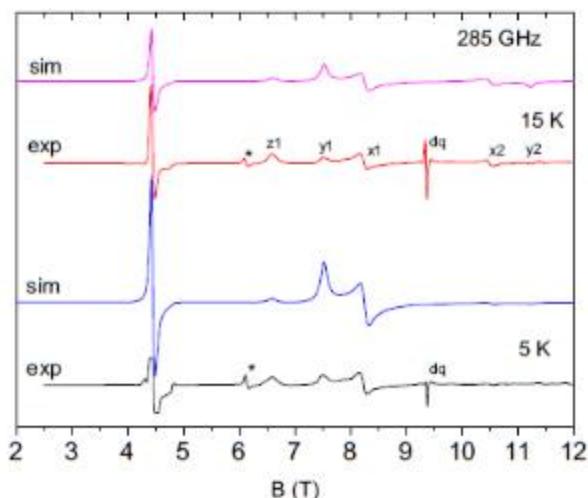


Fig. 2 Magnetization (left) and reduced magnetization (right) plots for **1** at  $T=2$  (diamond), 3 (triangle), 4 (circle) and 6 (square) K, the lines correspond to the best fit with the positive  $D$  value (see text)

**Fig. 3** Powder HF-HFEPR spectra of **1** at 190 GHz at 5 K (lower traces) and 15 K (higher traces), experimental (exp) and simulated (sim) with the parameters indicated in the text. The asterisk indicates a signal arising from a higher frequency harmonic (285 GHz)



**Fig. 4** Powder HF-HFEPR spectra of **1** at 285 GHz at 5 K (lower traces) and 15 K (higher traces), experimental (exp) and simulated (sim) with the parameters indicated in the text. At 5 K, the half-field signal (exp) was truncated during the measurement. The asterisk indicates a signal arising from a higher frequency harmonic (380 GHz)



decreasing the temperature meanwhile the intensity of  $z_2$  increases, whereas the opposite evolution is expected for the transitions associated to the  $x$  and  $y$  orientations. For  $D < 0$ , the temperature dependence of the transitions will be opposite. The powder spectra collected at 190 and 285 GHz and at 5 and 15 K are displayed in Figs. 3 and 4. These spectra are consistent with those expected for a spin-triplet when the ZFS is comparable with or smaller than the Zeeman interaction [2]. The main feature is the very intense half-field transition (at 2.7 T and 4.5 T for 190 GHz and 285 GHz resp.), the others being weaker. The classical pattern of the spectra allows assigning the signals for the principal orientations ( $z$ ,  $y$  and  $x$ ).

When going from 5 to 15 K, the  $z_2$  transition decreases whereas the  $z_1$  slightly increases (at 285 GHz the  $z_2$  transition is not visible as it is expected at a field higher than 12 T, the maximum field of the magnet). This means that  $z_1$  corresponds to the  $M_S = 0 \rightarrow +1$  transition and  $z_2$  to the  $M_S = -1 \rightarrow 0$  one, a clear signature that  $D > 0$ .

## Playing with Magnetic Anisotropy in Hexacoordinated...

The fit of the resonance positions [16] gave the following set of parameters:  $D=+2.95(3) \text{ cm}^{-1}$ ,  $E=0.24(1) \text{ cm}^{-1}$  ( $E/D=0.08$ ),  $g_x=2.14(1)$ ,  $g_y=2.15(1)$ ,  $g_z=2.13(1)$  and  $g_{av}=(g_x+g_y+g_z)/3=2.14$  and allowed obtaining very nice simulations of the spectra (Fig. 3 and 4) [17]. The values obtained are also in good agreement with the results of the magnetization study (considering the  $D>0$  option). They confirm that the complex possesses a moderate and rather axial ZFS.

Besides the half-field transition and the  $\Delta M_S=\pm 1$  ones, another signal is observed, labeled  $dq$  on the experimental spectra. It is assigned to the double quantum transition as it presents the characteristics expected for such transition and is found where it is expected: [30, 31]  $B_{dq}^{190}=6.10 \text{ T}$  and  $B_{dq}^{285}=9.36 \text{ T}$  using Eq. 3:

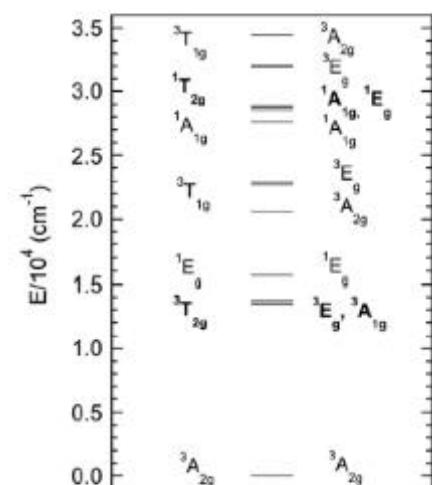
$$B_{dq} = \frac{g_e}{g_{av}} \sqrt{B_0^2 - \frac{D'^2}{3} - E'^2}, \quad (3)$$

where  $B_0$  is the resonance field of the free electron,  $g_e$  its  $g$  factor,  $g_{av}=(g_x+g_y+g_z)/3$ ,  $D'=\frac{D}{\mu_B g_e}$  and  $E'=\frac{E}{\mu_B g_e}$  [30].

Wave function based ab initio calculations allow getting insight into the different electronic parameters that govern both the nature and magnitude of ZFS. Using model complexes allows one to examine the effect of structural changes on the magnitude of the ZFS parameters and to establish magneto-structural correlations.

For 1, calculations using the NEVPT2 electronic energies, (see Methods section) gives  $D=4.3 \text{ cm}^{-1}$  and  $E=0.2 \text{ cm}^{-1}$  ( $E/D=0.05$ ) with  $g_x=2.18$ ,  $g_y=2.18$ , and  $g_z=2.15$ . Given the rather weak ZFS parameters, the agreement with the experimental values determined from HF-HFEPR can be considered as very good. In particular, theoretical calculations give the right sign for the axial parameter  $D$ , which justifies their use to perform the analysis made below. In  $O_h$  symmetry point group and before considering the effect of SOC, the ten triplet states of the  $d^8$  configuration gather in four blocks: the ground ( ${}^3A_{2g}$ ) and three excited ( ${}^3T_{2g}$ ,  ${}^3T_{1g}$  and  ${}^3T_{1g}$ ) states. Reducing the symmetry to  $D_{3d}$  lifts the three-fold orbital degeneracy of the excited states, which results in three sets of two

**Fig. 5** NEVPT2 energy of the lowest states (excluding the highest singlets) with the IRREPs in  $D_{3d}$  symmetry point group (right) and the IRREPs with which they correlate in  $O_h$  symmetry point group (left); the excited states that contribute to  $D$  are in bold



states: one non-degenerate (either  $^3A_{1g}$  or  $^3A_{2g}$ ) and one doubly degenerate ( $^3E_g$ ). This is what we observe for **1** as depicted in Fig. 5 showing that the hexacoordinate complex behaves electronically as a trigonal one. Because the symmetry is, actually, not exactly  $D_{3d}$ , the orbital degeneracy of the  $^3E_g$  states is slightly lifted with an energy difference of approximatively  $100\text{ cm}^{-1}$ , while the energy difference between the  $^3A_{1g(2g)}$  and the pseudo  $^3E_g$  states is as large as  $2000\text{ cm}^{-1}$ . In summary, one can reasonably consider that the spectrum of **1** is very close to that of a  $D_{3d}$  complex.

After SOC, the three-fold spin degeneracy of the triplet ground state is lifted leading to three levels with a small energy difference described by the  $D$  and  $E$  parameters. In order to rationalize the magnitude and nature (either negative or positive) of the axial ZFS parameter  $D$ , we examined the contribution to  $D$  of each excited state. Among the nine excited triplet states, only the three first ones couple to the ground state and contribute quantitatively to  $D$  by 13.45, 7.33 and  $-15.91\text{ cm}^{-1}$  (Table 1). The six remaining triplet states that are higher in energy (issued from the two  $^3T_{1g}$  in  $O_h$  symmetry) have contributions close to zero. The origin of this behavior is due to the fact that  $D_{3d}$  is a sub-group of  $O_h$  and the SOCs between ground and excited states can be related to those observed in  $O_h$ . For  $O_h$  symmetry, it has already been shown that only the lower  $^3T_{2g}$  state couples to the ground state via SOC while the two  $^3T_{1g}$  states do not [2]. Therefore, as the first three triplets of **1** correlate with  $^3T_{2g}$  of  $O_h$  and because they are no more degenerate in the almost  $D_{3d}$  symmetry of **1**, they contribute to  $D$ , while the higher six triplets that correlate with  $^3T_{1g}$  do not. Therefore, the relatively small  $D$  value is due to the presence of negative and positive contributions that when added lead to a small value. Actually, for a perfect octahedron, they add to exactly zero as stated above) and from the structural point of view, the slight deviation from the octahedron in **1** is responsible of an average value of the different contributions that is not far from zero, therefore, small.

In order to rationalize the nature of the contributions, we examined the composition of the wave functions of the ground state and the first four excited triplet states and the three singlet states that contribute to  $D$ . Table 1 reports the coefficients of the wave functions on the determinants expressed in the basis of the cartesian orbitals in the magnetic axes frame. The first observation is that all wave functions are highly multideterminantal in this basis. One should note that in its state specific orbitals set, the triplet ground state is strongly monodeterminantal (largest coefficient 0.9996!). Due to the multideterminantal nature of the wave functions in the magnetic axes frame, the interpretation of the nature of the contributions to  $D$  appears to be more complex than in many previously studied cases [19, 21, 32]. Indeed, we have shown in the past that the sign of the contribution to  $D$  of each excited triplet state can easily be explained knowing that an excitation involving orbitals with the same angular momentum component  $M_l$  contributes negatively to  $D$ , while an excitation involving a change of  $M_l$  by  $\pm 1$  contributes positively to  $D$  [19]. The sign is opposite when the excited state is a singlet. Using perturbation theory, it is possible to estimate the second-order energy correction of the various  $M_S$  components of the ground state due to SOC using the expression :

Playing with Magnetic Anisotropy in Hexacoordinated...

**Table 1** Main determinants (second column) of the wave functions of the ground and excited states that contribute to  $D$

State <sup>a</sup>	Wave function composition	E (cm <sup>-1</sup> )	$\langle T_0, 11   H^{SO}   A^*, 1 \rangle /$ $\langle T_0, 01   H^{SO}   A^*, 1 \rangle$ $= \langle T_0, 11   H^{SO}   A^*, 0 \rangle /$ $\langle T_0, 01   H^{SO}   A^*, 0 \rangle$	Contribution to $D$
<b>Complex 1 (<math>\Phi = 60^\circ</math>)</b>				
$T_0^b$	$0.70 yz, xz  + 0.43 x^2 - y^2, xz $ $+ 0.38 yz, xy  - 0.31 xy, x^2 - y^2  + ...$	0	-	-
$T_1$	$0.66 yz, x^2 - y^2  - 0.55 yz, z^2 $ $- 0.36 x^2 - y^2, z^2  + 0.27 xy, z^2  ...$	13,376	$167i / 456 + 4.7i / 0$	13.45
$T_2$	$-0.60 yz, xy  + 0.52 z^2, xz $ $+ 0.36 xy, xz  + 0.30 x^2 - y^2, xz $ $- 0.29 xy, z^2  + ...$	13,523	$-280i / 65 - 417i / 0$	7.33
$T_3$	$0.66 xy, xz  - 0.51 x^2 - y^2, xz $ $- 0.41 yz, x^2 - y^2  - 0.31 z^2, xz  + ...$	13,735	$-531i / 113 + 225i / 0$	-15.91
$T_4$	$0.65 yz, xz  - 0.50 yz, xy  - 0.46 $ $x^2 - y^2, xz  + 0.26 yz, x^2 - y^2  + ...$	20,581	$-0.2i / -5.7 + 4.1i / 0$	0.002
$S_2^c$	$0.33( yz, z^2  -  \bar{yz}, z^2 )$ $+ 0.29( z^2, x^2 - y^2  -  z^2, x^2 - y^2 )$ $- 0.25( yz, \underline{x^2 - y^2}  -  yz, x^2 - y^2 )$ $+ 0.25( xy, xz  -  xy, xz ) + ...$	28,567	$- / 436 - 35i / -25i$	-6.69
$S_3$	$0.34\left(\left yz, \bar{xz}\right  - \left \bar{yz}, xz\right \right)$ $- 0.29\left(\left z^2, \bar{xz}\right  - \left \bar{z^2}, xz\right \right)$ $- 0.29\left(\left xy, \bar{z^2}\right  - \left \bar{xy}, z^2\right \right)$ $- 0.22( xz, \bar{x^2 - y^2}  -  \bar{xz}, x^2 - y^2 )$ $- 0.22( xy, \bar{yz}  -  \bar{xy}, yz ) + ...$	28,746	$- / -33 - 433i / 67i$	-6.40
$S_4$	$0.52\boxed{ xz } - 0.49\boxed{ x^2 - y^2 }$ $- 0.48\boxed{ xy } + 0.43\boxed{ yz }$	28,915	$- / 22 + 46i / 605i$	12.58
<b>Model complex with <math>\Phi = 0^\circ</math></b>				
$T_0$	$0.96 yz, xz  - 0.27 xy, x^2 - y^2 $	0	-	-
$T_1$	$-0.64 x^2 - y^2, xz  - 0.60 yz, xy $ $- 0.43 yz, x^2 - y^2  + ...$	7,487	$0 / -173 + 22i / 0$	4.05
$T_2$	$0.65 xy, xz  - 0.64 yz, x^2 - y^2  + 0.35 yz, xy  + ...$	7534	$0 / -7.2 - 78i / 0$	0.81
$T_3$	$-0.54 x^2 - y^2, xz  - 0.43 yz, z^2 $ $- 0.42 z^2, xz  - 0.40 yz, x^2 - y^2 $ $+ 0.37 xy, xz  + ...$	8186	$0 / 388 + 376i / 0$	35.39
$T_4$	$-0.53 yz, xy  + 0.49 xy, xz $ $+ 0.44 z^2, xz  - 0.40 yz, z^2  + ...$	8223	$0 / 357 - 400i / 0$	34.65
$S_2$	$0.47\left(\left yz, \bar{x^2 - y^2}\right  - \left \bar{yz}, x^2 - y^2\right \right)$ $- 0.46\left(\left xy, \bar{xz}\right  - \left \bar{xy}, xz\right \right)$ $- 0.25\left(\left yz, \bar{z^2}\right  - \left \bar{yz}, z^2\right \right) + ...$	20,558	$- / -344 - 38i / 0$	-5.82

Table 1 (continued)

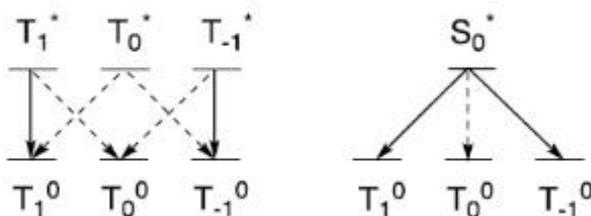
State <sup>a</sup>	Wave function composition	E (cm <sup>-1</sup> )	$\langle T_0, 1   H^{SO}   A^*, 1 \rangle /$ $\langle T_0, 0   H^{SO}   A^*, 1 \rangle$ = $\langle T_0, 1   H^{SO}   A^*, 0 \rangle /$ $\langle T_0, 0   H^{SO}   A^*, 0 \rangle$	Contribution to D
S3	$0.47( xz, \bar{xz}, \bar{x^2-y^2}  -  \bar{xz}, x^2-y^2 )$ $-0.46( xy, \bar{yz}  -  \bar{xy}, yz )$ $+0.24( z^2, \bar{xz}  -  z^2, xz ) + \dots$	20,582	$-/-37 + 343i/0$	-5.78
S4	$0.54 \bar{xz}  + 0.53 \bar{yz} $ $-0.46 \bar{x^2-y^2}  - 0.45 \bar{xy}  + \dots$	21,775	$-/0/705i$	22.82

Doubly occupied orbitals do not appear. For simplicity,  $|\bar{xz}|$  stands for the closed-shell determinant where the  $xz$  orbital is empty. Calculations are done in the magnetic axes frame. The energies (in cm<sup>-1</sup>) of the states obtained at the NEVPT2 level are given in the third column while the elements of the SO-SI matrix (in cm<sup>-1</sup>) and the contributions (in cm<sup>-1</sup>) to D are given in the fourth and fifth columns respectively

<sup>a</sup>The states are numbered according to their energetic order from lowest to highest. Only the singlet states that contribute to D are reported

<sup>b</sup>T is a triplet state

<sup>c</sup>S is a singlet state



**Scheme 1** Coupling scheme between the  $M_S$  components of the excited triplet (left) and singlet (right) states with the ground triplet state, the continuous and dashed arrows indicate coupling leading to negative and positive D contributions respectively

$$E^{(2)} = \frac{\langle T_0, M_S | \sum_i \zeta_i \hat{l}_i \hat{s}_i | A^*, M_{S'} \rangle}{E_{T_0} - E_{A^*}} \quad (4)$$

where  $|T_0, M_S\rangle$  and  $|A^*, M_{S'}\rangle$  are the  $M_S$  ( $M_{S'}$ ) components of the ground and excited states respectively and  $E_{T_0}$  and  $E_{A^*}$  their electronic energy. Focusing on the main (largest coefficients) determinants of the ground and excited states is usually enough to rationalize the sign of D and its magnitude. Such a simple reasoning enabled us to find easy ways to tune the D parameter playing on the denominator of Eq. (4). Indeed, the ligand field theory allows one to relate the nature of the ligand (either weak or strong field) with the relative energy of ground and excited states. Nevertheless, when the wave functions are multideterminantal, the numerator of Eq. (4) is a weighted sum of spin-orbit interactions between the determinants involved in the ground ( $|T_0, M_S\rangle$ ) and excited states ( $|A^*, M_{S'}\rangle$ ). While the sign of the contribution of each excitation taken separately is still governed by the nature of the excitation (either  $\hat{l}_z \hat{s}_z$  between same  $M_l$  or  $\hat{l}_{\pm} \hat{s}_{\mp}$  for a change of  $M_l$  by  $\pm 1$ ), their sum weighted

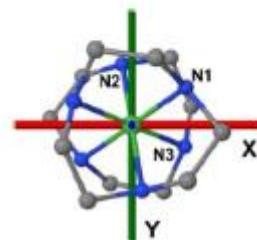
Playing with Magnetic Anisotropy in Hexacoordinated...

by the products of the determinants coefficients is affected by the phases of the wave functions, i.e. by the sign of the various coefficients. As a consequence, even if the most important determinants of a wave function would all generate separately a positive contribution, the weighted sum in the overall SOC between two states  $M_S$  components may happen to be close to zero. This can lead to an overall negligible contribution of this state whatever its energy is. In order to illustrate the previous reasoning and to rationalize the contributions to  $D$ , the overall couplings (off-diagonal elements of the SO-SI matrix) between the  $M_S$  components of the excited states and those of the ground state have been reported in Table 1. The SOCs between the three components of the ground state and those of both an excited triplet and an excited singlet states are materialized by arrows in Scheme 1.

Combining all information reported in Table 1, one may conclude that both negative and positive contributions are brought by the three first excited triplet states of comparable energy. Indeed, in  $D_{3d}$  symmetry point group, the four orbitals ( $x^2 - y^2$ ,  $xy$ ) and ( $xz$ ,  $yz$ ) belong to the same IRREP  $E_g$  and can, therefore, be mixed. This mixing is reflected in the structure of the ground state wave function that have contribution of about 18% and 14% of the  $|x^2 - y^2, xz\rangle$  and the  $|yz, xy\rangle$  determinants in addition to the main one  $|yz, xz\rangle$  that contributes to 50%. As a consequence, the ground state can be coupled to the three first excited triplet states using both  $\hat{l}_z \hat{s}_z$  and  $\hat{l}_+ \hat{s}_-$  operators. For instance, the excitation from  $x^2 - y^2$  to  $xz$  orbitals couples through  $\hat{l}_+ \hat{s}_-$  the  $|yz, xz\rangle$  and the  $|yz, x^2 - y^2\rangle$  determinants with a change of  $M_l$  by  $\pm 1$ , it has therefore a positive contribution to  $D$ . On the other hand, the excitation from  $yz$  to the  $xz$  orbitals through  $\hat{l}_z \hat{s}_z$  keeps the same value of  $M_l$  and contributes negatively to  $D$ . Let us now consider the SOC between the various  $M_S$  components of the ground state with those of the three excited triplet ones. Let us consider the first excited triplet state: the  $M_S=0$  component of the ground  $|T0, 0\rangle$  benefits from the two large couplings with the  $M_S=\pm 1$  components  $|T1, \pm 1\rangle$  of the excited state while the  $M_S=\pm 1$  component  $|T0, 1\rangle$  only benefits from one coupling with the  $|T1, 0\rangle$  and a much smaller coupling with the  $|T1, 1\rangle$  (Scheme 1). In summary the overall contribution of  $T1$  is positive and large. Concerning the second triplet: while the two couplings between  $|T2, \pm 1\rangle$  and  $|T0, 0\rangle$  are of the same order of magnitude than for  $T1$ , the couplings between the  $M_S=\pm 1$  components between  $T2$  and  $T0$  are now much larger generating a larger negative contribution to  $D$ . Hence, the overall contribution to  $D$  is much smaller for  $T2$ . Concerning the third excited state, one sees a very large coupling between the  $M_S=\pm 1$  components between this state and the ground one and a decrease in the couplings that stabilizes the  $M_S=0$  component of the ground state, the contribution is therefore negative. Finally, these couplings are negligible for the fourth triplet states, leading to an almost zero value of its contribution.

Despite their high energy, singlet states have non negligible contributions to  $D$ . Looking at the SO-SI elements, it appears that the couplings stabilizing the  $|T0, \pm 1\rangle$  are much larger than those stabilizing  $|T0, 0\rangle$  for the first two states ( $S2$  and  $S3$  in Table 1). Their contribution is therefore negative. The opposite occurs for the third singlet ( $S4$ ) for which the SOC between the  $M_S=0$  components of ground and excited states is very large, resulting in a large positive contribution to  $D$ . The overall contribution of the singlet excited states is negligible as it was quite often observed in Ni(II) complexes.

**Fig. 6** Schematic view of the **D** tensor axes with hard axis (*Z*) along the pseudo three fold axis of the complex (perpendicular), *X* (horizontal, red) and *Y* (vertical, green) are the easy and intermediate magnetization axes respectively



**Table 2** Axial (*D*) and rhombic (*E*) parameters as a function of the twist angle  $\Phi$

$\Phi$ (°)	<i>D</i> (cm <sup>-1</sup> )	<i>E</i> (cm <sup>-1</sup> )	<i>E/D</i>
Complex <b>I</b> (60)	4.26	0.2	0.047
45	5.83	0.15	0.026
30	12.7	0.24	0.019
15	34.4	0.20	0.006
0	73.6	0.30	0.004

In conclusion, the *D* value obtained from calculations is the result of positive and negative contributions of the three excited triplet states that add together to lead to a rather small positive *D* value. This analysis shows that it is very difficult to predict the sign of *D* for such a complex. A slight change in the geometry may affect the contribution to *D* of the excited states and increase or decrease (in absolute value) the magnitude of the contribution that may result in negative or positive *D* value. In other words, because of the mixing of the (*xz*, *yz*) and (*xy*, *x*<sup>2</sup>-*y*<sup>2</sup>) sets of orbitals in the *D*<sub>3d</sub> symmetry point group, *D* is expected to be small and its sign difficult to predict. As expected from the quasi axial symmetry of **I**, the principal axis (*Z*) of the **D** tensor is along the pseudo three fold axis of the complex as depicted in Fig. 6.

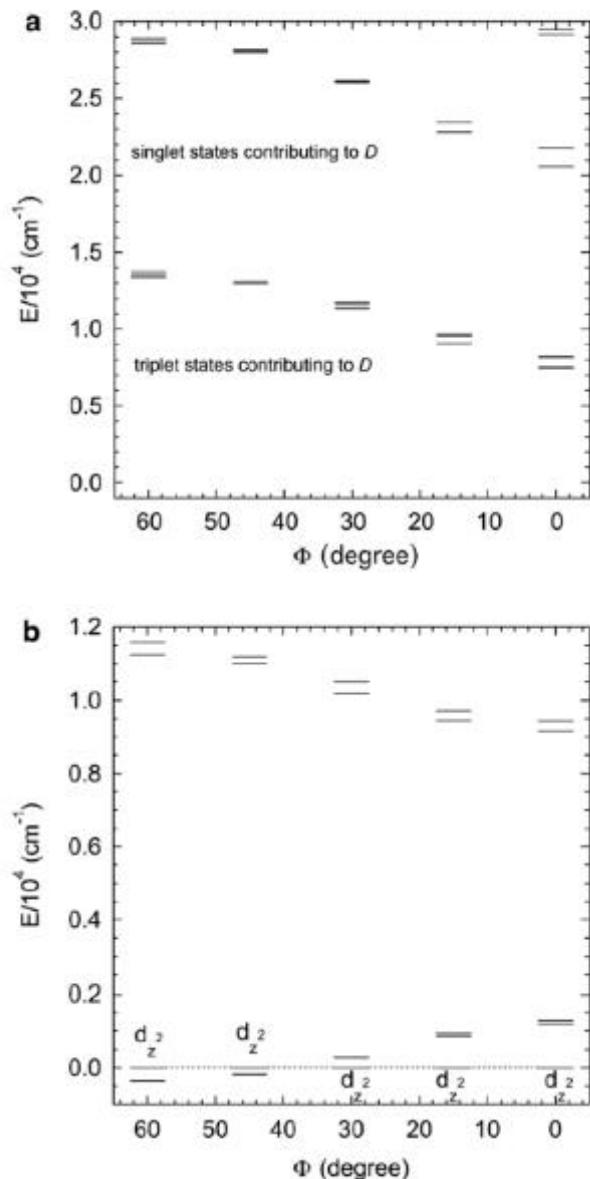
The trigonal geometry of **I** allows us to examine the effect of symmetry on the magnitude and nature of ZFS. To do so, we carried out calculations on model complexes derived from **I** by varying the twist angle  $\Phi$  (see Fig. 1) from 60° to 0° (close to *D*<sub>3h</sub>) that corresponds to a geometry very close to prismatic. Calculations were performed for  $\Phi=60$ , 45, 30, 15 and 0 degrees<sup>1</sup>. The results (Table 2) show that *D* remains positive and increases from 4.26 to 73.6 cm<sup>-1</sup> upon reducing the twist angle. The rhombic parameter remains very weak and |*E/D*| decreases by one order of magnitude from 0.047 to 0.004.

In order to analyse these results and to compare them to those of complex **I**, let us first look at the electronic spectra of these model complexes along the deformation (Fig. 7a). The variation of the energy of the triplet and singlet states contributing

<sup>1</sup> It is worth noting that the model complex with  $\Phi=60^\circ$  obtained by turning the twist angle of **I** by 120° keeps the pseudo *D*<sub>3d</sub> symmetry as complex **I**. We checked that the ZFS parameters of the as obtained model ( $\Phi=60^\circ$ ) are almost identical (*D*=4.2 cm<sup>-1</sup>, *E*=0.16 cm<sup>-1</sup> and *E/D*=0.037) to those of **I**, suggesting that (i) loosing the inversion symmetry does not affect the ZFS parameters and (ii) the model complex with  $\Phi=60^\circ$  is a reasonable model for **I**. For ( $\Phi=0^\circ$ ), the model complex has a  $\sigma_h$  symmetry plane

## Playing with Magnetic Anisotropy in Hexacoordinated...

**Fig. 7** Energy of the excited states contributing to  $D$  (**a**) and of AILFT molecular orbitals (**b**) obtained for **1** ( $\Phi = 60^\circ$ ) and model complexes as a function of the twist angle, see Table 3 for the composition of the MOs as a function of  $\Phi$



to  $D$  is depicted in Fig. 7, where we observe a decrease of the energy separation between the ground and excited states that may be correlated with the energy of the molecular orbitals (MOs) (Fig. 7b) determined by Ab Initio Ligand Field Theory (AILFT). This result is of course in part at the origin of the overall increase of  $D$  as contributions of excited states are roughly inversely proportional to these energy differences (see Eq. 3). A close examination of the contribution of the different states (Table 1) reveals two main features apart from the variation of the energy separation. We will focus on the comparison between the two extreme cases  $\Phi = 60^\circ$  and  $0^\circ$  (Table 1 and Fig. 7).

**Table 3** AllLFT MOs (CASSCF level) energy (E in  $\text{cm}^{-1}$ ) and composition for  $\Phi = 60^\circ$  (**1**) and  $0^\circ$

1 ( $60^\circ$ )		$0^\circ$	
E ( $\text{cm}^{-1}$ )	Composition	E ( $\text{cm}^{-1}$ )	Composition
0	0.99zz <sup>2</sup>	0	z <sup>2</sup>
-390	-0.41xy+0.54yz-0.73(x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> )	804	0.93xy-0.38(x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> )
-373	-0.76xy+0.46yz +0.45(x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> )	893	-0.38xy+0.93(x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> )
9071	-0.37xy+0.2yz-0.86xz+0.27(x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> )	7307	7307-0.66yz-0.76xz
9422	-0.33xy-0.82yz-0.17xz-0.43(x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> )	7539	-0.76yz+0.66xz

Playing with Magnetic Anisotropy in Hexacoordinated...

For  $\Phi=0^\circ$  that corresponds to a symmetry close to  $D_{3h}$ , the two sets of orbitals ( $xy, x^2 - y^2$ ) and ( $xz, yz$ ) belong to two different IRREP  $E'$  and  $E''$ , these orbitals cannot mix anymore (Table 3). As a consequence, the ground triplet state does not have contributions from the  $|x^2 - y^2, xz|$  and the  $|yz, xy|$  determinants. Also, the AILFT orbitals (Table 3) show a mixing between d orbitals having different absolute values of MI for **PHI = 60°**, while no such mixing exists for PHI = 0°. Therefore, the SOC between the ground and excited triplet states cannot involve the  $\hat{l}_z \hat{s}_z$  operator anymore but only  $\hat{l}_+ \hat{s}_-$ , i.e. all excited triplet electronic state have a single positive contribution to  $D$ . Looking at the SO-SI elements in Table 1, one may observe that the four triplets have now a positive contribution to  $D$  as they only interact through  $\hat{l}_+ \hat{s}_-$ . The values of the overall SOC couplings are very small for the two first ones and very large for the two last ones, rationalizing the two small and two large contributions to  $D$  from these triplet states respectively.

While the sum of the contributions of the three singlet states ( $S2, S3$  and  $S4$ ) amounted to almost zero for **1** ( $\Phi=60^\circ$ ), their overall contribution is positive (around  $11\text{ cm}^{-1}$ ) for  $\Phi=0^\circ$ . The wave functions of the two first singlet states show that they can only be coupled to the ground state through  $\hat{l}_+ \hat{s}_-$  (generating a negative value for a SOC), the last singlet ( $S4$ ) can only be coupled through  $\hat{l}_z \hat{s}_z$ , generating a positive contribution ( $22.82\text{ cm}^{-1}$ ). The very large SO-SI matrix elements coupling the  $M_S=0$  components of the triplet ground state with that of the singlet rationalizes the very important contribution of this state despite its high energy. One could note that such an important overall contribution of excited singlet states is quite unusual in Ni(II) hexacoordinate complexes and is probably due to the close to  $D_{3h}$  symmetry of the model complex.

#### 4 Conclusion

In conclusion, the parameters extracted from the HF-HFEPR spectra are in very good agreement with those obtained from field-dependent powder magnetization. HF-HFEPR yields more precise values and above all enables discriminating between the two sets of parameters (negative and positive  $D$ ) obtained from magnetization measurements, indicating that **1** has a positive  $D$  value and a relatively small  $|E/D|$  (0.08) which lead to close to easy plane anisotropy. Wave function based calculations reproduce fairly well the magnitude of  $D$  and  $E$  and more importantly the sign of the axial parameter. The relatively small  $D$  value of **1** is due to its octahedral geometry where orbital mixing is responsible for the simultaneous appearance of positive and negative contributions from the same excited state leading to positive and negative contributions to  $D$  of the different states that when they add lead to weak overall  $D$  value. This phenomenon makes it difficult to estimate the contributions using simple chemical considerations such as the ligand field theory as each state may generate contributions of opposite signs. Furthermore, the estimation of a SOC between two multiconfigurational states is complex because it is a sum of interactions weighted by products of determinant coefficients whose signs can lead to a (quasi) cancellation of the resulting term. Even when the sign of the contribution is well defined, the amplitude of the resulting coupling can be difficult to predict

without ab initio calculations. This is why weak and large contributions to  $D$  were observed for triplet excited states that have almost the same energy separation with the ground state. For  $D_{3h}$  symmetry and therefore prismatic geometry, because of the absence of orbital mixing, the energy separation between the ground and the excited triplet states is reduced (from an average of 13,500 to 7700 cm<sup>-1</sup> leading to an increase of 75% of the contributions to  $D$ ) and the contribution of the triplet states are *all positive* and therefore add together. These two complementary effects both contribute to increase  $D$  from 4 to 73 cm<sup>-1</sup> when the geometry changes from octahedral (close to  $D_{3d}$  symmetry) to prismatic ( $D_{3h}$  symmetry). In order to test this theoretical prediction, we plan to experimentally investigate the EPR of two Ni(II) complexes already reported and that have a geometry very close to prismatic [33, 34].

**Acknowledgments** We thank the CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique), the Université Paris-Saclay for financial support. We also thank H. Weihe for provision of the EPR simulation softwares.

### Compliance with Ethical Standards

**Conflict of interest** The authors declare no conflicts of interest.

### References

1. A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metal Ions* (Dover Publications, New York, 1970), pp. 449–455
2. F.E. Mabbs, D. Collison, *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds* (Elsevier, Amsterdam, 1992)
3. D. Gatteschi, L. Sorace, J. Sol, *St. Chem.* **159**, 253 (2001)
4. J. Mroziński, A. Skorupa, A. Pochaba, Y. Dromzée, M. Verdaguer, E. Goovaerts, H. Varcammen, B. Korybut-Daszkiewicz, *J. Mol. Struct.* **559**, 107 (2001)
5. J. Krzystek, J.-H. Park, M.W. Meisel, M.A. Hitchman, H. Stratemeier, L.-C. Brunel, J. Telser, *Inorg. Chem.* **41**, 4478 (2002)
6. G. Rogez, J.N. Rebilly, A.L. Barra, L. Sorace, G. Blondin, N. Kirchner, M. Duran, J. van Slageren, S. Parsons, L. Ricard, A. Marvilliers, T. Mallah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 1876 (2005)
7. P.J. Desrochers, J. Telser, S.A. Zvyagin, A. Ozarowski, J. Krzystek, D.A. Vicic, *Inorg. Chem.* **45**, 8930 (2006)
8. J.N. Rebilly, G. Charron, E. Riviere, R. Guillot, A.L. Barra, M.D. Serrano, J. van Slageren, T. Mallah, *Chem. Eur. J.* **14**, 1169 (2008)
9. R. Ruamps, R. Maurice, L. Batchelor, M. Boggio-Pasqua, R. Guillot, A.L. Barra, J.J. Liu, E. Bendelf, S. Pillet, S. Hill, T. Mallah, N. Guihery, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 3017 (2013)
10. D. Schweinfurth, J. Krzystek, I. Schapiro, S. Demeshko, J. Klein, J. Telser, A. Ozarowski, C.Y. Su, F. Meyer, M. Atanasov, F. Neese, B. Sarkar, *Inorg. Chem.* **52**, 6880 (2013)
11. K.E.R. Marriott, L. Bhaskaran, C. Wilson, M. Medarde, S.T. Ochsenbein, S. Hill, M. Murrie, *Chem. Sci.* **6**, 6823 (2015)
12. G. Charron, E. Malkin, G. Rogez, L.J. Batchelor, S. Mazerat, R. Guillot, N. Guihery, A.L. Barra, T. Mallah, H. Bolvin, *Chem. Eur. J.* **22**, 16848 (2016)
13. R. Yang, L.J. Zompa, *Inorg. Chem.* **15**, 1499 (1976)
14. R. Stranger, S.C. Wallis, L.R. Gahan, C.H.L. Kennard, K.A. Byriel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2971–2976 (1992)
15. A.-L. Barra, L.-C. Brunel, J.B. Robert, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 107 (1990)
16. S. Mossin, H. Weihe, A.L. Barra, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 8764 (2002)
17. J. Glerup, H. Weihe, *Acta Chem. Scand.* **45**, 444 (1991)

Playing with Magnetic Anisotropy in Hexacoordinated...

---

18. R. Maurice, R. Bastardis, C.D. Graaf, N. Suaud, T. Mallah, N. Guihéry, J. Chem. Th. Comput. **5**, 2977 (2009)
19. R. Ruamps, L.J. Batchelor, R. Maurice, N. Gogoi, P. Jimenez-Lozano, N. Guihery, C. de Graaf, A.L. Barra, J.P. Sutter, T. Mallah, Chem. Eur. J. **19**, 950 (2013)
20. F. Shao, B. Cahier, N. Guihéry, E. Rivière, R. Guillot, A.-L. Barra, Y. Lan, W. Wernsdorfer, V.E. Campbell, T. Mallah, Chem. Commun. **51**, 16475 (2015)
21. F. El-Khatib, B. Cahier, M. López-Jordà, R. Guillot, E. Rivière, H. Hafez, Z. Saad, J.-J. Girerd, N. Guihéry, T. Mallah, Inorg. Chem. **56**, 10655 (2017)
22. C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger, J.P. Malrieu, J. Chem. Phys. **114**, 10252 (2001)
23. C. Angeli, R. Cimiraglia, J.-P. Malrieu, Chem. Phys. Lett. **350**, 297 (2001)
24. C. Angeli, R. Cimiraglia, J.-P. Malrieu, J. Chem. Phys. **117**, 9138 (2002)
25. F. Neese, J. Chem. Phys. **122**, 034107 (2005)
26. G.L. Stoychev, A.A. Auer, F. Neese, J. Chem. Th. Comput. **13**, 554 (2017)
27. F. Neese, J. Comput. Chem. **24**, 1740 (2003)
28. M. Reiher, Theor. Chem. Acc. **116**, 241 (2006)
29. F. Neese, Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. **2**, 73 (2012)
30. A. Bencini, D. Gatteschi, *Transition Metal Chemistry*, vol. 8 (Dekker, New York, 1982), pp. 1–178
31. D. Collison, M. Helliwell, V.M. Jones, F.E. Mabbs, E.J.L. McInnes, P.C. Riedi, G.M. Smith, R.G. Pritchard, W.I. Cross, J. Chem. Soc. Farad. Trans. **94**, 3019 (1998)
32. B. Cahier, M. Perfetti, G. Zakhia, D. Naoufal, F. El-Khatib, R. Guillot, E. Riviere, R. Sessoli, A.L. Barra, N. Guihery, T. Mallah, Chem. Eur. J. **23**, 3648 (2017)
33. M. R. Churchill, A. H. Reis, J. Chem. Soc. D: Chem. Commun., 879–880 (1970)
34. S. Ross, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, P. Chaudhuri, Inorg. Chem. **40**, 6656 (2001)

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

## *Conclusion et perspectives*

Nous avons présenté dans ce travail une étude théorique sur l'origine microscopique des paramètres d'anisotropie magnétique, permettant ainsi d'identifier les paramètres structuraux qui jouent un rôle prépondérant, afin de proposer des éclairages, voire des directions de recherche, aux expérimentateurs qui cherchent à synthétiser des molécules aux propriétés améliorées. Un autre aspect important de notre travail a porté sur l'établissement de méthodes rigoureuses autorisant une extraction précise de l'intensité des paramètres d'anisotropie magnétique.

La première partie a porté sur l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya que nous avons étudiée dans des complexes modèles de Cu(II) mais aussi dans des complexes et matériaux réels alors que la seconde partie s'est intéressée aux paramètres de ZFS axial et rhombique dans une série de complexes de Fe(II) et pour un complexe du Ni(II). Dans les deux cas, l'originalité de notre approche est d'avoir :

- fourni une analyse approfondie de la fonction d'onde des états du bas du spectre dont les interactions donnent naissance au phénomène étudié,
- identifié les modifications qu'elles subissent lors des déformations de la structure des molécules pour, de là, identifier les déformations les plus pertinentes.

Dans le cas de l'interaction DM, qui constitue la partie la plus originale notre travail, nous avons identifié non seulement les conditions nécessaires à l'apparition de cette interaction mais aussi comment contrôler son orientation :

- les déformations, par rapport à une structure hautement symétrique, doivent entraîner, localement, un mélange des orbitales d du métal qui permet un couplage SO, et donc une interaction DM, entre le singulet et le triplet les plus bas;
- les déformations à privilégier pour que l'interaction soit grande sont d'une part celles qui mélangent les OA de MI le plus grand, soit  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}$  et d'autre part celles qui s'approchent d'une situation où ces OA sont dégénérées afin de s'approcher d'une interaction SO du premier ordre ;
- les orbitales magnétiques de l'état singulet et celles de l'état triplet les plus bas (dans le cas de deux spins  $S=1/2$ ) doivent être les plus différentes possibles, pointant l'intérêt d'utiliser des ligands permettant une forte délocalisation des OM.

Nous avons établi une relation, détaillée dans le tableau II.2.2, qui permet d'anticiper la direction et d'estimer l'intensité de l'interaction DM selon les OA mélangées et la valeur de la décomposition LCAO des OM magnétiques sur ces OA.

Notre travail a aussi démontré l'importance de deux aspects purement théoriques pour évaluer précisément l'interaction DM. La sensibilité de cette valeur aux coefficients de la fonction d'onde tant de l'état fondamental que des premiers états excités montre la nécessité de prendre en considération de façon précise la corrélation électronique dynamique qui, on le sait, modifie profondément les fonctions d'onde. L'expérience du LCPQ dans ce domaine a été d'un très grand avantage et nous avons pu évaluer les interactions SO entre états obtenus grâce à la méthode DDCI qui prend en considération l'essentiel des mécanismes qui jouent un rôle différentiel sur les états de basse énergie. Nous avons d'autre part montré l'importance de la méthode d'extraction de la valeur de l'interaction DM une fois les calculs *ab initio* obtenus. En effet, son extraction à partir de la valeur du couplage direct entre le singule et le triplet les plus bas en énergie peut ne pas être suffisante, les mécanismes de couplage via les états excités pouvant jouer un rôle important. Nous avons montré la puissance de la méthode des hamiltoniens effectifs pour permettre une extraction précise de l'interaction DM et la pertinence des évaluations perturbatives pour identifier les chemins d'interaction, travail pour lequel l'expérience du LCPQ s'est encore avérée cruciale.

Les calculs théoriques effectués sur un complexe réel, un trimère triangulaire de Cu(II), nous a permis de confronter nos résultats aux observations expérimentales. Si les valeurs ne sont pas en bon accord, nous avons pu montrer l'importance d'une connaissance précise de la valeur du couplage isotrope, ce qui impose non seulement d'aller au-delà des calculs CASSCF que nous avons effectués, mais encore d'obtenir la structure cristallographique du complexe à la température, de l'ordre de quelques K, où sont effectuées les expériences permettant la mesure de l'interaction DM.

La dernière étude, qui n'est pas encore complètement aboutie, porte sur un matériau, le CuCl<sub>2</sub>. Nous avons identifié, parmi les modes optiques, ceux qui permettent une déformation structurale susceptible de créer une interaction DM pour ensuite évaluer son intensité à partir de calculs sur des fragments immersés. Malheureusement, dans le système étudié, la fonction d'onde de l'état fondamental ne présente pas, lorsque la structure est déformée, de

coefficients importants sur les configurations qui permettent le couplage entre le singulet et le triplet les plus bas.

Les prolongements que je vois à ce travail sont d'une part de pousser plus loin l'étude du complexe trinucléaire, voire d'autres molécules bien caractérisées expérimentalement, en effectuant des calculs DDCI pour, je l'espère, prouver la pertinence de notre approche et la justesse de nos conclusions. J'aimerais d'autre part prolonger l'étude du CuCl<sub>2</sub> en utilisant des méthodes de DFT périodiques afin d'améliorer notre vision sur la polarisabilité électrique du système. Enfin, la perspective la plus ambitieuse que je vois à ce travail est de s'attaquer à la question du couplage magnéto-électrique, à savoir comment l'application d'un champ électrique peut permettre de moduler les propriétés magnétiques d'un système. Les connaissances approfondies des états de basse énergie que permettent les approches de type fonction d'onde, la maîtrise des méthodes *ab initio* permettant le traitement précis de la corrélation électronique et du couplage spin-orbite que nous avons acquise et l'expérience que nous avons gagnée quant aux méthodes pertinentes d'extraction des interactions magnétiques seront nécessaires pour relever un tel défi.

## *Références*

- (1) Baćani, M.; Marioni, M. A.; Schwenk, J.; Hug, H. J. How to Measure the Local Dzyaloshinskii-Moriya Interaction in Skyrmion Thin-Film Multilayers. *Scientific Reports* **2019**, *9* (1), 3114. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-39501-x>.
- (2) Boulle, O.; Vogel, J.; Yang, H.; Pizzini, S.; de Souza Chaves, D.; Locatelli, A.; Menteş, T. O.; Sala, A.; Buda-Prejbeanu, L. D.; Klein, O.; Belmeguenai, M.; Roussigné, Y.; Stashkevich, A.; Chérif, S. M.; Aballe, L.; Foerster, M.; Chshiev, M.; Auffret, S.; Miron, I. M.; Gaudin, G. Room-Temperature Chiral Magnetic Skyrmions in Ultrathin Magnetic Nanostructures. *Nature Nanotechnology* **2016**, *11* (5), 449–454. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.315>.
- (3) Quessab, Y.; Xu, J.-W.; Ma, C. T.; Zhou, W.; Riley, G. A.; Shaw, J. M.; Nembach, H. T.; Poon, S. J.; Kent, A. D. Tuning Interfacial Dzyaloshinskii-Moriya Interactions in Thin Amorphous Ferrimagnetic Alloys. *Scientific Reports* **2020**, *10* (1), 7447. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64427-0>.
- (4) Sergienko, I. A. Role of the Dzyaloshinskii-Moriya Interaction in Multiferroic Perovskites. *Phys. Rev. B* **2006**, *73* (9). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.094434>.
- (5) Banks, M. G.; Kremer, R. K.; Hoch, C.; Simon, A.; Ouladdiaf, B.; Broto, J.-M.; Rakoto, H.; Lee, C.; Whangbo, M.-H. Magnetic Ordering in the Frustrated Heisenberg Chain System Cupric Chloride CuCl<sub>2</sub>. *Physical Review B* **2009**, *80* (2). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.024404>.
- (6) Aizu, K. Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals. *Phys. Rev. B* **1970**, *2* (3), 754–772. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.754>.
- (7) Dupe, B. *Propriétés Structurales et Diélectrique de BiFeO<sub>3</sub> En Couche Mince*; Châtenay-Malabry, Ecole centrale de Paris, 2010.
- (8) Van Aken, B. B.; Rivera, J.-P.; Schmid, H.; Fiebig, M. Observation of Ferrotoroidic Domains. *Nature* **2007**, *449* (7163), 702–705. <https://doi.org/10.1038/nature06139>.
- (9) Curie, P. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique. *J. Phys. Theor. Appl.* **1894**, *3* (1), 393–415. <https://doi.org/10.1051/jphystap:018940030039300>.
- (10) L.D. Landau & E.M. Lifshitz. *Electrodynamics of Continuous Media*.
- (11) Dzyaloshinsky, I. A Thermodynamic Theory of “Weak” Ferromagnetism of Antiferromagnetics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1958**, *4* (4), 241–255. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(58\)90076-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(58)90076-3).
- (12) Moriya, T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism. *Phys. Rev.* **1960**, *120* (1), 91–98. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.120.91>.
- (13) Katsura, H.; Balatsky, A. V.; Nagaosa, N. Dynamical Magnetoelectric Coupling in Helical Magnets. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98* (2), 027203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.027203>.
- (14) Coddens, G. The Exact Theory of the Stern-Gerlach Experiment and Why It Does Not Imply That a Fermion Can Only Have Its Spin up or Down, 2020.
- (15) Gerlach, W.; Stern, O. Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld. *Z. Physik* **1922**, *9* (1), 349–352. <https://doi.org/10.1007/BF01326983>.
- (16) *Physics of Condensed Matter*; Elsevier, 2012. <https://doi.org/10.1016/C2010-0-65289-8>.
- (17) Magnani, N. Ferromagnetism. In *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*; Bassani, F., Liedl, G. L., Wyder, P., Eds.; Elsevier, 2005; pp 201–210. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369401-9/01115-3>.
- (18) Malrieu, J. P.; Caballol, R.; Calzado, C. J.; de Graaf, C.; Guihéry, N. Magnetic Interactions in Molecules and Highly Correlated Materials: Physical Content, Analytical Derivation, and Rigorous Extraction of Magnetic Hamiltonians. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (1), 429–492. <https://doi.org/10.1021/cr300500z>.
- (19) Sessoli, R.; Tsai, H. L.; Schake, A. R.; Wang, S.; Vincent, J. B.; Folting, K.; Gatteschi, D.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. High-Spin Molecules: [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CR)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (5), 1804–1816. <https://doi.org/10.1021/ja00058a027>.
- (20) Shao, D.; Wang, X.-Y. Development of Single-Molecule Magnets†. *Chinese Journal of Chemistry* **2020**, *38* (9), 1005–1018. <https://doi.org/10.1002/cjoc.202000090>.

- (21) Maurice, R. Zero-Field Anisotropic Spin Hamiltonians in First-Row Transition Metal Complexes: Theory, Models and Applications. phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2011.
- (22) Maurice, R.; Bastardis, R.; Graaf, C. de; Suaud, N.; Mallah, T.; Guihéry, N. Universal Theoretical Approach to Extract Anisotropic Spin Hamiltonians. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5* (11), 2977–2984. <https://doi.org/10.1021/ct900326e>.
- (23) Abragam, A.; Bleaney, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*; Oxford Classic Texts in the Physical Sciences; Oxford University Press: Oxford, New York, 2012.
- (24) Maurice, R.; de Graaf, C.; Guihéry, N. Magnetostructural Relations from a Combined Ab Initio and Ligand Field Analysis for the Nonintuitive Zero-Field Splitting in Mn(III) Complexes. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133* (8), 084307. <https://doi.org/10.1063/1.3480014>.
- (25) Maurice, R.; Sivalingam, K.; Ganyushin, D.; Guihéry, N.; de Graaf, C.; Neese, F. Theoretical Determination of the Zero-Field Splitting in Copper Acetate Monohydrate. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (13), 6229–6236. <https://doi.org/10.1021/ic200506q>.
- (26) Moreira, I. de P. R.; Suaud, N.; Guihéry, N.; Malrieu, J. P.; Caballol, R.; Bofill, J. M.; Illas, F. Derivation of Spin Hamiltonians from the Exact Hamiltonian: Application to Systems with Two Unpaired Electrons per Magnetic Site. *Phys. Rev. B* **2002**, *66* (13), 134430. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.134430>.
- (27) Bastardis, R.; Guihéry, N.; de Graaf, C. Microscopic Origin of Isotropic Non-Heisenberg Behavior in  $S=1$  Magnetic Systems. *Phys. Rev. B* **2007**, *76* (13), 132412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.132412>.
- (28) Maurice, R.; Guihéry, N.; Bastardis, R.; Graaf, C. de. Rigorous Extraction of the Anisotropic Multispin Hamiltonian in Bimetallic Complexes from the Exact Electronic Hamiltonian. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6* (1), 55–65. <https://doi.org/10.1021/ct900473u>.
- (29) Abdul-Muizz Pradipto. First-Principles Study of Magnetic Interactions in Cupric Oxide. *Phys. Rev. B* **2012**, *85* (1). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.014409>.
- (30) Nossa, J. F.; Islam, M. F.; Canali, C. M.; Pederson, M. R. First-Principles Studies of Spin-Orbit and Dzyaloshinskii-Moriya Interactions in the {Cu 3} Single-Molecule Magnet. *Physical Review B* **2012**, *85* (8). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.085427>.
- (31) Brockmann, M.; Klümper, A.; Ohanyan, V. Exact Description of Magnetolectric Effect in the Spin- $\frac{1}{2}$  XXZ Chain with Dzyaloshinskii-Moriya Interaction. *Phys. Rev. B* **2013**, *87* (5), 054407. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.054407>.
- (32) Rousochatzakis, I.; Manmana, S. R.; Läuchli, A. M.; Normand, B.; Mila, F. Dzyaloshinskii-Moriya Anisotropy and Nonmagnetic Impurities in the  $S=\frac{1}{2}$  Kagome System  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . *Phys. Rev. B* **2009**, *79* (21), 214415. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.214415>.
- (33) Harris, F. E. Chapter 8 - Tensor Analysis. In *Mathematics for Physical Science and Engineering*; Harris, F. E., Ed.; Academic Press: Boston, 2014; pp 293–323. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801000-6.00008-0>.
- (34) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136* (3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- (35) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A), A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- (36) Ceperley, D. M.; Alder, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45* (7), 566–569. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>.
- (37) Dirac, P. a. M. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1930**, *26* (3), 376–385. <https://doi.org/10.1017/S0305004100016108>.
- (38) Slater, J. C. The Theory of Complex Spectra. *Phys. Rev.* **1929**, *34* (10), 1293–1322. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.34.1293>.
- (39) Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, New edition.; Dover Publications Inc.: Mineola, N.Y, 1996.

- (40) Roothaan, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23* (2), 69–89. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69>.
- (41) Andersson, Kerstin.; Malmqvist, P. Aake.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, Krzysztof. Second-Order Perturbation Theory with a CASSCF Reference Function. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (14), 5483–5488. <https://doi.org/10.1021/j100377a012>.
- (42) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Evangelisti, S.; Leininger, T.; Malrieu, J.-P. Introduction of N-Electron Valence States for Multireference Perturbation Theory. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *114* (23), 10252–10264. <https://doi.org/10.1063/1.1361246>.
- (43) Bloch, C. Sur la théorie des perturbations des états liés. *Nuclear Physics* **1958**, *6*, 329–347. [https://doi.org/10.1016/0029-5582\(58\)90116-0](https://doi.org/10.1016/0029-5582(58)90116-0).
- (44) Adamowicz, L.; Caballol, R.; Malrieu, J. P.; Meller, J. A General Bridge between Configuration Interaction and Coupled-Cluster Methods: A Multistate Solution. *Chemical Physics Letters* **1996**, *259* (5), 619–626. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00746-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00746-4).
- (45) Malrieu, J.-P. Proposal of Multi-Root Multi-Reference Coupled Cluster Formalisms. *Molecular Physics* **2013**, *111* (16–17), 2451–2462. <https://doi.org/10.1080/00268976.2013.793842>.
- (46) des Cloizeaux, J. Extension d'une Formule de Lagrange à Des Problèmes de Valeurs Propres. *Nuclear Physics* **1960**, *20*, 321–346. [https://doi.org/10.1016/0029-5582\(60\)90177-2](https://doi.org/10.1016/0029-5582(60)90177-2).
- (47) Bastardis, R.; Guihéry, N.; de Graaf, C. Ab Initio Study of the Zener Polaron Spectrum of Half-Doped Manganites: Comparison of Several Model Hamiltonians. *Phys. Rev. B* **2006**, *74* (1), 014432. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.014432>.
- (48) Bastardis, R.; de Graaf, C.; Guihéry, N. Ab Initio Study of the CE Magnetic Phase in Half-Doped Manganites: Purely Magnetic versus Double Exchange Description. *Phys. Rev. B* **2008**, *77* (5), 054426. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.054426>.
- (49) Bastardis, R.; Guihéry, N.; de Graaf, C. Microscopic Origin of Isotropic Non-Heisenberg Behavior in  $S=1$  Magnetic Systems. *Phys. Rev. B* **2007**, *76* (13), 132412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.132412>.
- (50) Dzyaloshinskii, I. E. Theory of Helicoidal Structures in Antiferromagnets. I. Nonmetals. *JETP* **1964**, *19* (4), 960.
- (51) Dzyaloshinsky, I. E. A Thermodynamic Theory of “Weak” Ferromagnetism of Antiferromagnetics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1958**, *4* (4), 241–255. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(58\)90076-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(58)90076-3).
- (52) Moriya, T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism. *Phys. Rev.* **1960**, *120* (1), 91–98. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.120.91>.
- (53) Moriya, T. Theory of Helical Spin Structure in Itinerant Electron Systems. *Solid State Communications* **1976**, *20* (3), 291–294. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(76\)90198-8](https://doi.org/10.1016/0038-1098(76)90198-8).
- (54) Bak, P.; Jensen, M. H. Theory of Helical Magnetic Structures and Phase Transitions in MnSi and FeGe. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1980**, *13* (31), L881. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/13/31/002>.
- (55) Kataoka, M.; Nakanishi, O. Helical Spin Density Wave Due to Antisymmetric Exchange Interaction. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1981**, *50* (12), 3888–3896. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.50.3888>.
- (56) Bogdanov, A. N.; Yablonskii, D. A. Thermodynamically Stable “Vortices” in Magnetically Ordered Crystals. The Mixed State of Magnets. *JETP* **1989**, *68* (1), 101.
- (57) Mandru, A.-O.; Yıldırım, O.; Tomasello, R.; Heistracher, P.; Penedo, M.; Giordano, A.; Suess, D.; Finocchio, G.; Hug, H. J. Coexistence of Distinct Skyrmion Phases Observed in Hybrid Ferromagnetic/Ferrimagnetic Multilayers. *Nature Communications* **2020**, *11* (1), 6365. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20025-2>.
- (58) Yu, X. Z.; Onose, Y.; Kanazawa, N.; Park, J. H.; Han, J. H.; Matsui, Y.; Nagaosa, N.; Tokura, Y. Real-Space Observation of a Two-Dimensional Skyrmion Crystal. *NATURE* **2010**, *465* (7300), 901–904. <https://doi.org/10.1038/nature09124>.
- (59) Chen, G.; Mascaraque, A.; Jia, H.; Zimmermann, B.; Robertson, M.; Conte, R. L.; Hoffmann, M.; Barrio, M. A. G.; Ding, H.; Wiesendanger, R.; Michel, E. G.; Blügel, S.; Schmid, A. K.; Liu, K.

- Large Dzyaloshinskii-Moriya Interaction Induced by Chemisorbed Oxygen on a Ferromagnet Surface. *Science Advances* **2020**, *6* (33), eaba4924. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aba4924>.
- (60) Buckingham, A. D.; Pyykkö, P.; Robert, J. B.; Wiesenfeld, L. Symmetry Rules for the Indirect Nuclear Spin-Spin Coupling Tensor Revisited. *Molecular Physics* **1982**, *46* (1), 177–182. <https://doi.org/10.1080/00268978200101171>.
- (61) Ruamps, R.; Maurice, R.; de Graaf, C.; Guihéry, N. Interplay between Local Anisotropies in Binuclear Complexes. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (9), 4508–4516. <https://doi.org/10.1021/ic500180k>.
- (62) Neese, F. Calculation of the Zero-Field Splitting Tensor on the Basis of Hybrid Density Functional and Hartree-Fock Theory. *J Chem Phys* **2007**, *127* (16), 164112. <https://doi.org/10.1063/1.2772857>.
- (63) Chibotaru, L. F.; Ungur, L.; Aronica, C.; Elmoll, H.; Pilet, G.; Luneau, D. Structure, Magnetism, and Theoretical Study of a Mixed-Valence  $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}_4$  Heptanuclear Wheel: Lack of SMM Behavior despite Negative Magnetic Anisotropy. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (37), 12445–12455. <https://doi.org/10.1021/ja8029416>.
- (64) Ruiz, E.; Cirera, J.; Cano, J.; Alvarez, S.; Loose, C.; Kortus, J. Can Large Magnetic Anisotropy and High Spin Really Coexist? *Chem. Commun.* **2007**, No. 1, 52–54. <https://doi.org/10.1039/B714715E>.
- (65) Maurice, R. Zero-Field Anisotropic Spin Hamiltonians in First-Row Transition Metal Complexes: Theory, Models and Applications. phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2011.
- (66) Maurice, R.; Guihéry, N.; Bastardis, R.; Graaf, C. de. Rigorous Extraction of the Anisotropic Multispin Hamiltonian in Bimetallic Complexes from the Exact Electronic Hamiltonian. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6* (1), 55–65. <https://doi.org/10.1021/ct900473u>.
- (67) Maurice, R.; Bastardis, R.; Graaf, C. de; Suaud, N.; Mallah, T.; Guihéry, N. Universal Theoretical Approach to Extract Anisotropic Spin Hamiltonians. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5* (11), 2977–2984. <https://doi.org/10.1021/ct900326e>.
- (68) Maurice, R.; Graaf, C. de; Guihéry, N. Theoretical Determination of Spin Hamiltonians with Isotropic and Anisotropic Magnetic Interactions in Transition Metal and Lanthanide Complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (43), 18784–18804. <https://doi.org/10.1039/C3CP52521J>.
- (69) Maurice, R.; Sivalingam, K.; Ganyushin, D.; Guihéry, N.; de Graaf, C.; Neese, F. Theoretical Determination of the Zero-Field Splitting in Copper Acetate Monohydrate. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (13), 6229–6236. <https://doi.org/10.1021/ic200506q>.
- (70) Maurice, R.; de Graaf, C.; Guihéry, N. Magnetic Anisotropy in Binuclear Complexes in the Weak-Exchange Limit: From the Multispin to the Giant-Spin Hamiltonian. *Phys. Rev. B* **2010**, *81* (21), 214427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.214427>.
- (71) Maurice, R.; Pradipto, A.-M.; de Graaf, C.; Broer, R. Magnetic Interactions in LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Single-Chain versus Double-Chain Models. *Phys. Rev. B* **2012**, *86* (2), 024411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.024411>.
- (72) Maurice, R.; Pradipto, A. M.; Guihéry, N.; Broer, R.; de Graaf, C. Antisymmetric Magnetic Interactions in Oxo-Bridged Copper(II) Bimetallic Systems. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6* (10), 3092–3101. <https://doi.org/10.1021/ct100329n>.
- (73) Pradipto, A.-M.; Maurice, R.; Guihéry, N.; de Graaf, C.; Broer, R. First-Principles Study of Magnetic Interactions in Cupric Oxide. *Physical Review B* **2012**, *85* (1). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.014409>.
- (74) Bouammali, M.-A.; Suaud, N.; Martins, C.; Maurice, R.; Guihéry, N. How to Create Giant Dzyaloshinskii–Moriya Interactions? Analytical Derivation and Ab Initio Calculations on Model Dicopper(II) Complexes. *J. Chem. Phys.* **2021**, *154* (13), 134301. <https://doi.org/10.1063/5.0045569>.
- (75) Malrieu, J. P.; Caballol, R.; Calzado, C. J.; de Graaf, C.; Guihéry, N. Magnetic Interactions in Molecules and Highly Correlated Materials: Physical Content, Analytical Derivation, and

- Rigorous Extraction of Magnetic Hamiltonians. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (1), 429–492. <https://doi.org/10.1021/cr300500z>.
- (76) Aquilante, F.; Autschbach, J.; Carlson, R. K.; Chibotaru, L. F.; Delcey, M. G.; De Vico, L.; Fdez. Galván, I.; Ferré, N.; Frutos, L. M.; Gagliardi, L.; Garavelli, M.; Giussani, A.; Hoyer, C. E.; Li Manni, G.; Lischka, H.; Ma, D.; Malmqvist, P. Å.; Müller, T.; Nenov, A.; Olivucci, M.; Pedersen, T. B.; Peng, D.; Plasser, F.; Pritchard, B.; Reiher, M.; Rivalta, I.; Schapiro, I.; Segarra-Martí, J.; Stenrup, M.; Truhlar, D. G.; Ungur, L.; Valentini, A.; Vancoillie, S.; Veryazov, V.; Vysotskiy, V. P.; Weingart, O.; Zapata, F.; Lindh, R. Molcas 8: New Capabilities for Multiconfigurational Quantum Chemical Calculations across the Periodic Table. *J. Comput. Chem.* **2016**, *37* (5), 506–541. <https://doi.org/10.1002/jcc.24221>.
- (77) Karlström, G.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Ryde, U.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O.; Cossi, M.; Schimmelpfennig, B.; Neogrady, P.; Seijo, L. MOLCAS: A Program Package for Computational Chemistry. *Comput. Mater. Sci.* **2003**, *28* (2), 222–239. [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(03\)00109-5](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(03)00109-5).
- (78) Aquilante, F.; De Vico, L.; Ferré, N.; Ghigo, G.; Malmqvist, P. Å.; Neogrády, P.; Pedersen, T. B.; Pitoňák, M.; Reiher, M.; Roos, B. O.; Serrano-Andrés, L.; Urban, M.; Veryazov, V.; Lindh, R. MOLCAS 7: The Next Generation. *J Comput Chem* **2010**, *31* (1), 224–247. <https://doi.org/10.1002/jcc.21318>.
- (79) Miralles, J.; Daudey, J.-P.; Caballol, R. Variational Calculation of Small Energy Differences. The Singlet-Triplet Gap in  $[Cu_{2}Cl_6]^{2-}$ . *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198* (6), 555–562. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(92\)85030-E](https://doi.org/10.1016/0009-2614(92)85030-E).
- (80) Miralles, J.; Castell, O.; Caballol, R.; Malrieu, J.-P. Specific CI Calculation of Energy Differences: Transition Energies and Bond Energies. *Chem. Phys.* **1993**, *172* (1), 33–43. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(93\)80104-H](https://doi.org/10.1016/0301-0104(93)80104-H).
- (81) Maynau, D.; Ben Amor, N. CASDI, a Development of Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques de Toulouse [Https://Git.Irsamc.Ups-Tlse.Fr/LCPQ/Cost\\_package](Https://Git.Irsamc.Ups-Tlse.Fr/LCPQ/Cost_package).
- (82) Malmqvist, P. Å.; Roos, B. O.; Schimmelpfennig, B. The Restricted Active Space (RAS) State Interaction Approach with Spin–Orbit Coupling. *Chemical Physics Letters* **2002**, *357* (3–4), 230–240. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00498-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00498-0).
- (83) Roos, B.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O. New Relativistic ANO Basis Sets for Transition Metal Atoms. *The journal of physical chemistry. A* **2005**, *109*, 6575–6579. <https://doi.org/10.1021/jp0581126>.
- (84) Dunn, T. M. Spin-Orbit Coupling in the First and Second Transition Series. *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57* (0), 1441–1444. <https://doi.org/10.1039/TF9615701441>.
- (85) Mirica, L. M.; Stack, T. D. P. A Tris( $\mu$ -Hydroxy)Tricopper(II) Complex as a Model of the Native Intermediate in Laccase and Its Relationship to a Binuclear Analogue. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (7), 2131–2133. <https://doi.org/10.1021/ic048182b>.
- (86) Yoon, J.; Mirica, L. M.; Stack, T. D. P.; Solomon, E. I. Variable-Temperature, Variable-Field Magnetic Circular Dichroism Studies of Tris-Hydroxy- and M3-Oxo-Bridged Trinuclear Cu(II) Complexes: Evaluation of Proposed Structures of the Native Intermediate of the Multicopper Oxidases. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (39), 13680–13693. <https://doi.org/10.1021/ja0525152>.
- (87) Ferrer, S.; Lloret, F.; Pardo, E.; Clemente-Juan, J. M.; Liu-González, M.; García-Granda, S. Antisymmetric Exchange in Triangular Tricopper(II) Complexes: Correlation among Structural, Magnetic, and Electron Paramagnetic Resonance Parameters. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (2), 985–1001. <https://doi.org/10.1021/ic2020034>.
- (88) Boča, R.; Herchel, R. Antisymmetric Exchange in Polynuclear Metal Complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254* (23), 2973–3025. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.06.012>.
- (89) Seki, S.; Kurumaji, T.; Ishiwata, S.; Matsui, H.; Murakawa, H.; Tokunaga, Y.; Kaneko, Y.; Hasegawa, T.; Tokura, Y. Cupric Chloride  $\{CuCl\}_2$  as an  $S=\frac{1}{2}$  Chain Multiferroic. *Phys. Rev. B* **2010**, *82* (6), 064424. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.064424>.
- (90) Suaud, N.; Gaita-Ariño, A.; Clemente-Juan, J. M.; Sánchez-Marín, J.; Coronado, E. Electron Delocalization in Mixed-Valence Keggin Polyoxometalates. Ab Initio Calculation of the Local

- 
- Effective Transfer Integrals and Its Consequences on the Spin Coupling. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (50), 15134–15140. <https://doi.org/10.1021/ja027806e>.
- (91) Suaud, N.; Lepetit, M.-B. Ab Initio. *Phys. Rev. B* **2000**, *62* (1), 402–409.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.402>.
- (92) Evjen, H. M. On the Stability of Certain Heteropolar Crystals. *Phys. Rev.* **1932**, *39* (4), 675–687.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.39.675>.
- (93) Gonze, X.; Amadon, B.; Anglade, P.-M.; Beuken, J.-M.; Bottin, F.; Boulanger, P.; Bruneval, F.; Caliste, D.; Caracas, R.; Côté, M.; Deutsch, T.; Genovese, L.; Ghosez, Ph.; Giantomassi, M.; Goedecker, S.; Hamann, D. R.; Hermet, P.; Jollet, F.; Jomard, G.; Leroux, S.; Mancini, M.; Mazevet, S.; Oliveira, M. J. T.; Onida, G.; Pouillon, Y.; Rangel, T.; Rignanese, G.-M.; Sangalli, D.; Shaltaf, R.; Torrent, M.; Verstraete, M. J.; Zerah, G.; Zwanziger, J. W. ABINIT: First-Principles Approach to Material and Nanosystem Properties. *Computer Physics Communications* **2009**, *180* (12), 2582–2615. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2009.07.007>.
- (94) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1994**, *50* (24), 17953–17979.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.

## ***Annexes***

**Annexe 1 : Informations supplémentaires pour l'article 1**

**Supporting Information**

**Ising-Type Magnetic Anisotropy and Slow Relaxation of the Magnetization in Four-Coordinate Amido-Pyridine Fe<sup>II</sup> Complexes**

C. Gunnar Werncke,<sup>†‡</sup> Mohammed-Amine Bouammali,<sup>#</sup> Julie Baumard,<sup>#</sup> Nicolas Suaud,<sup>#</sup> Cyril Martins,<sup>#</sup> Nathalie Guihéra,<sup>#</sup> Laure Vendier,<sup>†‡</sup> Jianxia Zheng,<sup>§</sup> Jean-Baptiste Sortais,<sup>§</sup> Christophe Darcel,<sup>§</sup> Sylviane Sabo-Etienne,<sup>†‡</sup> Jean-Pascal Sutter,<sup>†‡</sup> Sébastien Bontemps,<sup>\*†‡</sup> Céline Pichon<sup>\*†‡</sup>

e-mail : [celine.pichon@lcc-toulouse.fr](mailto:celine.pichon@lcc-toulouse.fr), [nathalie.guihery@irsamc.ups-tlse.fr](mailto:nathalie.guihery@irsamc.ups-tlse.fr), [sebastien.bontemps@lcc-toulouse.fr](mailto:sebastien.bontemps@lcc-toulouse.fr)

<sup>†</sup> CNRS, LCC, 205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse, France.

<sup>‡</sup> Université de Toulouse, UPS, INPT, LCC, F-31007 Toulouse, France.

<sup>#</sup> LCPQ, Université de Toulouse III, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse, France.

<sup>§</sup> Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS - Université de Rennes 1, Team Organometallics: Materials and Catalysis, Centre for Catalysis and Green Chemistry, Campus de Beaulieu, 263 av. du Général Leclerc, F-35042 Rennes Cedex, France.

**Table of Contents**

**Table SI1.** Results of Continuous Shape Measures calculation using SHAPE of **1-3**.

**Figure SI1.** Symmetry map of **1-3** compared with some tetracoordinated Fe<sup>II</sup> complexes given Table SI1 and presenting similar geometrical distortions.

**Table SI2.** Full crystallographic data and structure refinement for compounds **1-3**.

**Table SI3.** Representative matrix of the *D* tensor for an *S* = 2 spin state.

**Figures SI2-SI10.** <sup>1</sup>H NMR, ATR IR spectra and cyclic voltammogram for compounds **1-3**.

**Figures SI11-SI13.** Solid-state structure for compounds **1-3**.

**Figure SI14.** Field dependence of the magnetization (*M*) measured between 0 and 5 T at temperatures ranging between 2 and 10 K with the best fits for compounds **2** and **3**.

**Figure SI15.**  $M$  vs.  $H/T$  plots measured between 0 and 5 T at temperatures ranging between 2 and 8 K for compounds **1-3**.

**Figure SI16.** Temperature dependence of the out-of-phase ac signals ( $\chi_M''$ ) recorded at different dc fields with a 3 Oe ac field oscillating at 1000 Hz for compounds **1-3**.

**Figure SI17.** Temperature dependence of the out-of-phase ac signals ( $\chi_M''$ ) recorded at different dc fields with a 3 Oe ac field oscillating at 1000 Hz for compounds **1-3**.

**Figure SI18.** Frequency dependence of the in-phase ( $\chi_M'$ ) of **1** as a function of the temperature under an applied dc field of 2000 Oe.

**Figure SI19.** Frequency dependence of the in-phase ( $\chi_M'$ ) and out-of-phase ac magnetic susceptibility ( $\chi_M''$ ) of **2** as a function of the temperature under an applied dc field of 2000 Oe.

**Figure SI20.** Cole-Cole plots of **1** between 2 and 3.5 K.

**Figure SI21.** Fit of the  $\tau^1$  vs.  $T$  plot of **1** considering Raman and Orbach relaxation mechanisms.

**Table SI4.** Relaxation time ( $\tau$ ) and distribution ( $\alpha$ ) at given temperature from least-squares fitting of Cole-Cole ( $\chi_M'' = f(\chi_M')$ ) plots to the generalized Debye model for compound **1**.

**Table SI5.** Comparisons of the  $D$  and  $E$  values for complex **1** obtained using different basis sets.

**Table SI6.** Comparison of the  $D$  and  $E$  values considering different states at the SI-SO level.

**Figure SI22.**  $d_{xy}$  (left) and  $d_x^{2-y^2}$  (right) MO of complex **2**.

**Figure SI23.** Low energy spectrum of the three complexes at the NEVPT2 level.

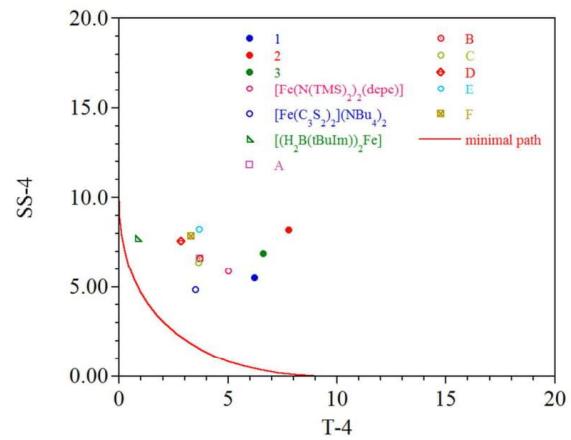
**Figure SI24.** Evolution of  $D$  versus the N-Fe-N angle  $\delta$ , the distance Fe-N and the torsion angle  $\theta$ .

**Table S11.** Results of Continuous Shape Measures calculation using SHAPE<sup>1</sup> of **1-3**. As a matter of comparison, calculations were also performed for related four-coordinated Fe<sup>II</sup> complexes reported in the literature. The values indicated in this table are a measure of the distortion of the complex to a given geometry. For example, a compound with a perfectly symmetrical T<sub>d</sub> geometry would have a value of 0 in the T-4 column.

Geometry <sup>a</sup>	SP-4	T-4	SS-4	vTBPY-4	Reference
[Fe(CF <sub>3</sub> -ONO)Cl] (major part 74.2 %)	0.521	31.572	16.825	32.616	<sup>2</sup>
[Fe(CF <sub>3</sub> -ONO)Cl] (minor part 25.8 %)	0.890	27.828	13.932	28.719	<sup>2</sup>
[Fe(N <sub>2</sub> mes) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> )	24.463	6.206	5.514	7.495	this work
[Fe(N <sub>2</sub> Dipp) <sub>2</sub> ] ( <b>2</b> )	18.822	7.778	8.222	8.343	this work
[Fe(HN <sub>3</sub> Dipp) <sub>2</sub> ]·C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> ( <b>3</b> )	20.229	6.598	6.892	7.48	this work
[Fe(N(TMS) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (depe)]	17.296	4.996	5.888	6.566	<sup>3</sup>
[Fe(C <sub>3</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·(NBu <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	18.821	3.513	4.827	6.188	<sup>4</sup>
[(H <sub>2</sub> B('Bulm)) <sub>2</sub> Fe]	27.926	0.858	7.733	4.264	<sup>5</sup>
[Fe(Bc' <sup>tBu</sup> ) <sub>2</sub> ]	28.698-29.679	0.787-1.006	7.058-7.805	3.317-3.521	<sup>6</sup>
K[(tpa <sup>Mes</sup> )Fe]-THF	34.580	5.756	7.583	0.409	<sup>7</sup>
Na[(tpa <sup>t-Bu</sup> )Fe]-THF	36.093	5.884	8.853	0.359	<sup>6</sup>
K[(tpa <sup>Ph</sup> )Fe]-3 DME	35.045	5.396	8.153	0.299	<sup>6</sup>
K[(tpa <sup>DPF</sup> )Fe]-3 DME	34.62	5.999	7.796	0.459	<sup>6</sup>
[PhB(MesIm) <sub>3</sub> Fe-N=PPh <sub>3</sub> ]	32.618	3.023	5.81	3.305	<sup>8</sup>
(A)					
[PhB(MesIm) <sub>3</sub> Fe-N=PMe <sub>2</sub> Ph] (B)	32.501	3.7	6.605	4.397	<sup>9</sup>
[PhB(MesIm) <sub>3</sub> Fe-N=PMePh <sub>2</sub> ] (C)	32.284	3.631	6.385	4.245	<sup>8</sup>
[PhB(MesIm) <sub>3</sub> Fe-N=PMePh <sub>2</sub> ] (D)	33.713	2.846	7.585	4.042	<sup>8</sup>
[PhB(MesIm) <sub>3</sub> Fe-N=PMe <sub>3</sub> ] (E)	34.671	3.662	8.231	4.681	<sup>8</sup>
[PhB(MesIm) <sub>3</sub> Fe-N=P <sup>n</sup> Pr <sub>3</sub> ] (F)	33.778-34.768	3.305-3.446	7.87-8.121	4.368-4.558	<sup>8</sup>

<sup>a</sup> Bc'<sup>tBu</sup> = bis(3-*tert*-butylimidazol-2-ylidene)borate; [H<sub>2</sub>B(tBuIm)]<sup>+</sup> = 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium; [CF<sub>3</sub>-ONO]H<sub>3</sub> = 2,2'-(azanediylbis(2,1-phenylene))bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol); depe = 1,2-bis(diethylphosphino)ethane; N2mes = 2-[(mesitylamino)methyl]pyridine; N2Dipp = 2-[(diisopropylphenylamino)methyl]pyridine; N3Dipp = 2,6-bis[(mesitylamino)methyl]pyridine; MesIm = mesitylimidazole; tpa<sup>DPF</sup> = tris(5,2,6-difluorophenyl-pyrrol-2-yl)methylamine; tpa<sup>Mes</sup> = tris(5-mesityl-pyrrol-2-yl)methylamine; tpa<sup>Ph</sup> = tris(5-phenyl-pyrrol-2-yl)methylamine; tpa<sup>t-Bu</sup> = tris(5-*tert*-butyl-pyrrol-2-yl)methylamine; TMS = SiMe<sub>3</sub>.

**Figure S11.** Symmetry map of **1-3** compared with some tetracoordinated Fe<sup>II</sup> complexes given Table SI1 and presenting similar geometrical distortions. Complexes A–F are defined in Table SI1.



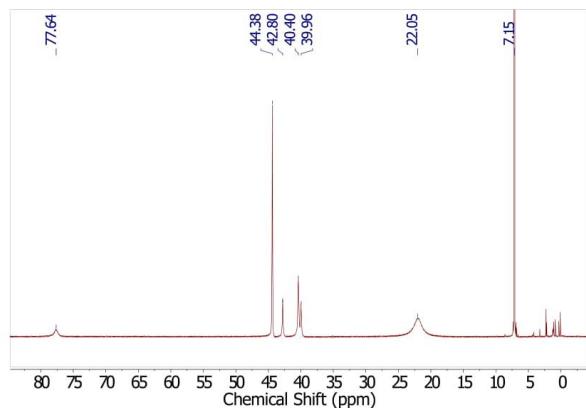
**Table S12.** Crystallographic data and structure refinement of **1-3**.

Compound	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Formula	C <sub>30</sub> H <sub>34</sub> FeN <sub>4</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>36</sub> FeN <sub>4</sub>	C <sub>67</sub> H <sub>96</sub> FeN <sub>6</sub>
M / g.mol <sup>-1</sup>	506.46	590.62	1041.35
T / K	180(2)	100(2)	100(2)
Space group	C2/c	P2 <sub>1</sub>	P-1
Z	4	4	2
a / Å	15.4342(5)	9.5481(3)	15.6210(5)
b / Å	8.3442(2)	16.8873(4)	15.8880(7)
c / Å	20.5049(7)	11.0965(3)	16.1290(6)
α /°	90	90	117.427(4)
β /°	90.2130(10)	114.0670(10)	91.352(3)
γ /°	90	90	116.232(4)
V / Å <sup>3</sup>	2640.73(14)	1633.68(8)	3054.6(2)
d <sub>calc</sub> / g.cm <sup>-3</sup>	1.274	0.999	1.132
R <sub>int</sub>	0.0232	0.016	0.0443
R <sub>1</sub> <sup>a</sup> / wR <sub>2</sub> <sup>b</sup> (I >	0.0361/0.0908	0.0196/0.0513	0.0434/0.1063
2σ(I))			
R <sub>1</sub> <sup>a</sup> / wR <sub>2</sub> <sup>b</sup> (all data)	0.0499/0.0973	0.0201/0.0515	0.0516/0.1116
GOF on F <sup>2</sup> <sup>c</sup>	1.058	1.063	1.036

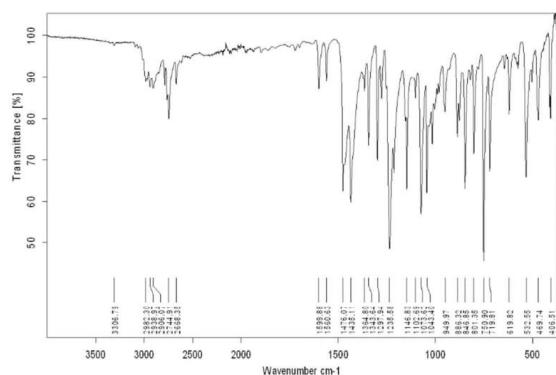
<sup>a</sup>R<sub>1</sub> = Σ||F<sub>o</sub>| - |F<sub>c</sub>||/Σ|F<sub>o</sub>|, <sup>b</sup>wR<sub>2</sub> = [Σw(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>/Σw(F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]<sup>1/2</sup>, w = 1/[σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + (aP)<sup>2</sup> + bP] and P = (F<sub>o</sub><sup>2</sup> + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>)/3 and <sup>c</sup> GOF = [Σw(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>/(n-p)]<sup>1/2</sup>, where n is the number of reflections and p is the number of parameters.

**Table S13.** Representative matrix of the  $D$  tensor for an  $S = 2$  spin state.

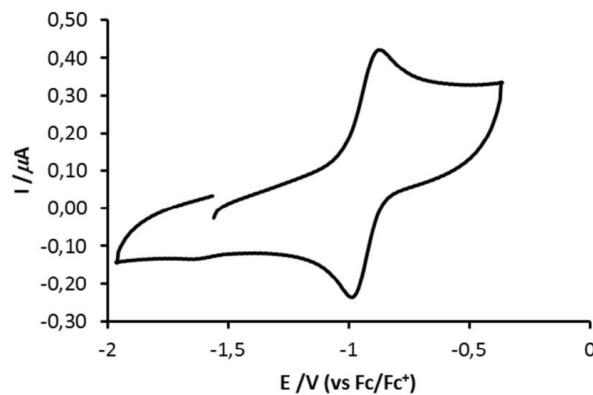
	$ 2, -2\rangle$	$ 2, -1\rangle$	$ 2, 0\rangle$	$ 2, +1\rangle$	$ 2, +2\rangle$
$ 2, -2\rangle$	$D_{xx} + D_{yy} + 4D_{zz}$	$-3(D_{xz} + iD_{yz})$	$\frac{\sqrt{6}}{2}(D_{xx} - D_{yy} + 2iD_{xy})$	0	0
$ 2, -1\rangle$	$-3(D_{xz} - iD_{yz})$	$\frac{5}{2}(D_{xx} + D_{yy} + D_{zz})$	$-\frac{\sqrt{6}}{2}(D_{xz} + iD_{yz})$	$\frac{3}{2}(D_{xx} - D_{yy} + 2iD_{xy})$	0
$ 2, 0\rangle$	$\frac{\sqrt{6}}{2}(D_{xx} - D_{yy} - 2iD_{xy})$	$-\frac{\sqrt{6}}{2}(D_{xz} - iD_{yz})$	$3(D_{xx} + D_{yy})$	$\frac{\sqrt{6}}{2}(D_{xz} + iD_{yz})$	$\frac{\sqrt{6}}{2}(D_{xx} - D_{yy} + 2iD_{xy})$
$ 2, +1\rangle$	0	$\frac{3}{2}(D_{xx} - D_{yy} - 2iD_{xy})$	$\frac{\sqrt{6}}{2}(D_{xz} - iD_{yz})$	$\frac{5}{2}(D_{xx} + D_{yy} + D_{zz})$	$3(D_{xz} + iD_{yz})$
$ 2, +2\rangle$	0	0	$\frac{\sqrt{6}}{2}(D_{xx} - D_{yy} - 2iD_{xy})$	$3(D_{xz} - iD_{yz})$	$D_{xx} + D_{yy} + 4D_{zz}$



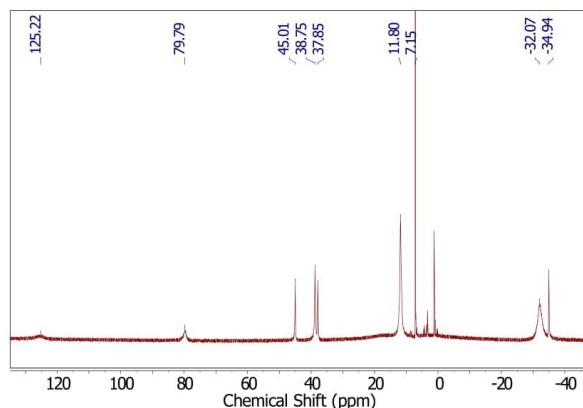
**Figure SI2.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of **1** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz, 298 K).



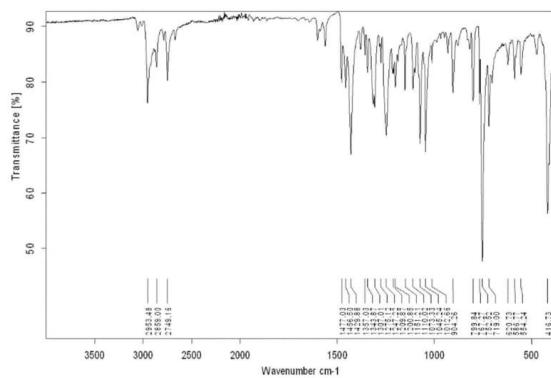
**Figure SI3.** ATR IR spectrum of **1**.



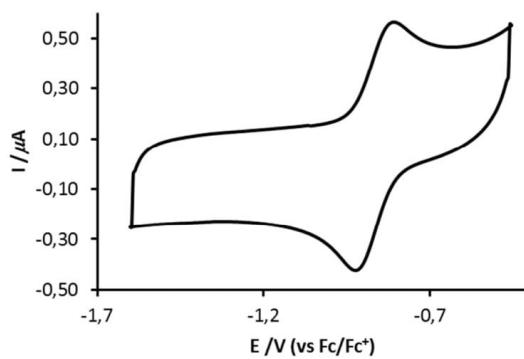
**Figure SI4.** Cyclic voltammogram of a 1 mM solution of **1** in THF giving  $E_{1/2} = -0.94 \text{ V}$  vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  (200 mV/s, 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>).



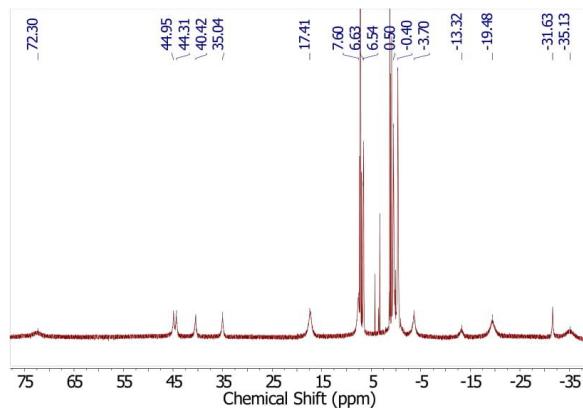
**Figure SI5.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of **2** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz, 298 K).



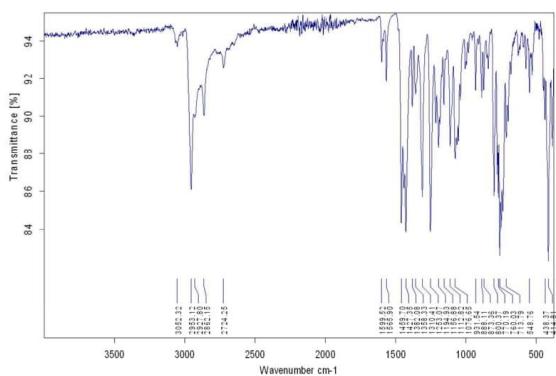
**Figure SI6.** ATR IR spectrum of **2**.



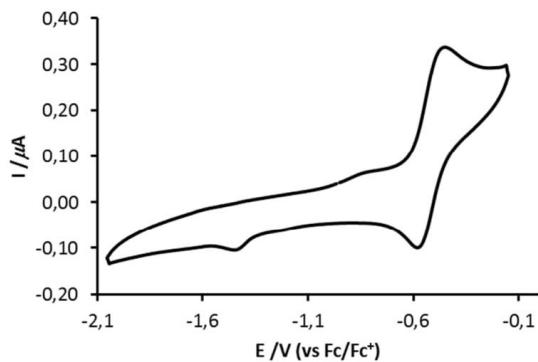
**Figure SI7.** Cyclic voltammogram of a 1 mM solution of **2** in THF giving  $E_{1/2} = -0.87$  V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  (200 mV/s, 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>).



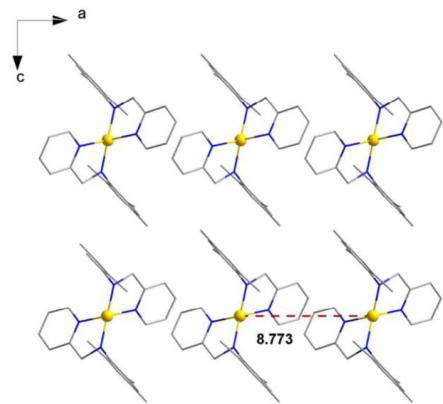
**Figure SI8.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of **3** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz, 298 K).



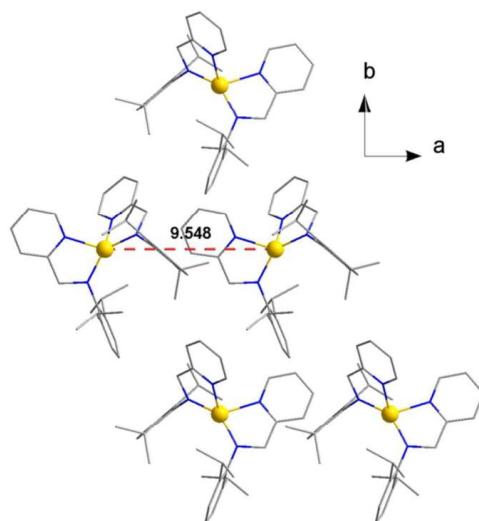
**Figure SI9.** ATR IR spectrum of **3**.



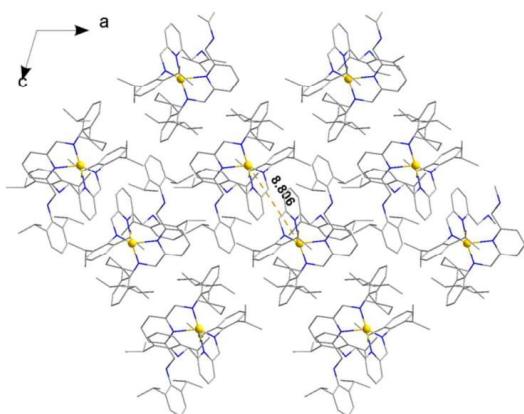
**Figure SI10.** Cyclic voltammogram of a 1 mM solution of **3** in THF giving  $E_{1/2} = -0.53$  V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> (100 mV/s, 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>). The small redox events at -1.6 V and -0.8 V belong to unknown impurities.



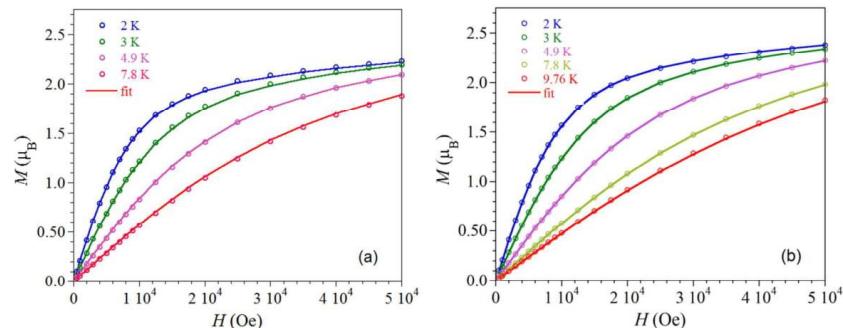
**Figure SII1.** View of the crystal packing of **1** in the solid state. All hydrogen atoms are omitted for clarity. The dashed red line materializes the shortest intermolecular metal-metal distance (indicated in Å). Color scheme: Fe = yellow, N = blue, C = grey.



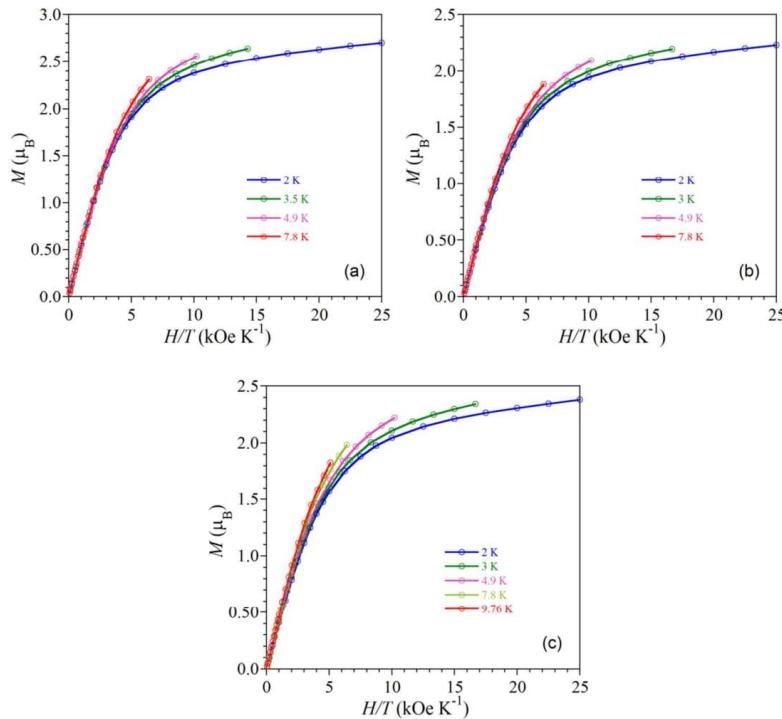
**Figure SII2.** View of the crystal packing of **2** in the solid state. All hydrogen atoms are omitted for clarity. The dashed red line materializes the shortest intermolecular metal-metal distance (indicated in Å). Color scheme: Fe = yellow, N = blue, C = grey.



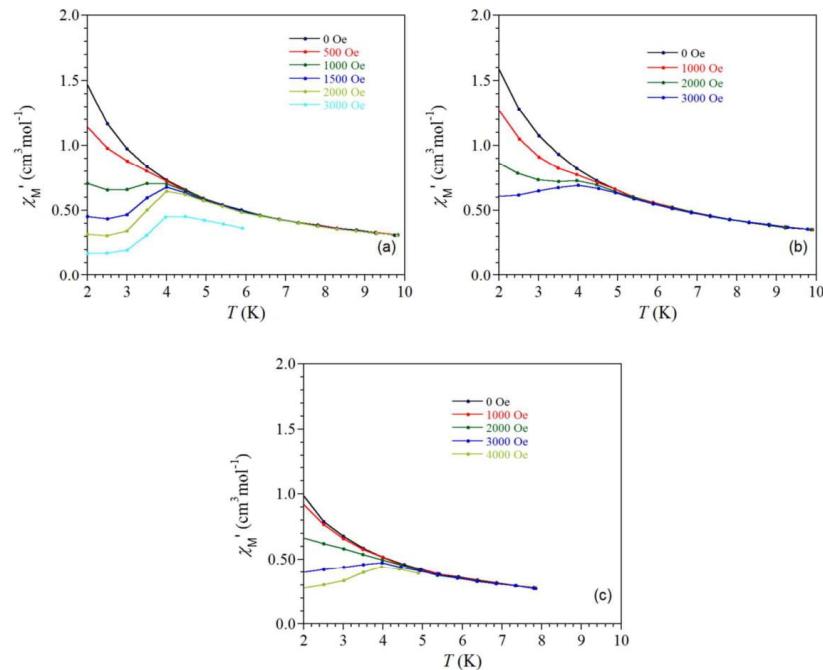
**Figure SII13.** View of the crystal packing of **3** in the solid state. All hydrogen atoms are omitted for clarity. The dashed red line materializes the shortest intermolecular metal-metal distance (indicated in Å). Color scheme: Fe = yellow, N = blue, C = grey.



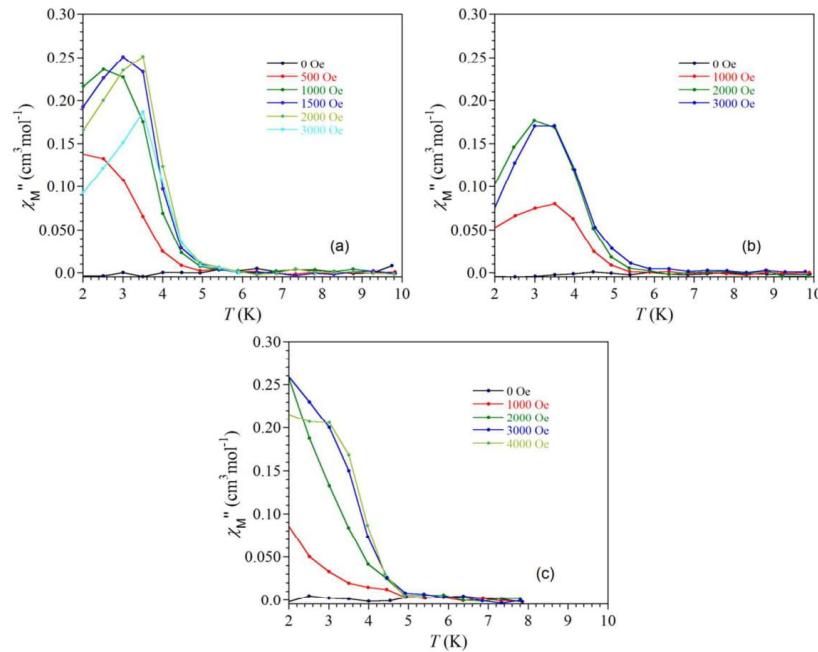
**Figure SI14.** Field dependence of the magnetization ( $M$ ) measured between 0 and 50000 Oe at temperatures ranging between 2 and 10 K for (a)  $[Fe(N_2Dipp)_2]$  (2) and (b)  $[Fe(HN_3Dipp)_2]$  (3) with the best fits obtained with the program PHI<sup>10</sup> in solid lines (see parameters in the text).



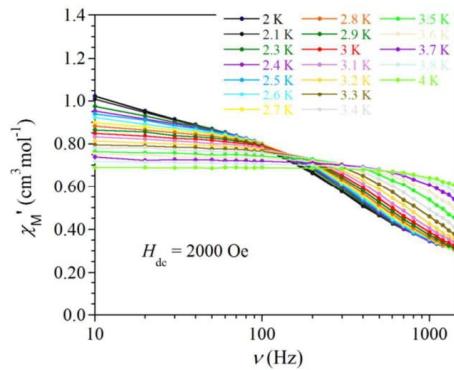
**Figure S115.**  $M$  vs.  $H/T$  plots measured between 0 and 50000 Oe at temperatures ranging between 2 and 8 K for (a)  $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{mes})_2]$  (**1**), (b)  $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{Dipp})_2]$  (**2**) and (c)  $[\text{Fe}(\text{HN}_3\text{Dipp})_2]\cdot\text{C}_5\text{H}_{12}$  (**3**). The solid lines are guides for the eyes.



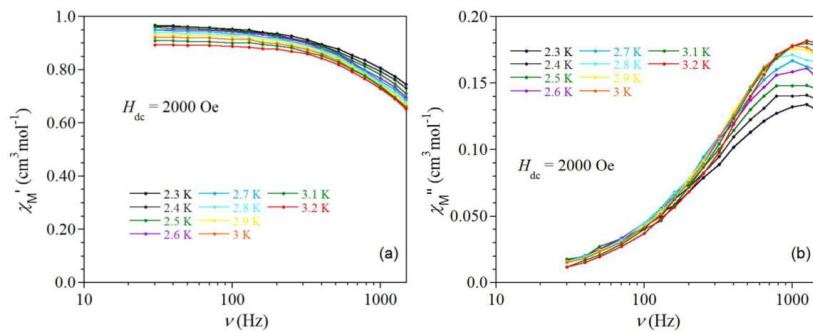
**Figure SII16.** Temperature dependence of the in-phase ( $\chi_M'$ ) ac signals recorded at different dc fields with a 3 Oe ac field oscillating at 1000 Hz for (a)  $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{mes})_2]$  (1), (b)  $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{Dipp})_2]$  (2) and (c)  $[\text{Fe}(\text{HN}_3\text{Dipp})_2] \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$  (3). The solid lines are guides for the eyes only.



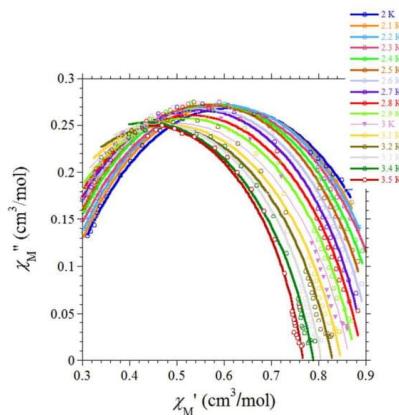
**Figure SII7.** Temperature dependence of the out-of-phase ( $\chi_M''$ ) ac signals recorded at different dc fields with a 3 Oe ac field oscillating at 1000 Hz for (a)  $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{mes})_2]$  (1), (b)  $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{Dipp})_2]$  (2) and (c)  $[\text{Fe}(\text{HN}_3\text{Dipp})_2]\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  (3). The solid lines are guides for the eyes only.



**Figure SI18.** Frequency dependence of the in-phase ( $\chi_M'$ ) of  $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{Mes})_2]$  (**1**) as a function of the temperature recorded between 2 and 4 K with a 3 Oe ac field oscillating between 1 and 1500 Hz and under an applied dc field of 2000 Oe (the solid lines are guides for the eyes).



**Figure SI19.** Frequency dependence of (a) the in-phase ( $\chi_M'$ ) and (b) out-of-phase ac magnetic susceptibility ( $\chi_M''$ ) of  $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{Dipp})_2]$  (**2**) as a function of the temperature recorded between 2 and 4 K with a 3 Oe ac field oscillating between 1 and 1500 Hz and under an applied dc field of 2000 Oe (the solid lines are guides for the eyes).

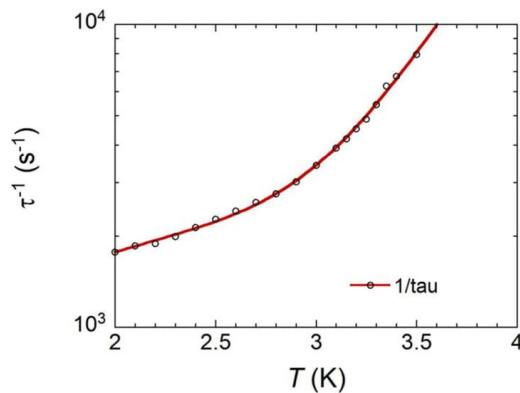


**Figure SI20.** Cole-Cole plots ( $\chi_M'' = f(\chi_M')$ ) of  $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{mes})_2]$  (**I**) between 2 and 3.5 K. The solid lines are the best fits for the parameters indicated Table SI3.

**Table S14.** Relaxation time ( $\tau$ ) and distribution ( $\alpha$ ) at given temperature from least-squares fitting of Cole-Cole ( $\chi_M'' = f(\chi_M')$ ) plots to the generalized Debye model (equation 1)<sup>11</sup> for compound [Fe(N2<sub>mes</sub>)<sub>2</sub>] (**1**).

T (K)	$\chi_T$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\chi_S$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\alpha$	R
2	0.97622	0.23691	0.19786	0.99643
2.1	0.96446	0.23277	0.18631	0.99611
2.2	0.97607	0.21729	0.21229	0.9843
2.3	0.94731	0.22114	0.17787	0.99708
2.4	0.9345	0.21328	0.17238	0.99721
2.5	0.92016	0.21101	0.16209	0.9985
2.6	0.90781	0.2048	0.16229	0.99761
2.7	0.89379	0.19765	0.16107	0.99811
2.8	0.8814	0.19067	0.16391	0.9973
2.9	0.8598	0.19585	0.13982	0.99946
3	0.84251	0.19454	0.12966	0.9995
3.1	0.82948	0.1791	0.14416	0.99819
3.2	0.81105	0.18072	0.12944	0.99942
3.3	0.79475	0.16999	0.13038	0.99894
3.4	0.77505	0.18505	0.1005	0.99946
3.5	0.76038	0.15473	0.11949	0.9979

$$\chi'' = (\chi_T - \chi_S) \tan\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + \sqrt{\left[\left(\frac{\chi_T - \chi_S}{2}\right)^2 \left\{ \tan^2\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) + 1 \right\} - \left(\chi' - \frac{\chi_S - \chi_T}{2}\right)^2\right]} \quad \text{equation 1}$$



**Figure SI21.**  $\tau'$  vs.  $T$  plot of **1** with the least-square fit of the data materialized by the solid line using equation 2 (see parameters in the text).

The data set was well fitted with  $A' = 946.3 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-n}$ ,  $n = 0.9$ ,  $\tau_0 = 4.4 \cdot 10^{-9} \text{ s}$  and  $U_{\text{eff}} = 26 \text{ cm}^{-1}$ ; where

$A'$  is coefficient,  $\tau_0$  is the pre-exponential factor,  $U_{\text{eff}}$  is the effective energy barrier and  $k_B$  is the

Boltzmann constant.

$$\tau'^{-1} = A'T^n + \tau_0^{-1} \exp\left(\frac{-U_{\text{eff}}}{k_B T}\right) \quad \text{equation 2}$$

**Table S15.** Comparisons of the  $D$  and  $E$  values for complex **1** obtained using basis sets 1 (Fe:6s5p3d2f, C,N:3s2p, H:1s) or 2 (Fe:6s5p3d2f1g, C,N:4s3p1d, H:2s). 5 quintet and 35 triplet states are considered at the SI-SO level. Experimentally,  $D = -12.32 \text{ cm}^{-1}$  and  $E = 0.01 \text{ cm}^{-1}$ .

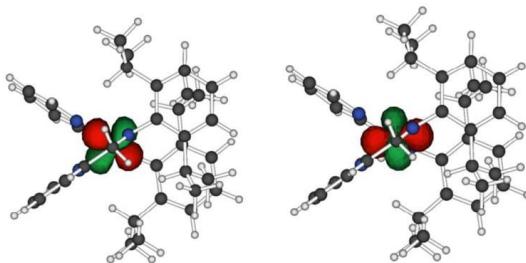
$\text{cm}^{-1}$	Basis 1		Basis 2	
	$D$	$E$	$D$	$E$
CAS(6/10)PT2	-10.7	0.02	-11.7	0.04

By comparing the values obtained with the two basis sets, we can expect to reach accurate values of  $D$  and  $E$  using basis 1 at a much lower computational cost than with basis 2.

**Table S16.** Comparison of the  $D$  and  $E$  values considering different states at the SI-SO level.

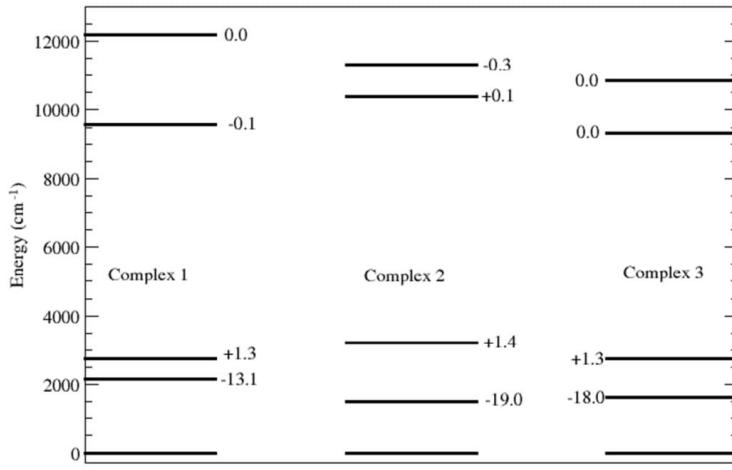
$\text{cm}^{-1}$		5Q		5Q and 35T	
		$D$	$E$	$D$	$E$
CAS(6/5)SCF	Complex 1	-13.8	0.28	-15.2	0.12
		-12.2	0.43	-13.7	0.09
CAS(6/5)SCF	Complex 2	-20.1	1.11	-21.2	1.12
		-18.3	1.13	-19.3	1.15
CAS(6/5)SCF	Complex 3	-19.1	0.78	-20.3	0.62
		-17.2	0.86	-18.2	0.66

We can see that the 35 lowest triplet states do not contribute considerably to the  $D$  value.

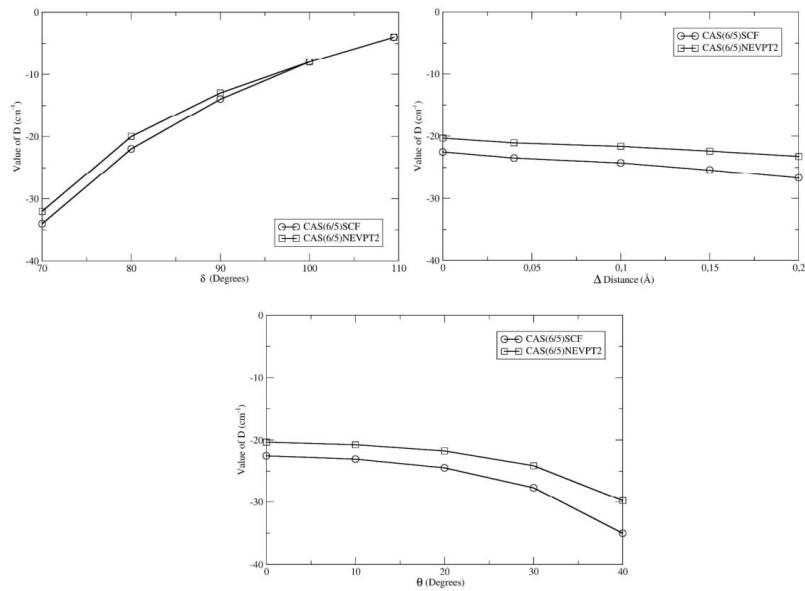


**Figure S122.**  $d_{xy}$  (left) and  $d_x^2 - y^2$  (right) MO of complex **2**.

The shape of the 2 MO clearly shows that when  $\theta$  increases from  $\sim 0^\circ$  (complex **2**) to  $\sim 20^\circ$  (complexes **1** and **3**) the  $d_{xy}$  is stabilized while  $d_x^2 - y^2$  is destabilized, resulting in a smaller energy gap between the ground state and the first excited states and then in an increase of the  $|D|$  value.



**Figure SI23.** Low energy spectrum of the three complexes at the NEVPT2 level for a CAS(6/5). The perturbative evaluation of the contribution (in cm<sup>-1</sup>) to  $D$  of each state is given beside the states.



**Figure SI24.** Evolution of  $D$  vs. (top left) the angle (N-Fe-N)  $\delta$ , (top right)  $d(\text{Fe-NCH}) = 2.0\text{\AA} + \Delta\text{Distance}$  and  $d(\text{NC}') = 2.0\text{\AA} - \Delta\text{Distance}$  and (bottom) with  $\theta$ .

**References.**

- <sup>1</sup> M. C. Llunell, D.; Cirera, J.; Alemany, P.; Alvarez, S., *Shape program, version 2; Universitat de Barcelona: Barcelona, Spain* **2010**.
- <sup>2</sup> Pascualini, M. E.; Di Russo, N. V.; Thuijs, A. E.; Ozarowsky, A.; Stoian, S. A.; Abboud, K. A.; Christou, G.; Veige, A. S. A high-spin square-planar Fe(II) complex stabilized by a trianionic pincer-type ligand and conclusive evidence for retention of geometry and spin state in solution. *Chemical Sciences* **2015**, *6*, 608-612.
- <sup>3</sup> Lin, P.-H.; Smythe, N. C.; Gorelsky, S. I.; Maguire, S.; Henson, N. J.; Korobkov, I.; Scott, B. L.; Gordon, J. C.; Baker, R. T.; Murugesu M., Importance of Out-of-State Spin–Orbit Coupling for Slow Magnetic Relaxation in Mononuclear FeII Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 15806-15809.
- <sup>4</sup> Zdrozny, J. M.; Greer, S. M.; Hill, S.; Freedman, D. E. A flexible iron(ii) complex in which zero-field splitting is resistant to structural variation. *Chemical Science* **2016**, *7*, 416-423.
- <sup>5</sup> Lee, W.-T.; Jeon, I.-R.; Xu, S.; Dickie, D. A.; Smith, J. M. Low-Coordinate Iron(II) Complexes of a Bulky Bis(carbene)borate Ligand. *Organometallics* **2014**, *33*, 5654-5659.
- <sup>6</sup> Liu, Y.-Z.; Wang, J.; Zhao, Y.; Chen, L.; Chen, X.-T.; Xue, Z.-L. Four-coordinate Co(ii) and Fe(ii) complexes with bis(N-heterocyclic carbene)borate and their magnetic properties. *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 908-911.
- <sup>7</sup> Freedman, D. E.; Harman, W. H.; Harris, T. D.; Long, G. J.; Chang, C. J.; Long, J. R. Slow Magnetic Relaxation in a High-Spin Iron(II) Complex. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 1224-1225.
- <sup>8</sup> Scepaniak, J. J.; Harris, T. D.; Vogel, C. S.; Sutter, J.; Meyer, K.; Smith, J. M. Spin Crossover in a Four-Coordinate Iron(II) Complex. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 3824-3827.
- <sup>9</sup> Lin, H.-J.; Siretanu, D.; Dickie, D. A.; Subedi, D.; Scepaniak, J. J.; Mitcov, D.; Clérac, R.; Smith, J. M. Steric and Electronic Control of the Spin State in Three-Fold Symmetric, Four-Coordinate Iron(II) Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 13326-13332.
- <sup>10</sup> Chilton, N. F.; Anderson, R. P.; Turner, L. D.; Soncini, A.; Murray, K. S. PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear d- and f-block complexes. *Journal of Computational Chemistry* **2013**, *34*, 1164-1175.
- <sup>11</sup> Cole, K. S.; Cole, R. H. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *Journal of Chemical Physics* **1941**, *9*, 341-351.

**Annexe 2: Informations supplémentaires pour l'article 3 concernant le premier ordre**

## Extraction of Giant Dzyaloshinskii Moriya Interaction from *ab initio* Calculations: First-order Spin- Orbit Coupling Model and Methodological Study

Authors: Mohammed Bouammali,<sup>1</sup> Nicolas Suaud,<sup>1</sup> Rémi Maurice<sup>2</sup> and Nathalie Guihéry<sup>1,\*</sup>

Affiliations:

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, UMR5626, University of Toulouse 3, Paul Sabatier, 18 route de Narbonne, 31062 Toulouse, France

<sup>2</sup> SUBATECH, UMR CNRS 6457, IN2P3/IMT Atlantique/Université de Nantes, 4 rue A. Kastler, 44307 Nantes Cedex 3, France

\*nathalie.guihery@irsamc.ups-tlse.fr

**Abstract:** The Dzyaloshinskii Moriya Interaction (DMI) is expected to be at the origin of interesting magnetic properties, such as multiferroicity, skyrmionic states and exotic spin orders. Despite this, its theoretical determination is far from being established, neither from the point of view of *ab initio* methodologies, nor from that of the extraction technique to be used. As it has been recently demonstrated, a very efficient way to increase its amplitude is to approach the first order spin-orbit coupling (SOC) regime without reaching it. Indeed, when the first order SOC applies, the anisotropic spin Hamiltonian as well as the DM operator become inappropriate. Nevertheless, in order to approach this regime and identify its limitations, it is necessary to understand its underlying physics. To this end, we have developed a model describing the first-order SOC regime and used *ab initio* calculations to conduct a thorough methodological study of the DMI and to develop a reliable extraction method applicable to any SOC regime.

*Procedures of extraction: Effective and Intermediate Hamiltonian theories*

The effective Hamiltonian theory<sup>26</sup> is a method of choice for both the determination of appropriate model Hamiltonians and the attribution of values to their various effective interactions. Nevertheless, in the present study we are looking for geometrical structures close to those in which first-order SOC

prevails. As a consequence, the low energy spectrum is not limited to  $S'_1$  and  $T'^0_1$ . If one wants to restrict to these two states, the projections of the *ab initio* wave function onto the model space may become quite low and the effective Hamiltonian theory unreliable. In order to show that in the considered case, the effective Hamiltonian theory is still valid, we have developed another method of extraction based on both the intermediate Hamiltonian theory and a multistate dressing of the model matrix. This last method was first proposed in the context of a multireference coupled cluster theory<sup>29,30</sup> and has been adapted here for the extraction of effective interactions. In order to explain the advantages of the intermediate Hamiltonian theory over the effective Hamiltonian one, we will recall both methods here and detail both procedures of extractions in the simple case of the extraction of  $d_z$ .

The effective Hamiltonian theory consists in defining an effective Hamiltonian  $\hat{H}^{eff}$ , working on a small model space  $S_0 = \{I, J, K, \dots\}$  of dimension  $N_0$ . Here the model space is restricted to the two functions  $S_1$  and  $T^0_1$ , if one works in the Ms=0 subspace. The effective Hamiltonian theory aims at determining a  $\hat{H}^{eff}$  that reproduces the energies and wave functions projected onto the model space of a small number of states called the target states  $\Psi_m$ , the number of which must also be equal to  $N_0$ . Here the target space is constituted of the two lowest states that have the largest projection onto the electronic  $S_1$  and  $T^0_1$  functions. At the dynamically correlated level of calculation, these functions writes:

$$\Psi_m = C_I^m |I\rangle + \sum_{i \in S, i \neq S_1, i \neq T_1} c_\alpha^m |\alpha\rangle \quad (8)$$

where  $|\alpha\rangle$  are the other functions (or determinants) of the CI space  $S = \{S_1, T_1, \alpha, \beta, \gamma, \dots\}$ . Defining  $\hat{P}_{S_0}$  as the projector onto the model space  $S_0$ :

$$\hat{P}_{S_0} = \sum_{I \in S_0} |I\rangle\langle I| \quad (9)$$

The projections of the SO-SI states write:

$$\tilde{\Psi}_m^{eff} = \hat{P}_{S_0} \Psi_m \quad (10)$$

The method defines  $\hat{H}^{eff}$  such that i) the eigenenergies  $E_m$  of  $\hat{H}^{eff}$  are those of the Breit-Pauli Hamiltonian  $\hat{H}^{SO}$  used in the SO-SI method, ii) its eigenfunctions are the projected wave functions  $\tilde{\Psi}_m^{eff}$  onto the model space of the wave functions  $\Psi_m$  of the SO-SI. In the des Cloizeaux formalism,<sup>27</sup> these projections are orthonormalized, which ensures the hermiticity of the effective Hamiltonian. The requirements of this theory summarizes mathematically as:

$$\hat{H}^{eff} \tilde{\Psi}_m^{eff} = E_m \tilde{\Psi}_m^{eff} \quad (11)$$

Using the spectral decomposition of the effective Hamiltonian, one gets the following elements  $\langle I | \hat{H}^{eff} | J \rangle$  of the matrix representative of  $\hat{H}^{eff}$ :

$$\langle I | \hat{H}^{eff} | J \rangle = \langle I | \sum_m E_m |\tilde{\Psi}_m^{eff}\rangle \langle \tilde{\Psi}_m^{eff} | J \rangle \quad (12)$$

The procedure of extraction consists in assimilating the model Hamiltonian to the effective one and the interaction values are extracted by equalizing the elements of the two matrices (the analytical model matrix and the effective numerical one). The quality of the model space can be appreciated from the norm of the projection  $|\tilde{\Psi}_m^{eff}|^2$ , which is a safeguard. Another strength of the method is that the operators to be introduced in the model Hamiltonian are fixed by the consistency between the numerical and analytical matrices. Several works have shown the relevance and power of this procedure of extraction and has even sometimes led to the questioning of some usual models and the proposal of more appropriate ones.<sup>31-33</sup> As shown for instance in the case of magnetic couplings, the interactions of the effective Hamiltonians are different from those of the exact Hamiltonian as they incorporate subtler mechanisms such as the Anderson and generalized Anderson mechanisms. Nevertheless, the coefficients of the determinants (or functions)  $|I\rangle$  in the projected wave functions  $\tilde{\Psi}_m^{eff}$  are increased in the normalization process. When the magnitude of the projections is large (which is crucial to ensure the validity of the extracted model) the error made is usually negligible. However, this may not be the case when the projections become low.

The intermediate Hamiltonian theory distinguishes three subspaces: i) the main model space  $S_0$  that is constituted of the functions  $I, J, \dots$  on which the space of the model Hamiltonian is defined (here the  $S_1$  and  $T_1^0$  functions, *i.e.* the main model space of the intermediate Hamiltonian theory is identical to the model space of the effective Hamiltonian theory), ii) the intermediate space  $S_I$  which contains  $S_0$  plus all functions  $i, j, k, \dots$  involved in a complete space (here the SO-CAS(6,4) space, *i.e.* four triplets and four singlets) and the complementary space  $Q$  that contains all other functions  $\alpha, \beta, \dots$ . It is important to note that the  $S_I$  space must be a complete space in order to insure that the spin-orbit operator is complete, any truncation of the space would lead to a truncate and unbalanced application of the SOC. One may note that ionic functions (Cu(I)-Cu(III)) may or not be included since as they do not contribute to SOC, their neglect has no incidence. The full CI space satisfies  $S=S_I+Q$ . For symmetry reasons  $S_2$  and  $T_3^0$  do not interact with the other singlet and triplet Ms=0 functions. Hence, in the case exemplified here the intermediate space also contains  $S_3, S_4, T_2^0$  and  $T_4^0$  which are respectively the two singlet and triplet Ms=0 components that strongly interact through SOC with the main model space functions  $S_1$  and  $T_1^0$ .

The SO-CI functions at the correlated level should be rewritten as:

$$\Psi_m = \sum_{I \in S_0} C_I^m |I\rangle + \sum_{i \in S_I, i \notin S_0} c_i^m |i\rangle + \sum_{\alpha \in Q} c_{\alpha}^m |\alpha\rangle. \quad (13)$$

As we need a complete set of functions (except ionic components) to get a complete spin-orbit operator, all CI states are projected onto the  $S_I$  space and orthonormalized. The projector onto the SI space is:

$$\hat{P}_{S_I} = \sum_{I \in S_0} |I\rangle\langle I| + \sum_{i \in S_I, i \notin S_0} |i\rangle\langle i| \quad (14)$$

and the projections onto the intermediate space are:

$$\tilde{\Psi}_m^{int} = \hat{P}_{S_I} \Psi_m. \quad (15)$$

This first step consists in using the effective Hamiltonian theory in order to extract the effective SO matrix working in the basis of the SI but which account for the  $\exists$  determinants (or functions). The projected states now write:

$$\tilde{\Psi}_m^{int} = \sum_{I \in S_0} C_I^m |I\rangle + \sum_{i \in S_I, i \notin S_0} C_i^s |i\rangle. \quad (16)$$

The MRCC dressing of the main model space matrix (here  $2 \times 2$ ) insures the exact satisfaction of the eigenvalues equations:

$$(H_{II} - E^m)C_I^m + \sum_{J \neq I} H_{IJ}C_J^m + \sum_{i \in S_I} H_{li}c_i^m = 0 \quad (17)$$

where the coefficients of the SO-SI are given by:

$$c_i^m = \sum_I d_i^I C_I^m. \quad (18)$$

The amplitudes  $d_i^I$  are independent on the state (which insures the multistate character of the dressing) and are univoquely defined from the knowledge of the projected wave functions through the equation:

$$\mathbf{d} = \mathbf{c} \cdot \mathbf{C}^{-1}. \quad (19)$$

Finally, the dressing of the main model  $2 \times 2$  matrix is calculated from the  $\mathbf{d}$  amplitudes and the SO-CI matrix elements. The diagonal elements of the dressing write:

$$\Delta_{II} = \sum_i H_{li} d_i^I. \quad (20)$$

One should note that the dressing is not necessarily symmetric; hence to get a Hermitian matrix the off-diagonal elements are symmetrized using their mean value:

$$\Delta_{IJ} = \Delta_{JI} = \frac{\Delta_{IJ} + \Delta_{JI}}{2} = \frac{\sum_i (H_{li} d_i^J + H_{ji} d_i^I)}{2}. \quad (21)$$

The effective Hamiltonian matrix elements resulting from this method corrected through the MRCC dressing are finally obtained from the equation:

$$\langle I | \hat{H}^{int} | J \rangle = \langle I | \hat{H}^{SO} | J \rangle + \Delta_{IJ}. \quad (22)$$

The Hamiltonian model is extracted according to the same procedure as that used in the effective Hamiltonian theory, namely by assimilating the elements of the numerical matrix of the intermediate Hamiltonian to those of the model. This procedure allows us to extract effective interactions when the projections onto  $S_0$  are relatively small provided that the projections onto the  $S_i$  space are large enough. In the following the intermediate space will be the space of the uncoupled functions, *i.e.* the three lowest singlet and triplet uncoupled functions given in equation 4. Using the effective Hamiltonian theory allows us to extract all the interactions of the first-order SOC model spanned by this intermediate space from the *ab initio* results. Then, using equation 22, it is possible to extract the interactions between the lowest singlet and triplet uncoupled states, *i.e.* the model space of the intermediate Hamiltonian theory. As it will be shown numerically here after, this procedure of extraction provides the same DMI values as the effective Hamiltonian theory developed on the same model space. In the peculiar problem that we address here, there is no degree of freedom as the effective 2×2 matrix resulting from equations 12 and 22 are defined from the same energy difference and wave functions. As a consequence, both methods mathematically lead to the same results. Our approach of using both approaches has however two advantages:

- i) it makes it possible to rationalize the relevance of the effective Hamiltonians theory in cases where the projections on the model space are weak,
- ii) it makes it possible to understand the physical content of the two pseudo-spins on which the Hamiltonian model is defined.