

Analyse ab initio des couplages magnétiques dans les composés organiques à base d'aniline et aminonaphthalène

Maria Rosario Soriano^{1,2}, Isabel Lado-Touriño^{1*}, François Tsobnang¹

¹ Institut supérieur des matériaux du Mans, 44, avenue FA-Bartholdi, 72000 Le Mans, France;

² Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Dpto de Química Inorgánica Analítica y Química Física, Cdad Univ, Pabellón II, 1428 Capital Federal, Argentina

(Reçu le 18 juillet 1996; accepté le 13 janvier 1998)

Summary — Ab initio study of magnetic coupling in aniline- and aminonaphthalene-based materials. The aim of this ab initio study is the understanding of magnetic properties of aniline- and aminonaphthalensulfonic acid-based materials. Calculations show that the nature of magnetic coupling (ferro or antiferro) is very sensitive to the relative positions of the NH groups and to the number of aromatic cycles present in the system and that it decreases very rapidly as the distance between the radicals increases.

molecular magnetism / Density Functional Theory

Résumé — Par des calculs ab initio sur des modèles simples, suivant l'approximation DFT/LSDA telle que implémentée dans le programme DMol, nous avons étudié les couplages magnétiques entre les radicaux d'aniline et les radicaux d'aminonaphthalène. Les calculs montrent que le type de couplage entre les différents couples de radicaux dépend des positions relatives des groupements NH et diminue très rapidement avec la distance de séparation entre les radicaux.

magnétisme moléculaire / théorie de la fonctionnelle de la densité

Introduction

La synthèse des matériaux organiques magnétiques fait l'objet d'intenses efforts de recherche théoriques et expérimentaux depuis environ une vingtaine d'années [1-3]. D'un point de vue fondamental, atteindre un tel objectif constituait un challenge scientifique très stimulant dans la mesure où les matériaux magnétiques usuels sont des matériaux inorganiques tirant leurs caractéristiques magnétiques des interactions directes ou indirectes entre les électrons des sous-couches d ou f partiellement remplies [4], à la différence des matériaux organiques qui mettent en jeu des électrons s et p. Sur le plan technologique, étant donné leur légèreté, la possibilité de moduler les propriétés par des méthodes chimiques ou électrochimiques, et le faible coût de mise en œuvre, la synthèse des matériaux organiques magnétiques pourraient conduire à de nouvelles applications. En particulier, dans le domaine de la compatibilité électromagnétique dans lequel les aimantations élevées ne sont pas exigées, les matériaux organiques pourraient potentiellement entrer en compétition avec les alliages ou les oxydes de métaux de transition habituellement utilisés.

Des résultats récents [5-8] indiquent que le challenge scientifique a été pratiquement remporté dans le domaine des basses températures. Dans le domaine des

températures adaptées pour la réalisation des applications technologiques, la pertinence des nombreux résultats annoncés reste controversée [1, 2].

Cette note porte sur l'étude numérique des couplages magnétiques entre les radicaux d'aniline et les radicaux d'aminonaphthalène. Plus particulièrement, nous avons examiné l'influence des positions relatives des groupements NH sur le type de couplage magnétique entre les différents couples de radicaux considérés. De même, nous avons déterminé la variation du couplage magnétique en fonction de la distance de séparation des différents radicaux. Ce travail s'inscrit dans le cadre général des études théoriques et expérimentales que nous avons entreprises pour élucider et optimiser les propriétés magnétiques des composés à base d'aniline et d'acide aminonaphthalènesulfonique [2, 9] et partant, établir les fondements quantiques de la stratégie à l'origine de la synthèse de cette classe de matériaux.

Dans la suite, nous exposons les modèles considérés et la méthode de calcul utilisée, puis nous présenterons et discuterons les résultats obtenus.

Méthode de calculs et modèles

Cette étude a été effectuée avec le code DMol [10] version 3.00, suivant la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) [10-14] en utilisant l'approximation

* Correspondance et tirés à part

locale à spin polarisé LSDA [12, 13]. Cette approche permet de traiter des systèmes polarisés magnétiquement dans le cadre de l'approximation locale. Suivant DMol/LSDA, l'étude de la structure électronique d'une molécule se ramène à la résolution du système d'équations de Kohn-Sham :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}} [\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)] \right\} \psi_i^s = \varepsilon_i^s \psi_i^s(r)$$

Dans ce système d'équations, le terme $-\frac{1}{2} \nabla^2$ représente l'opérateur énergie cinétique des électrons, V_{eff} est un potentiel électronique effectif incluant le terme d'interaction électrostatique entre les particules chargées du système et un terme d'échange-corrélation qui décrit les interactions à N corps entre les électrons. Suivant la théorie de la fonctionnelle de la densité, $\rho^\uparrow(r)$ et $\rho^\downarrow(r)$ désignent respectivement la densité des électrons avec un spin α , et la densité des électrons avec un spin β . ψ_i^s désigne l'orbitale moléculaire du système dans l'état de spin $s = \uparrow$ ou \downarrow . ε_i est l'énergie à un électron du système dans l'état ψ_i^s . La densité électronique $\rho^s(r)$ est liée à la fonction d'onde ψ_i^s par la relation

$$\sum_i -e|\psi_i^s|^2$$

Le terme d'échange-corrélation dépend des densités des électrons avec un spin α $\rho^\uparrow(r)$, et avec un spin β $\rho^\downarrow(r)$, qui sont elles-mêmes déterminées par la géométrie de la molécule. DMol fournit ainsi un outil adapté à l'étude des relations entre les propriétés magnétiques et la structure moléculaire.

Pratiquement, le système d'équations de Kohn-Sham est résolu suivant une procédure autoconsistante utilisant un développement variationnel des orbitales moléculaires ψ_i^s sous la forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques numériques. Avant de mettre la procédure en œuvre, il faut préciser un certain nombre de paramètres, parmi lesquels, l'ensemble des fonctions d'onde de base pour le développement des orbitales moléculaires, la fonctionnelle d'échange-corrélation approchée et les critères de convergence des cycles. La base de fonction d'onde utilisée est celle dite double numérique (DN) suivant laquelle, deux fonctions d'onde radiales sont utilisées pour approcher les orbitales 2s et 2p du carbone (C), de l'azote (N) et de l'oxygène (O), de même que chaque orbitale 1s de l'hydrogène (H). Dans nos calculs le potentiel d'échange-corrélation a été approché par le potentiel local d'échange-corrélation de Vosko-Wilk-Nusair [14]. Le critère de convergence de 10^{-6} électron/bohr³ sur la densité électronique a été appliqué. Suivant DMol, l'Hamiltonien et les éléments de la matrice de recouvrement sont évalués par une méthode d'intégration numérique [10] utilisant une grille adaptative autour de chaque atome. Il est donc important de préciser également le nombre de points d'intégration à utiliser. Les résultats présentés dans ce travail ont été obtenus avec une grille de résolution moyen, ce qui correspond approximativement à une grille de 1 800 points d'intégration par atome [15].

Dans la procédure autoconsistante (SCF), le potentiel initial est déterminé à partir d'une densité électronique approchée construite par superposition des densités électroniques des différents atomes constituant le

système. Dans le cas des calculs à spin polarisé, la polarisation du spin total est introduite en affectant une densité de spin à un atome du système. La procédure autoconsistante converge vers un état polarisé ou se stabilise dans un état non magnétique, selon que l'une ou l'autre configuration correspond à l'état de plus basse énergie (état fondamental).

Cette méthode a été employée antérieurement pour déterminer les densités de spin des radicaux organiques [16] et pour estimer des constantes de couplages magnétiques [17].

Dans ce travail, nous avons considéré une série de systèmes modèles construits soit à partir de deux radicaux d'aniline, soit à partir d'un radical d'aniline et d'un radical d'aminonaphthalène (fig 1). On observera que dans le cas où un des cycles est l'aminonaphthalène, il existe deux positions possibles pseudo-*ortho* et pseudo-*méta*, qu'on a appelées *ortho* 1 et 2 et *méta* 1 et 2. Ces positions n'existent pas dans le cas de la superposition des seules anilines. Chaque système modèle est caractérisé par la position relative des groupes NH sur les différents cycles. La détermination de la distribution de la densité de spin de chaque configuration a été effectuée pour une distance de séparation de 3,5 Å entre les radicaux constituant le modèle. Cette distance a été déterminée par des calculs d'énergie en fonction de la distance de séparation telle que présentée sur les

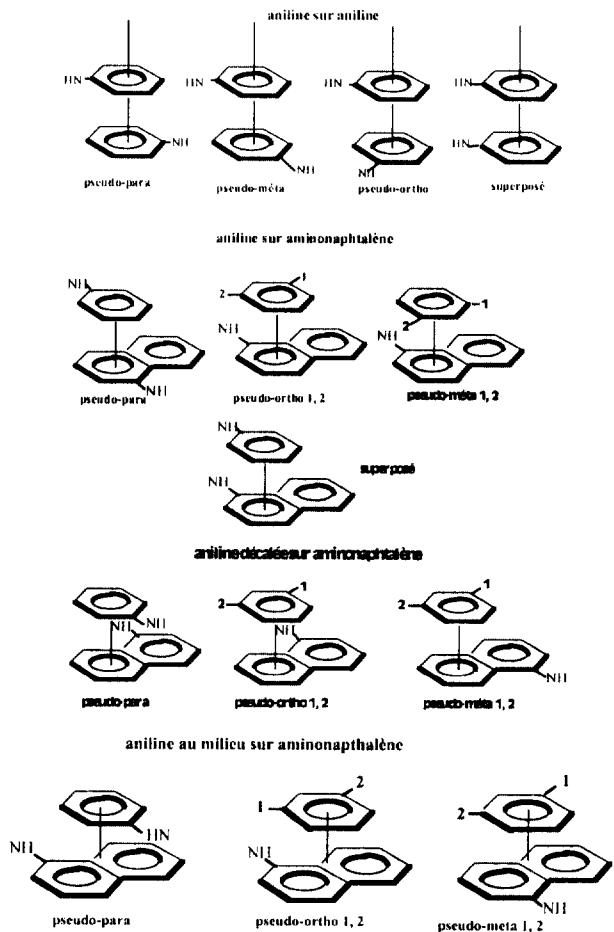


Fig 1. Modèles utilisés pour l'étude des couplages magnétiques dans les matériaux organiques. Le modèle superposé n'est pas montré pour les deux derniers systèmes.

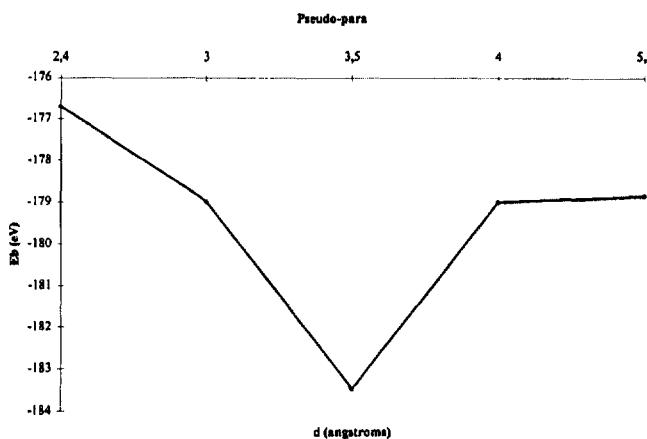


Fig 2a. Énergie de l'état triplet en fonction de la distance de séparation entre les radicaux pour le système aniline sur aminonaphthalène en position pseudo-para.

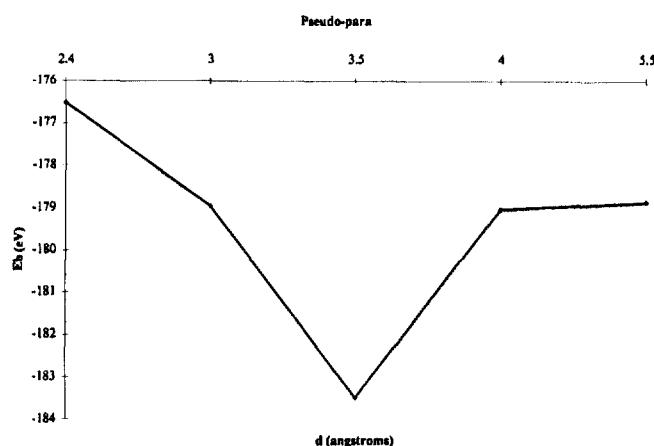


Fig 2b. Énergie de l'état triplet en fonction de la distance de séparation entre les radicaux pour le système aniline décalée sur aminonaphthalène en position pseudo-para.

figures 2a et 2b. Ces calculs ont été effectués uniquement sur la configuration pseudo *para*. Il est étonnant de constater que cette *distance d'équilibre*, identique pour tous les modèles, est proche de la valeur expérimentale que l'on trouve dans la polyaniline.

Pour l'estimation de la constante de couplage magnétique, l'effet de la distance de séparation a été examiné. Dans cette première étude, visant à séparer les effets de structure électronique et les effets géométriques, les structures n'ont pas été optimisées préalablement.

Résultats et discussion

Connaissant $\rho^\uparrow(r)$ et $\rho^\downarrow(r)$, la densité de spin qui donne des informations sur la distribution spatiale des moments magnétiques est définie par la relation $\sigma(r) = \rho^\uparrow(r) - \rho^\downarrow(r)$.

La figure 3 montre des schémas tridimensionnels iso contour ($+/-0.006$ e/bohr³) de distribution de spin dans les différentes configurations des systèmes modèles étudiées. Les couleurs rouge et bleu sont arbitrairement choisies pour marquer respectivement la polarité positive et négative des densités de spin.

Dans tous les cas, une importante densité de spin est localisée au voisinage des atomes d'azote en raison du doublet électronique de cet atome. Toutefois, on note une délocalisation de la densité de spin sur le noyau aromatique porteur du groupe NH suivant une structure alternée : chaque atome de carbone porteur d'une densité de spin notable est entouré par deux atomes de carbone porteurs d'une densité de spin négligeable et de signe opposé. Cette caractéristique peut être attribuée à la polarisation de spin induite par l'azote.

Suivant les configurations, le signe de la densité de spin alternera sur chaque carbonat exocar.

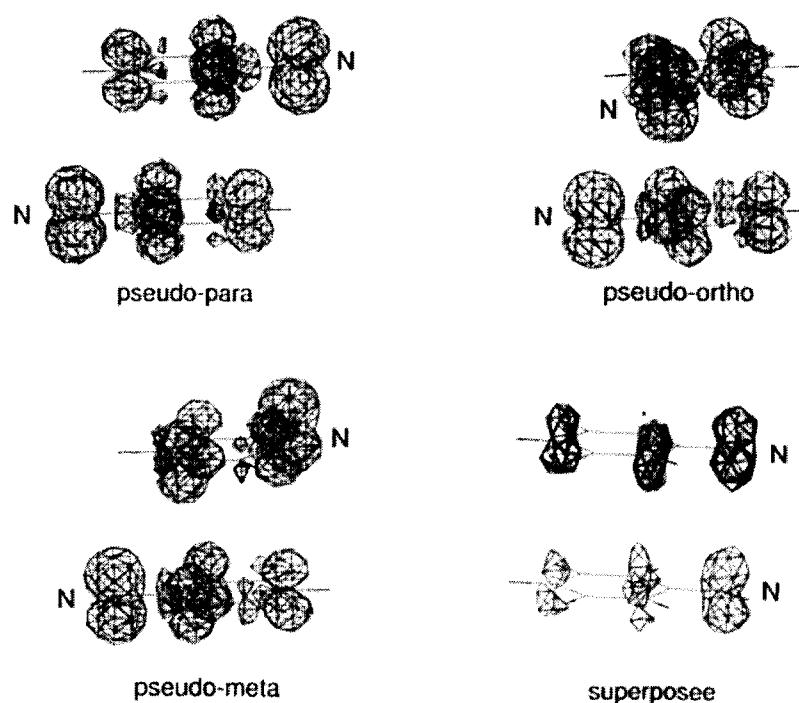


Fig 3a. Densité de spin pour le système aniline sur aniline.

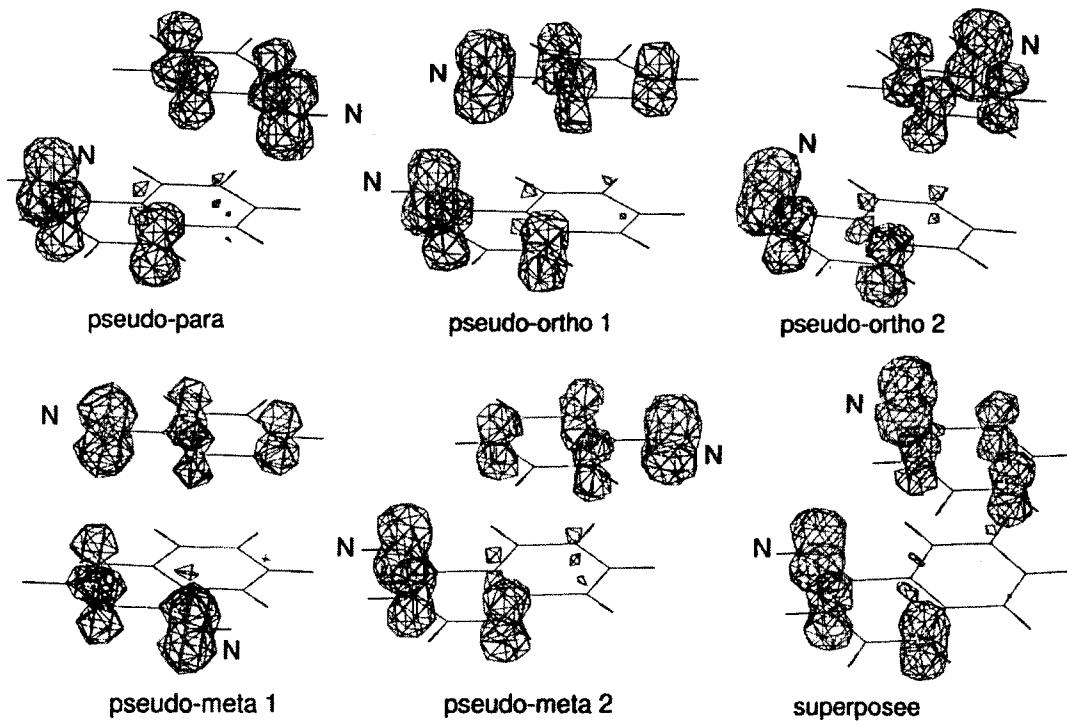


Fig 3b. Densité de spin pour le système aniline décalée sur aminonaphthalène.

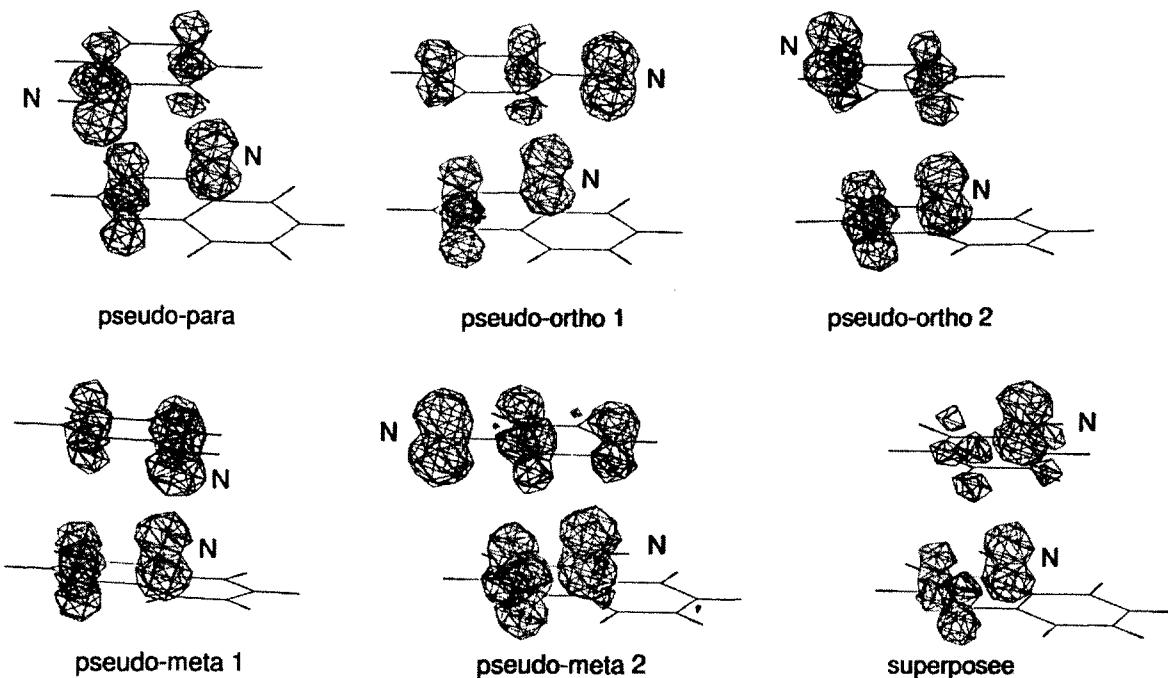


Fig 3c. Densité de spin pour le système aniline superposée sur aminonaphthalène.

type de couplage magnétique entre les deux radicaux. Lorsque la polarité majoritaire est la même sur les deux radicaux, on a affaire à un couplage ferromagnétique. Lorsque les densités de spin majoritaires sont de signes opposés, le couplage est antiferromagnétique.

Dans le cas du modèle aniline sur aniline (fig 3a), le couplage magnétique est ferromagnétique pour les configurations pseudo-*para* et pseudo-*ortho*, et antiferromagnétique pour la configuration pseudo-*méta*.

Dans le cas des configurations aniline décalée sur aminonaphthalène (fig 3b), le couplage est ferromagnétique pour les configurations pseudo-*para* et pseudo-*ortho* 1 et 2 et antiferromagnétique pour les configurations pseudo-*méta* 1 et 2 et superposée.

Dans le cas du modèle aniline superposée sur aminonaphthalène (fig 3c), le couplage est ferromagnétique pour les configurations pseudo-*para* et pseudo-*ortho* 2, et antiferromagnétique pour les configurations pseudo-*ortho* 1, pseudo-*méta* 1 et 2 et superposée.

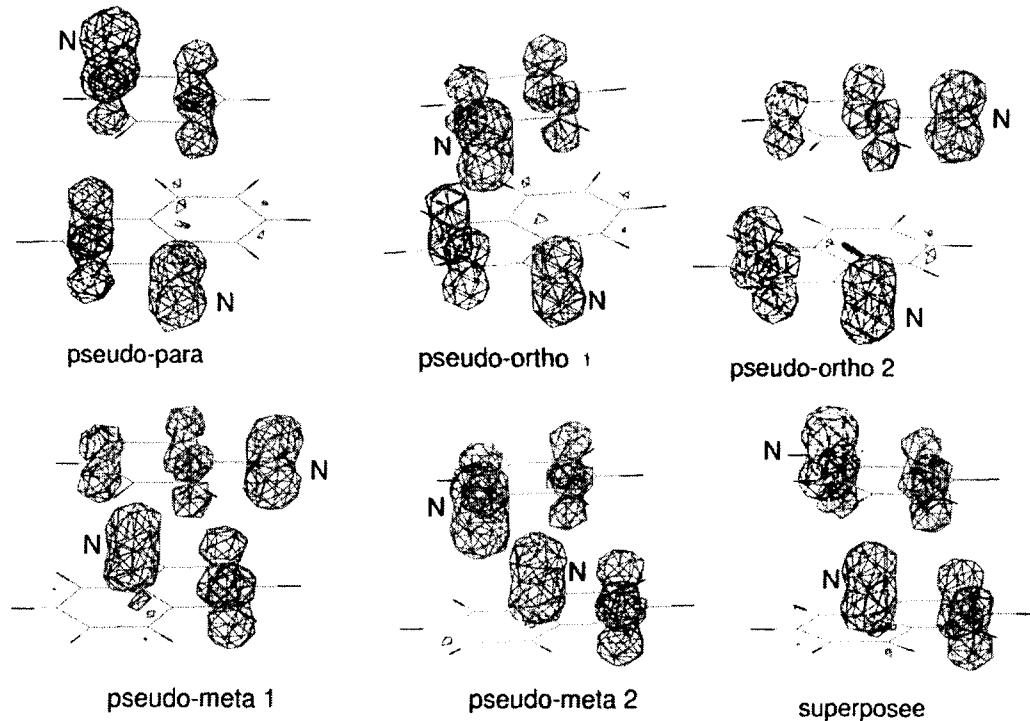


Fig 3d. Densité de spin pour le système aniline centrée sur aminonaphthalène.

Dans le cas du modèle aniline centrée sur aminonaphthalène, toutes les configurations étudiées présentent un couplage antiferromagnétique à exception de la configuration pseudo-para.

On peut rendre compte de ces résultats par le mécanisme de polarisation proposé pour la première fois par McConnel [18] comme mécanisme de réalisation de matériaux organiques magnétiques. Comme il a été reconnu par la suite, un tel mécanisme permet seulement de montrer la possibilité de réalisation des couplages ferromagnétiques à courte distance, et ne permet pas de rendre compte des couplages à longues distances, nécessaires pour stabiliser une phase magnétique à l'échelle macroscopique.

DMol offre la possibilité de choisir explicitement les occupations des niveaux électroniques. Cette fonctionnalité permet, par exemple, l'évaluation de la différence d'énergie de l'état singulet (E_s) et de l'état triplet (E_t) de la molécule. Cette grandeur notée J peut être utilisée pour estimer quantitativement les couplages magnétiques. Lorsque l'état triplet est plus stable, $E_s > E_t$, J est positif et le couplage est dit ferromagnétique. Et inversement, lorsque l'état singulet est le plus stable, $E_s < E_t$, J est négatif et le couplage est dit antiferromagnétique. Néanmoins, dans certains cas les valeurs de J obtenues sont trop petites et une analyse sur leur signe n'a pas de sens. Les paramètres de calcul mentionnés précédemment déterminent en partie la précision des résultats. Il y a une source d'erreur liée à l'utilisation d'une base finie pour développer la fonction d'onde. Tous les calculs ont été effectués avec la base DN pour laquelle le compromis temps de calcul-précision est raisonnable. Il n'existe pas de relation explicite pour quantifier les erreurs associées. Néanmoins, on peut noter que pour une fonctionnelle donnée, le résultat sera d'autant plus précis que la taille de la base, et

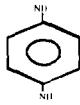
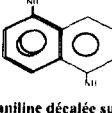
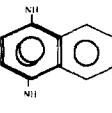
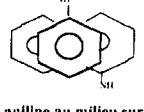
le nombre de points d'intégration seront grands, que les critères de convergence seront serrées. Une autre source d'erreurs est liée aux limites mêmes de l'approximation LDA, à savoir le problème des corrections de gradient et celui des excitations. Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité sous-estiment l'écart énergétique entre le dernier niveau d'énergie occupé (Homo) et le premier niveau d'énergie non occupé (Lumo). Parmi les différentes sources d'erreurs, celle-là est la plus importante. Elle peut être estimée à 0,6 eV (bande interdite du germanium pour laquelle la méthode LDA trouve un gap nul).

Numériquement, la formule de différence utilisée pour déterminer J conduit à une erreur d'autant plus importante que l'écart est faible. Pour s'affranchir de cette hypothèse, on peut, par exemple, utiliser la technique de symétrie brisée [19].

En dépit de ces limites, des travaux antérieurs [17] indiquent que cette méthode DFT/LSDA, permet des évaluations quantitatives des écarts d'énergie singulet-triplet, avec une précision comparable à celle des méthodes Hartree-Fock corrélées.

Le tableau I présente les valeurs de la constante de couplage pour les différentes structures étudiées. En comparant les valeurs de J pour les systèmes aniline sur aniline et aniline superposée sur aminonaphthalène, on observe que la présence d'un cycle benzénique dans le naphtalène provoque une forte diminution du caractère ferromagnétique dans tous les cas à l'exception de la structure superposée. Ce résultat est conforté par des résultats obtenus précédemment sur des systèmes aniline sur aniline en configuration pseudo-para où une des molécules est déplacée perpendiculairement par rapport à l'autre [9a]. Pour un déplacement de 2,41 Å on obtient un système avec une constante de couplage de 1,14 meV et qui serait comparable au système aniline décalée sur

Tableau I. Comparaison des valeurs de J pour le modèle de deux anilines et d'aniline sur aminonaphthalène. Les valeurs indiquées entre parenthèses représentent la distance N–N en Å.

Valeurs de J (meV)	para	ortho 1	ortho 2	méta 1	méta 2	Superposée
	7,43 (6,46)	6,89 (4,43)		-10,52 (5,86)		-212,13 (3,50)
aniline sur aniline						
	0,80 (6,90)	3,19 (3,75)	0,73 (6,08)	-95,2 (5,37)	-5,22 (7,19)	-0,23 (4,26)
aniline déocalcée sur aminonaphthalène						
	3,81 (6,46)	-2,39 (4,43)	2,22 (4,43)	-65,27 (5,86)	-1,22 (5,86)	-192,52 (3,50)
aniline superposée sur aminonaphthalène						
	0,54 (6,59)	-25,03 (3,91)	-38,90 (5,22)	-20,36 (5,48)	-18,81 (6,48)	-19,82 (3,72)
aniline au milieu sur aminonaphthalène						

aminonaphthalène, pour lequel on trouve une constante de couplage de 0,80 meV. De même, un déplacement de 1,21 Å donne une constante de couplage de 3,83 meV, le système étant comparable au système aniline centrée sur aminonaphthalène avec une constante de couplage de 0,54 eV. Le tableau permet également d'estimer le rôle primordial que joue le positionnement respectif des groupes aniline et naphtalène.

Les figures 4a, 4b et 4c représentent l'évolution du couplage magnétique en fonction de la distance entre les radicaux dans le cas des modèles aniline sur aniline. Dans toutes les configurations, le couplage magnétique est très sensible à la distance de séparation entre les radicaux. La décroissance de J en fonction de la distance

est quasi exponentielle. Un tel comportement reflète une interaction d'échange de spin direct résultant d'un effet combiné de l'interaction électrostatique de Coulomb et le principe de Pauli.

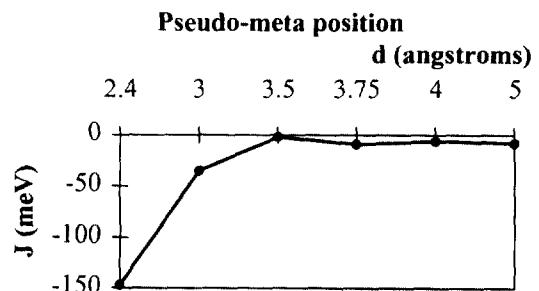


Fig 4b. Constante de couplage magnétique J en fonction de la distance de séparation pour la position pseudo-méta.

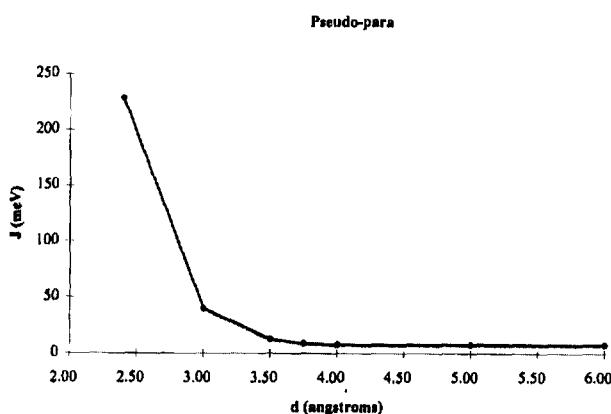


Fig 4a. Constante de couplage magnétique J en fonction de la distance de séparation pour la position pseudo-para.

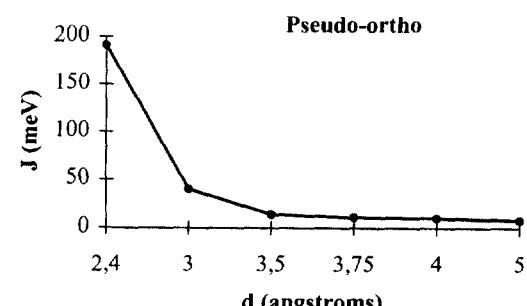


Fig 4c. Constante de couplage magnétique J en fonction de la distance de séparation pour la position pseudo-ortho.

Conclusions

Par des calculs ab initio sur des modèles simples, suivant l'approximation DFT/LSDA telle que implémentée dans DMol, nous avons déterminé la distribution de densité de spin et évalué les différents couplages magnétiques possibles dans les composés à base d'aniline et d'aminonaphthalène.

La position relative des atomes d'azote joue un rôle primordial sur le type de couplage, mais la présence d'un deuxième cycle aromatique a autant d'importance. Les valeurs des constantes de couplage estimées dans les limites de l'approche DFT sont insuffisantes pour expliquer les températures critiques élevées mesurées expérimentalement.

Néanmoins, ces résultats sont particulièrement intéressants parce qu'ils confortent la stratégie annonçant qu'il est possible de synthétiser des composés mixtes aniline-aminonaphthalène susceptibles de présenter des couplages ferromagnétiques selon l'axe *c* d'empilement. Ils sont nettement plus encourageants que les résultats des mêmes modèles montrant que le couplage le long de la séquence ...aniline-aminonaphthalène-aniline-aminonaphthalène... est anti-ferromagnétique [9], contrairement à ce qui avait été initialement établi. Toutefois, il faut aller au-delà de l'approche menée dans ce travail afin d'examiner la stabilisation d'un ordre magnétique à longue distance et partant, établir le mécanisme de stabilisation de la phase magnétique à l'échelle macroscopique.

Références

- 1 Revues récentes sur le magnétisme moléculaire et organique
 - a) Miller JS, *Adv Mater* (1992) 4, 435
 - b) Kahn O, *Molecular Magnetism*, VCH Cambridge 1993
 - c) Day P, *Nature* (1993) 363, 113
 - d) Dougherty DA, *Research Frontiers in magneto-chemistry*, O'Connor CJ ed, World Scientific, Singapore 1993
 - e) Kinoshita M, *Jap J App Phys* (1994) 33, 5718
 - f) Miller JS, Epstein AJ, *Chem Eng News* (1995) 73, 30
- 2 a) Galaj S, Le Méhauté A, Tsobnang F, Cottevieille D, Léaustic A, Clément R, Cagan V, Guyot M, Fayet JC, Villeret B, Noirez L, Périchaud A, *J Magn Magn Mat* (1995) 140, 1445; erratum *J Magn Magn Mat* (1995) 149, 425
 - b) Le Méhauté A, Tsobnang F, Soriano MR, Galaj S, Cottevieille D, Léaustic A, Clément R, Cagan V, Guyot M, Génies E, Fayet JC, Villeret B, *J Chim Phys* (1995) 92, 971
- 3 a) Wynn CM, Girtu MA, Miller JS, Epstein AJ, *Phys Rev B* (1997) 56, 315
 - b) Probert MJ, Fisher J, *J Phys : Condens Matter* (1997) 9, 3635
- 4 Ashcroft NW, Mermin ND, *Solid State Phys*, WB Saunders Company, Philadelphia, 1976
- 5 Tamura H, Nakazawa Y, Shiomi D, Nozawa K, Hosokoshi Y, Ishikawa M, Takahashi M, Kinoshita M, *Chem Phys Lett* (1991) 186, 401
- 6 Allemand PM, Khemani KC, Koch A, Tholence JL, Wudl F, Kolczer H, Donovan S, Gruner G, Thompson JD, *Science* (1991) 253, 301
- 7 Chiarelli R, Novak MA, Rassat A, Tholence JL, *Nature* (1993) 363, 147
- 8 Banister AJ, Bricklebank N, Lavender I, Rawson JM, Gregory CI, Tanner BK, Clegg W, Elsegood MRJ, Palacio F, *Angew Chem Ed Int Engl* (1996) 35 (21), 2533
- 9 a) Soriano MR, Tsobnang F, Le Méhauté A, Wimmer E, *Syn Met* (1996) 76, 317
 - b) Cottevieille D, Tsobnang F, Fayet JC, Le Méhauté A, *Résumé des communications Journées Polymères Conducteurs 1996*, Collonges-La-Rouge 1^{er}-5 avril 1996
- 10 Delley B, *J Chem Phys* (1990) 92, 508- DMol is a software product of Biosym Technologies, San Diego, Californie, États-Unis
- 11 Hohenberg P, Kohn W, *Phys Rev B* (1964) 136, 864
- 12 Gunnarson O, Lundqvistand BI, Lundqvist S, *Solid State Commun* (1972) 11, 149
- 13 Van Barth J, Hedin L, *J Phys C5* (1972) 1629
- 14 Vosko SJ, Wilk L, Nusair M, *Can J Phys* (1980) 58, 1200
- 15 Lebedev VI, *Zh Vychisl Mat Fiz* (1975) 15, 48
- 16 a) Wimmer E, Freeman AJ, Pu CL, Cao PL, Delley B, *Supercomputer Research in Chemistry and Chemical Engineering*, Jensen KF, Truhlar DG, Eds, ACS Symposium Series (1987) 353, 49
 - b) Scheizer J, Noodleman L, Yamaguchi, Kahn O, Buchachenko AL, *Russ Chem Rev* (1990) 59, 307
 - c) Zheludev A, Chiarelli R, Delley B, Gillon B, Rasat A, Ressouche E, Schweizer J, *J Magn Magn Mat* (1995) 140, 1439
 - d) Bordeaux D, Boucherie JX, Delley B, Gillon B, Ressouche E, Schweizer J, *Magnetic Molecular Materials*, Gatteschi D, Kahn O, Miller JS, Palacio F, Eds, NATO ASI series (1991) 198, 371
- 17 Andzelm J, Wimmer E, *J Chem Phys* (1992) 96, 1280
- 18 Mc Connell HMJ, *Chem Phys* (1963) 39, 1910
- 19 Noodleman L, *J Chem Phys* (1981) 74, 5737