

DFT et *TDDFT* pour la Modélisation des Commutateurs Optomagnétiques

Latévi Max Lawson Daku

Université de Genève - Sciences II, 30, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4, SUISSE

courriel : Max.Lawson@unige.ch

et

Mark E. Casida

Laboratoire de Chimie Théorique, Département de Chimie Moléculaire (DCM, UMR CNRS/UJF 5250),

Institut de Chimie Moléculaire de Grenoble (ICMG, FR2607), Université Joseph Fourier (Grenoble I),

301 rue de la Chimie, BP 53, F-38041 Grenoble Cedex 9, FRANCE

courriel : Mark.Casida@UJF-Grenoble.Fr

1 Introduction

En réponse à la demande croissante en une densité d'informations stockées et traitées de plus en plus élevée, un effort important est consacré à la conception de nouveaux matériaux pour le stockage et le traitement de l'information à l'échelle moléculaire. Les systèmes de métaux de transition occupent dans ce domaine une place essentielle en raison de leurs propriétés photophysiques et photochimiques très variées, et de la possibilité de coupler celles-ci à leurs propriétés magnétiques. C'est précisément le cas des complexes à transition de spin et leurs composés qu'il est possible de faire évoluer réversiblement entre leur état électronique fondamental bas-spin et leur état électronique excité métastable haut-spin, de propriétés magnétiques et optiques distincts. Le changement d'états de spin peut être induit par variation de la température, par application d'une pression externe ou d'un champ magnétique, et par excitation lumineuse. Du fait de la vaste étendue de fonctionnalités auxquelles ces systèmes photomagnétiques bistables permettraient d'accéder, ceux-ci sont considérés comme les archétypes des commutateurs optomagnétiques. Ils sont ainsi l'objet de nombreuses études multidisciplinaires [1].

Nos travaux sur les complexes à transition de spin ou "apparentés" s'inscrivent dans le cadre de l'étude de la commutation photoinduite. La compréhension approfondie de ce phénomène requiert de pouvoir répondre aux questions clés suivantes :

- (Q₁) Quelles sont les caractéristiques du système considéré dans les états entre lesquels on souhaite le faire évoluer ? (structures, énergies, durées de vie, *etc.*...)
- (Q₂) Comment le système interagit-il avec la lumière ? (énergies d'excitation, et moments de transition dipolaires et/ou magnétiques)
- (Q₃) Comment évolue-t-il après la photo-excitation ?

Toutefois, apporter des réponses précises à ces trois questions reste un défi majeur que nous essayons de contribuer à relever par nos travaux basés sur la *DFT* (pour l'anglais *density-functional theory*) et la *TDDFT* (pour l'anglais *time-dependent DFT*). Dans ce chapitre, nous donnons un aperçu des problématiques liées à l'application de la *DFT* et de la *TDDFT* à l'étude des complexes de métaux de transition, avec des exemples principalement tirés de nos travaux, et, pour plus de détails, renvoyons le lecteur aux références données. L'organisation du chapitre est la suivante. Dans la prochaine section, nous faisons une brève revue méthodologique, tout en mettant l'emphase sur la *DFT* et la *TDDFT*. Dans la Sec. 3, nous faisons le point

sur la performance des différentes fonctionnelles de la *DFT* et montrons que les fonctionnelles modernes rivalisent en qualité avec les méthodes *ab initio* mais avec un coût computationnel moindre. Dans la Sec. 4, nous considérons l’apport de la *TDDFT* à l’étude des états excités des complexes. Dans la Sec. 5, nous abordons le sujet important des effets d’environnement sur le comportement des complexes à transition de spin. Finalement, dans la Sec. 6, nous concluons et essayons d’anticiper l’évolution future du domaine.

2 Méthodologie : Trois points de Pauling

“*Essentially, all models are wrong, but some are useful.*” [2] Cette phrase du statisticien américain George E. P. Box, prise hors contexte, nous rappelle que nos modèles restent toujours des modèles et par conséquent, qu’en dépit de nos meilleurs efforts, ils ont tous des défauts allant de pair avec leurs avantages. Bien souvent, lors du développement d’un modèle, la qualité de l’accord théorie-expérience n’augmente pas de manière monotone avec le degré d’élaboration du modèle mais a plutôt tendance à osciller avec, à certains niveaux de sophistication, des minima sur la courbe « erreur théorie-expérience »/« sophistication du modèle » (Fig. 1). Dans le folklore de la chimie théorique, il s’agit des points de Pauling car Linus Pauling (prix Nobel : chimie, 1954 ; paix, 1962) avait le talent de savoir s’arrêter à ces points [3].

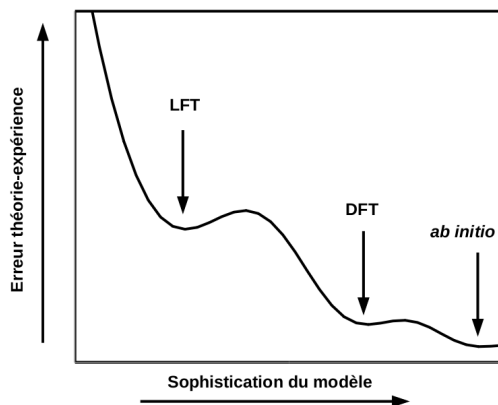


FIGURE 1 – Evolution du niveau de désaccord théorie-expérience en fonction de la sophistication du modèle théorique. Les points de meilleur accord sont les points de Pauling. Dans le cas des complexes à transition de spin, nous distinguons trois points de Pauling (voir texte).

Dans le contexte des complexes à transition de spin, nous distinguons trois points de Pauling. Le premier est donné par la théorie du champ de ligands (*LFT* pour l’anglais *Ligand Field Theory*). Cette théorie semi-empirique et relativement ancienne est universellement utilisée pour comprendre le comportement des complexes de métaux de transition [4]. Il s’agit d’un véritable langage, employé notamment par les expérimentateurs pour discuter leurs résultats en des termes tels que ceux de force du champ des ligands, de paramètres de répulsion électronique dits de Racah, ou encore d’effet néphélexautique. Cependant, la *LFT* a des limitations fortes. Ainsi, elle ne peut donner que très peu d’indications quantitatives sur la structure d’un complexe car son application nécessite de faire des suppositions sur la symétrie et donc sur la structure du complexe. Il est donc très difficile de prendre en compte de manière détaillée des effets dus à de subtiles variations dans l’arrangement spatial des ligands autour du métal, ou d’inclure les effets d’environnement. Malgré ces difficultés, la *LFT* reste incontournable en tant que dépositaire de décennies d’expériences.

Le troisième point de Pauling est donné par les calculs *ab initio*. Le terme latin *ab initio* veut dire « dès le début » et signifie dans notre contexte « à partir des principes premiers ». Il désigne ici les calculs basés

le plus souvent sur un seul déterminant de Slater (Hartree-Fock) ou sur plusieurs déterminants de Slater et faits de manière autocohérente, comme par exemple la méthode *CASSCF* (pour l'anglais *complete active space self-consistent field*) [5]. D'autres méthodes *ab initio* utilisés dans les études des complexes à transition de spin sont les méthodes *CASPT2* (*CASSCF* avec correction perturbative au deuxième ordre) [6, 7] et *SORCI* (pour l'anglais *spectroscopy oriented configuration interaction*) [8–10]. Leur avantage principal est une excellente capacité prédictive pour les petites molécules, des systèmes pour lesquelles elles servent de points de repère pour des méthodes plus simples comme la *DFT*. Leur désavantage est que les ressources informatiques requises (leur « coût de calcul ») augmentent très rapidement avec la taille de la molécule. Cela a limité la fiabilité des études *CASSCF* pionnières des complexes à transition de spin [11]. Suite aux améliorations récentes dans la méthodologie *CASSCF*, des calculs *ab initio* bien plus fiables sur ces complexes commencent à apparaître [12–14]. Cependant, le pessimisme reste de mise pour les molécules d'au delà une certaine taille (~ 100 atomes). De plus, pour les petites molécules, une précision chimique supérieure à 5 kcal mol^{-1} (1750 cm^{-1}) reste très difficile à obtenir dès qu'un atome de métal de transition est présent. Nous appellerons ce niveau de précision, la *meilleure précision anticipée* pour les calculs sur les *systèmes à métaux de transition* (MPA-SMT). Pour bien interpréter ce qui suit, il est utile de garder à l'esprit ce chiffre de $\text{MPA-SMT} = 1750 \text{ cm}^{-1}$! Pour atteindre une telle précision, certaines méthodes *ab initio* poussées telle que la *CASPT2* ont recours elles aussi à un peu de semi-empirisme [15].

Le deuxième point de Pauling est la méthode qui probablement approche actuellement le plus du « juste milieu » d'Aristote. Il s'agit de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT* ; John Pople et Walter Kohn, prix Nobel de chimie de 1998). La *DFT* a des prédécesseurs importants [16–19]. Son formalisme moderne est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [20] dont le premier établit que l'Hamiltonien moléculaire est déterminé à une constante additive près par la densité de charge ρ de l'état fondamental. Le second établit que l'énergie et la densité de l'état fondamental peuvent être déterminées en minimisant une fonctionnelle (c'est-à-dire, une fonction d'une fonction) de la densité. Cette fonctionnelle est connue formellement [21], mais est difficile à approximer en pratique. C'est la raison pour laquelle la formulation dominante de la *DFT* est celle de Kohn et Sham [22] dans laquelle la densité est exprimée à l'aide d'orbitales moléculaires (OMs) obtenues par résolution autocohérente des équations Kohn-Sham. Dans la formulation Kohn-Sham de la *DFT*, la quantité clé est l'énergie d'échange et de corrélation (énergie-*xc*), $E_{xc}[\rho]$, qui est une fonctionnelle de la densité de charge ρ et regroupe les termes non-classiques intervenant dans la décomposition Kohn-Sham de l'énergie du système électronique. Mais, comme on ne connaît pas de forme à la fois exacte et pratique de la fonctionnelle E_{xc} , il faut l'approximer.

Le point de départ de toute approximation de la fonctionnelle E_{xc} est le gaz d'électrons homogène pour lequel des formes analytiques très précises de l'énergie-*xc* par particule ont été établies. Si on suppose que la densité d'énergie-*xc* d'un système électronique réel est localement donnée par celle du gaz homogène d'électrons de densité celle du système au point considéré, on arrive à l'approximation locale dite *LDA* (pour l'anglais, *local density approximation*). Cette approximation simple marche étonnement bien pour l'optimisation des géométries moléculaires et le calcul des fréquences de vibration. Mais elle a plutôt tendance à surestimer les énergies de liaison et donc sous-estimer leurs longueurs. Pour aller au delà de la *LDA*, on ajoute une dépendance vis-à-vis du gradient de la densité pour arriver à l'approximation *GGA* (de l'anglais, *generalized gradient approximation*) ; celle-ci donne des énergies de liaison bien meilleures que celles *LDA*. Malheureusement, il est difficile de faire mieux dans le cadre pure du formalisme Kohn-Sham dans lequel la densité électronique intervient comme seule « variable ». La tendance actuelle est donc d'étendre la dépendance de la fonctionnelle-*xc* aux orbitales Kohn-Sham, qui sont en fait des fonctionnelles implicites de la densité. Perdew a résumé la hiérarchie qui résulte des divers degrés de sophistication des fonctionnelles

TABLE 1 – L'échelle de Jacob des fonctionnelles [23, 24]. (Une version plus à jour est donnée dans la Réf. [25].)

Le ciel de la chimie quantique		
double-hybride	—	$\rho(\mathbf{r}), x(\mathbf{r}), \tau(\mathbf{r}), \psi_i(\mathbf{r}), \psi_a(\mathbf{r})^h$
hybride	—	$\rho(\mathbf{r}), x(\mathbf{r}), \tau(\mathbf{r}), \psi_i(\mathbf{r})^g$
<i>mGGA</i> ^c	—	$\rho(\mathbf{r}), x(\mathbf{r}), \tau(\mathbf{r})^e, \nabla^2\rho(\mathbf{r})^f$
<i>GGA</i> ^b	—	$\rho(\mathbf{r}), x(\mathbf{r})^d$
<i>LDA</i> ^a	—	$\rho(\mathbf{r})$

Le monde terrestre du modèle Hartree

^a *LDA*, voire texte. ^b *GGA*, voire texte. ^c Meta *GGA*. ^d Le gradient réduit $x(\mathbf{r}) = |\vec{\nabla}\rho(\mathbf{r})|/\rho^{4/3}(\mathbf{r})$. ^e L'énergie cinétique locale $\tau(\mathbf{r}) = \sum_p n_p \psi_p(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_p(\mathbf{r})$. ^f Il y a des indications que la densité locale d'énergie cinétique, $\tau(\mathbf{r})$, et le Laplacien de la densité de charge, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, comprennent des informations semblables [26]. ^g Orbitales occupées. ^h Orbitales vacantes.

en une échelle de Jacob [23, 25] montrée dans la Table 1. En montant cette échelle, on a plus de flexibilité pour approximer la fonctionnelle-*xc* et donc plus de possibilité d'améliorer l'accord expérience-théorie. Mais cette amélioration n'est pas assurée. Par contre, les calculs deviennent systématiquement plus coûteux. *Il est donc également important de pouvoir descendre l'échelle de Jacob.* Pour plus d'informations sur la *DFT*, nous recommandons, par ordre de difficulté croissante, les livres [27–29].

La *DFT* est par sa nature limitée à l'état fondamental et à l'étude des propriétés indépendantes du temps. Nous pouvons tout au plus espérer qu'elle s'applique à l'état le plus bas en énergie de chaque symétrie d'espace et de spin, bien que les fonctionnelles usuelles n'aient pas la dépendance en symétrie que devrait avoir, tout au moins théoriquement, la fonctionnelle-*xc* [30–32]. La *DFT* dépendante du temps ou *TDDFT* est justement formulée pour traiter les problèmes dépendant du temps et les états excités. Elle repose sur des théorèmes semblables aux théorèmes de Hohenberg et Kohn et admet une formulation rappelant celle Kohn-Sham de la *DFT* traditionnelle [33]. De nouveau, une fonctionnelle-*xc* inconnue doit être approximée. Il est généralement admis que le champ autocohérent intervenant dans l'équation Kohn-Sham dépendant du temps réagit instantanément et sans mémoire à chaque variation temporelle de la densité. Il s'agit de l'approximation adiabatique qui permet d'utiliser pour les calculs *TDDFT* les fonctionnelles développées dans le cadre de la *DFT*. La caractérisation des états excités en *TDDFT* repose sur l'étude de la réponse de l'état fondamental à une perturbation dépendante du temps. Cette étude mène dans le cadre de la théorie des réponses au système d'équations,

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A}(\omega_I) & \mathbf{B}(\omega_I) \\ \mathbf{B}^*(\omega_I) & \mathbf{A}^*(\omega_I) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \vec{X}_I \\ \vec{Y}_I \end{pmatrix} = \omega_I \begin{bmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \vec{X}_I \\ \vec{Y}_I \end{pmatrix}, \quad (1)$$

dont la résolution donne les spectres d'absorption électronique des molécules [34]. ω_I est l'énergie d'excitation électronique verticale, et la force d'oscillateur associée, f_I , est calculée à partir des vecteurs \vec{X}_I et \vec{Y}_I . Pour plus d'informations sur la *TDDFT*, on pourra se référer aux revues [24, 34–38] ou aux livres [39, 40].

Finalement, ajoutons qu'un des défis liés à la modélisation des systèmes à transition de spin est celui de traiter des systèmes de plus en plus grands. La méthode idéale serait à la fois simple et précise, mais avec une difficulté n'augmentant que lentement avec la taille du système. De ce point de vue, la *DFT* se prête à une reformulation dont la difficulté de calcul ne monte que proportionnellement avec le nombre d'atomes du système (méthodes d'ordre- N) [41]; et il en est de même pour la *TDDFT*.

3 Application de la *DFT* à l'étude de la structure et de l'énergétique des complexes de métaux de transition dans les états bas-spin et haut-spin

Nous discutons dans cette section la performance de la *DFT* pour la description des propriétés structurales et énergétiques des complexes de métaux de transition dans les états bas-spin (BS) et haut-spin (HS). Nous nous limitons pour cela aux complexes hexacoordinés d^6 de fer(II). L'état électronique fondamental d'un tel complexe de symétrie octaédrique (O_h) est, suivant la force du champ des ligands, l'état BS singulet $^1A_{1g}(t_{2g}^6)$ caractérisé par un appariement maximum des électrons des niveaux d (ligands à champ fort), ou l'état HS quintuplet $^5T_{2g}(t_{2g}^4 e_g^2)$ caractérisé par un appariement minimum des électrons des niveaux d et une multiplicité de spin maximale (ligands à champ faible). La dégénérescence orbitale de l'état HS est levée par des distorsions structurales dues à l'effet Jahn-Teller ; mais celles-ci sont en général faibles pour ces complexes d^6 octaédriques dans l'état HS. Nous allons d'abord examiner la performance de la *DFT* pour la détermination des géométries BS et HS des complexes, puis sa performance pour le calcul des différences d'énergie HS-BS. Nous verrons alors que, si la question de savoir si la performance des fonctionnelles s'améliore avec le temps est générale et importante, elle s'avère critique en ce qui concerne l'énergétique des états de spin des complexes.

3.1 Performance de la *DFT* pour le calcul des géométries bas-spin et haut-spin

La *DFT* donne en général une bonne description des géométries BS et HS des complexes de métaux de transition. Afin de discuter cela, nous prenons l'exemple du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Il s'agit d'un complexe dit HS car l'état HS est son état électronique fondamental et que celui-ci reste le seul peuplé à toutes températures. Les optimisations de géométries effectuées avec différentes fonctionnelles et sans contrainte de symétrie pour le complexe dans l'état HS mènent toutes à un état électronique quintuplet non dégénéré et à des géométries qui ne sont que légèrement distordues par l'effet Jahn-Teller. Pour $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ dans l'état BS, ces optimisations mènent à un état singulet non dégénéré et à des géométries de symétrie O_h . Pour décrire ces structures, nous ne considérons que la longueur de liaison Fe-O moyenne dont nous donnons les valeurs HS (r_{HS}) et BS (r_{BS}) dans la Table 2. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ étant une espèce HS, seule sa structure HS a été caractérisée expérimentalement, en solution ou dans des composés cristallins. Les valeurs expérimentales de r_{HS} , données également dans la Table 2, varient de presque 0.09 Å : cette très grande dispersion souligne l'influence importante que peut avoir l'environnement sur les propriétés, ici structurales, des complexes. Cet allongement important de la liaison métal-ligand suite au changement d'états de spin, BS \rightarrow HS, est due à la promotion de deux électrons des orbitales t_{2g} non liantes aux orbitales e_g anti-liantes.

L'absence de données expérimentales pour $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ dans l'état excité BS et le fait que les données expérimentales sont pour les molécules en phases condensées et que nos calculs sont effectués en phase gaz font qu'il est difficile de savoir quelles sont les valeurs prédites de r_{BS} , r_{HS} et Δr_{HB} les plus fiables. Nous pouvons néanmoins affirmer que toutes les valeurs r_{HS} calculées sont en bon accord avec l'expérience, surtout si l'on prend en compte la probable compression de la structure de la molécule en phase condensée. Cet accord confirme que, comme anticipé, *une force de la DFT est la qualité des géométries optimisées*, ce qui permet d'aller bien au delà de la simple *LFT*. Nous pouvons également comparer les performances des différents types de fonctionnelles. La *LDA* tend à surestimer la force des liaisons. Cela se confirme ici par le fait que, comparée aux autres fonctionnelles, elle donne des liaisons Fe-O trop courtes. Conformément à leur but historique, les *GGA*s corrigent cette surestimation de la *LDA* et donnent des liaisons plus longues. Les fonctionnelles hybrides incorporent une contribution d'échange HF à une forme *GGA*. Comme illustré ici avec la fonctionnelle B3LYP, elles montrent pour la détermination des structures des complexes de métaux

TABLE 2 – Comparaison théorie-expérience des distances (\AA) moyennes Fe-O pour le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. La notation utilisée est « méthode de calcul/base utilisée » (le nom d’une base est le sigle utilisé dans l’article cité). La notation utilisée pour les fonctionnelles est : x (échange pour l’anglais *exchange*), c (corrélation), xc (échange-corrélation). Souvent, l’abréviation d’une fonctionnelle est composée du sigle de la partie d’échange suivi du sigle de la partie de corrélation (*e.g.*, BP86 est composée de la *GGA-x* B plus la *GGA-c* P86). Pour les autres abréviations, se reporter à la Table 1 et à la discussion associée en Sec. 2.

Méthode	r_{BS}	r_{HS}	Δr_{HB}
<i>LDA/A</i> ^a :1965 ^A (<i>LDA-x</i>) [22]	1.912	2.070	0.158
BP86/ <i>E</i> ^a : 1988 (<i>GGA-x</i>) [42] + 1986 (<i>GGA-c</i>) [43]	1.996	2.145	0.149
BLYP/ <i>E</i> ^a :1988 (<i>GGA-x</i>) [42] + 1988 (<i>GGA-c</i>) [44]	2.025	2.166	0.141
PW91/ <i>E</i> ^a : 1991 (<i>GGA-xc</i>) [45] ^B	1.992	2.137	0.145
PBE/ <i>C</i> ^a : 1996 (<i>GGA-xc</i>) [46]	2.011	2.154	0.143
RPBE/ <i>C</i> ^a : 1999 (<i>GGA-x</i>) [47] + 1996 (<i>GGA-c</i>) [46]	2.048	2.187	0.139
B3LYP/ <i>E</i> ^a : 1994 (Hybride- <i>xc</i>) ^C	2.018	2.154	0.136
Hartree-Fock ^b	2.080	2.193	0.113
<i>CASSCF</i> (10,12)/ Π ^b	1.989	2.113	0.124
<i>CASSCF</i> (12,10) ^a	2.077	2.186	0.119
Exp. ^a	—	2.068-2.156	—
<i>LFT</i> ^c	—	—	0.126

^A Paramétrisation VWN de la *LDA-c* [48]. ^B La fonctionnelle PW91 était annoncée en congrès et était rapidement propagée dans le monde *DFT* sous la forme d’un morceau de code FORTRAN, mais pendant longtemps il manquait une publication officielle décrivant la fonctionnelle. ^C La fonctionnelle B3LYP est identique à une fonctionnelle hybride proposée par Becke [49], sauf que la composante *GGA-c*, P91 [45], est arbitrairement remplacée par la *GGA-c* LYP [44]. ^a Résultats tabulés dans la Ref. [50]. ^b Ref. [12]. ^c L’estimation *LFT* est décrite en Ref. [51].

de transition des performances similaires à celles des *GGA*s.

Bien que le choix de la fonctionnelle n’ait pas d’influence dramatique sur les géométries HS et BS calculées, il affecte de manière remarquable la *différence* Δr_{HB} , dont les variations approchent les 40%. De façon générale, il reste difficile de déterminer quelle fonctionnelle est la meilleure pour le calcul des géométries, soit parce que les effets d’environnement ne sont pas pris en compte dans les calculs, soit parce que la taille du système empêche d’obtenir pour le système isolé une géométrie de référence à partir de méthodes *ab initio* poussées. Dans le cas du $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, en nous fiant à l’estimation *LFT* (basée sur des décennies d’expérience) de Δr_{HB} et les calculs *CASSCF*, nous pouvons éliminer la méthode HF (où le traitement de la corrélation électronique est absente) et celle de la LDA au profit des fonctionnelles de type *GGA* ou hybride. Cette conclusion est valable pour la plupart des complexes à métaux de transition.

3.2 Performance de la *DFT* pour l’énergétique des états de spin

Par énergétique des états de spin, il nous faut distinguer la différence des énergies de point zéro HS et BS, $\Delta E_{\text{HB}}^{\circ} = E_{\text{HS}}^{\circ} - E_{\text{BS}}^{\circ}$, de ses contributions électronique, $\Delta E_{\text{HB}} = E_{\text{HS}} - E_{\text{BS}}$, et vibrationnelle, $\Delta E_{\text{HB}}^{\text{v}} = E_{\text{HS}}^{\text{v}} - E_{\text{BS}}^{\text{v}}$. ΔE_{HB} est accessible par optimisation des géométries HS et BS, et $\Delta E_{\text{HB}}^{\text{v}}$ par calcul des fréquences du complexe dans les état BS et HS. Les calculs DFT donnent au niveau *GGA* ou hybride de très bonnes estimations des fréquences des complexes et, par conséquent, de $\Delta E_{\text{HB}}^{\text{v}}$. La situation se complique lorsqu’il s’agit de déterminer ΔE_{HB} qui, dans les complexes à transition de spin, prend des valeurs de l’ordre de $100\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$. Pour de tels calculs, les meilleures méthodes *ab initio* ont une meilleure précision anticipée

MPA-SMT d'environ 1750 cm^{-1} (Sec. 2). Le défi est donc bien grand pour la *DFT*.

La situation actuelle peut se résumer de la manière suivante. La fonctionnelle *LDA* tend à fortement surestimer ΔE_{HB} . Les fonctionnelles *GGAs* corrigent les défauts de la *LDA*. Mais celles des études *DFT* d'avant le début des années 2000 surestiment toujours la stabilité de l'état BS par rapport à l'état HS. Ces mêmes études montrent qu'à l'inverse, l'hybride B3LYP, alors la fonctionnelle la plus sophistiquée couramment utilisée, surestime la stabilité de l'état HS par rapport à l'état BS : l'écart ΔE_{HB} est sous-estimé, comme avec la méthode HF. Le début des années 2000 a vu la performance des méthodes *DFT* s'améliorer. C'est le cas pour les hybrides avec la B3LYP* obtenue empiriquement en ajustant la contribution d'échange HF intervenant dans la B3LYP, de 20% à 15%, de façon à reproduire les états fondamentaux d'une série de complexes [52]. *Il est important de se permettre de descendre l'échelle de Jacob* (Sec. 2), et l'apparition de nouvelles *GGAs* plus sophistiquées en a donné l'occasion. Toutefois, lorsqu'il s'agit de tester les fonctionnelles pour leur capacité à prédire ΔE_{HB} , la plus grande difficulté se trouve être la collection et la sélection des données de comparaison. Cela est loin d'être trivial car les calculs de structures électroniques sont généralement effectués sur le complexe isolé, alors que les données expérimentales sont souvent pour des complexes en milieu condensé et dépendent plus étroitement de l'enthalpie ou enthalpie libre que de l'énergie électronique. A titre d'exemple, nous présentons dans le Tableau 3 des résultats obtenus pour les valeurs de ΔE_{HB} dans les complexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine). Des repères de qualité ont été obtenus pour les petits complexes HS $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [50] et $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ par des calculs *ab initio* poussés *CASPT2* et *SORCI* [50, 51]. Quant au complexe BS $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, une estimation fiable de ΔE_{HB} a été obtenue par l'étude expérimentale de la cinétique de relaxation HS \rightarrow BS du complexe dopé dans différentes matrices [53, 54].

L'incertitude sur les résultats des calculs *ab initio* est 1013 cm^{-1} pour le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et 2105 cm^{-1} pour le complexe $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, ce qui est cohérent avec la MPA-SMT de 1750 cm^{-1} . L'incertitude sur la valeur expérimentale trouvée pour le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est plus grande (2500 cm^{-1}); cela reflète l'influence du milieu sur ΔE_{HB} . Comme cela pouvait être anticipé, la *LDA* et les *GGAs* d'avant 1998 (BP86, PW91, RPBE) surestiment la différence ΔE_{HB} . On note également que, pour $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, ΔE_{HB} est sous-estimée par les hybrides classiques B3LYP et PBE0. La situation est cependant moins simple dans le cas du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ pour lequel ΔE_{HB} est sous-estimée par la PBE0 mais est raisonnablement approchée par la B3LYP. Enfin, les deux fonctionnelles hybrides surestiment toutes deux la meilleure estimation de ΔE_{HB} dans le cas du $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. La fonctionnelle reparamétrée B3LYP* amène par rapport à la B3LYP une nette amélioration pour l'évaluation de ΔE_{HB} dans le complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Par contre, elle ne fait qu'accentuer la tendance de la B3LYP à surestimer ΔE_{HB} dans le cas des complexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ qui sont chimiquement très différents de ceux utilisés pour sa paramétrisation. Les *GGAs* post-1996 telles que la RPBE, les "HCTH" et les fonctionnelles OLYP et OPBE donnent des résultats bien meilleurs que les *GGAs* précédentes. Les *GGAs* OLYP et OPBE ne diffèrent que par la fonctionnelle de corrélation dont le choix s'avère moins important pour l'énergétique des états de spin que celui de la fonctionnelle d'échange. Ces deux *GGAs* sont actuellement deux des fonctionnelles les plus performantes pour l'énergétique des états de spin des complexes de fer(II). Ainsi, la OLYP donne de meilleurs résultats que la B3LYP* pour le calcul des différences d'enthalpie libre ΔG_{HB} de la série de complexes utilisée pour paramétrer la B3LYP* [59]. Il semblerait qu'en fait la contribution d'échange HF dans la B3LYP* doive être abaissée en dessous de sa valeur de 15% pour améliorer la performance de cette hybride [59, 61]. La dépendance de ΔE_{HB} vis-à-vis de la contribution d'échange HF a aussi été étudiée dans le cas du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$; les résultats suggèrent qu'effectivement cette contribution doit être réduite à environ 10% aussi bien dans la B3LYP que dans l'hybride PBE0 [53]. Ajoutons qu'une étude récente a montré la bonne performance

TABLE 3 – Comparaison des fonctionnelles pour les différences énergétiques $\Delta E_{\text{HB}} = E_{\text{HS}} - E_{\text{BS}}$ (cm^{-1}) dans quelques complexes de fer(II) bien caractérisés. Le spin de l'état fondamental est entre parenthèses. Pour le complexe D_3 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine), nous supposons que l'état HS est la composante trigonale ${}^5\text{A}_1$ de l'état champ-des-ligands ${}^5\text{T}_{2g}$; toutefois les deux composantes trigonales ${}^5\text{E}$ et ${}^5\text{A}_1$ sont quasi-dégénérées [53]. Les fonctionnelles sont en ordre chronologique.

Méthode	Molécule		
fonctionnelle : année (type) [référence]	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (HS)	$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (HS)	$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (BS)
LDA : 1965 ^A (Locale- <i>x</i>) [22]	-3 896 ^a	8 187 ^b	
BP86 : 1988 (<i>GGA-x</i>) [42]			
+ 1986 (<i>GGA-c</i>) [43]	-8 798 ^a	790 ^b	11 135 ^d
PW91 : 1991 (<i>GGA-xc</i>) [45] ^B	-9 232 ^a	617 ^b	11 887 ^d
B3LYP : 1994 (Hybride- <i>xc</i>) [— ^C]	-11 465 ^a	-4 978 ^b	1 211 ^d
PBE : 1996 (<i>GGA-xc</i>) [46]	-10 081 ^a	-147 ^b	11 337 ^d
HCTH93 : 1998 (<i>GGA-xc</i>) [55]	-18 779 ^b	-9 430 ^b	
HCTH147 : 1998 (<i>GGA-xc</i>) [55]	-18 211 ^b	-8 576 ^b	
HCTH407 : 1998 (<i>GGA-xc</i>) [55]	-19 631 ^b	-10 682 ^b	
VSXC : 1998 (Méta- <i>GGA-xc</i>) [56]	-13 975 ^{e,f}	-5 928 ^{e,f}	-1 822 ^{e,f}
RPBE : 1999 (<i>GGA-xc</i>) [47]	-11 844 ^a	-2 744 ^b	6 640 ^d
PBE0 ^D : 1999 (Hybride- <i>xc</i>) [57]	-14 504 ^b	-7 195 ^b	-466 ^d
OLYP ^E : 2001 (<i>GGA-x</i>) [58]			
+ 1988 (<i>GGA-c</i>) [44]	-16 284 ^{e,f}	-6 693 ^{e,f}	2 684 ^{e,f}
OPBE ^E : 2001 (<i>GGA-x</i>) [58]			
+ 1988 (<i>GGA-c</i>) [46]	-17 200 ^g	-6 650 ^g	5 210 ^g
B3LYP* : 2002 (Hybride- <i>xc</i>) [52]	-10 456 ^{e,f}	-3 226 ^{e,f}	3 332 ^{e,f}
	Meilleures estimations		
Exp.			3 500 — 6 000 ^d
<i>Ab initio</i> ^c	-13 360 — -12 347 ^a	-11 230 — -9 125 ^b	
Moyenne de l'intervalle	-12 853	-10 177	4 750

^{A-C} Se référer à la Table 2. ^D Aussi connue par le nom PBE1PBE. ^E La *GGA-x* OPTX [58] est souvent désignée uniquement par la lettre O, comme dans les fonctionnelle-*xc* OLYP et OPBE. ^a Ref. [50]. ^b Ref. [51]. ^c Résultats de calculs *CASPT2* et *SORCI* avec, pour les résultats *CASPT2*, une correction atomique empirique [50, 51]. ^d Ref. [53]. ^e Ref. [59]. ^f À la géométrie optimisée avec la même fonctionnelle, mais pour ces complexes, le choix de la fonctionnelle influe peu sur les résultats des optimisations de géométries. ^g Ref. [60].

de la OPBE pour l'énergétique des états de spin de complexes de fer(II) et aussi de fer(III) [60].

Il apparaît donc qu'en passant de l'hybride B3LYP aux GGAs OLYP et OPBE, nous avons réussi à descendre l'échelle de Jacob sans perte notable de précision.* Cela permet d'envisager avec confiance l'étude de systèmes de métaux de transition beaucoup plus grands que ceux étudiés jusqu'ici. Nous pouvons aussi raisonnablement espérer une amélioration régulière de la performance de la *DFT* pour l'énergétique des états de spin. Le domaine ne peut en effet que bénéficier du développement constant de nouvelles fonctionnelles, de degrés de sophistication plus ou moins élevés, et améliorant la description *DFT* des propriétés moléculaires.

Une difficulté majeure liée à l'utilisation de la *DFT* pour l'énergétique des états de spin est qu'il est difficile et risqué de préjuger de la performance d'une fonctionnelle pour des complexes sur la base de sa bonne, voire excellente performance pour d'autres complexes. Il serait donc intéressant de pouvoir estimer ΔE_{HB} en contournant cette dépendance vis-à-vis de la fonctionnelle. Ainsi, en admettant que les différentes fonctionnelles-*xc* donnent des surfaces d'énergie potentielle de formes très semblables mais

décalées en énergie les unes des autres, il a été montré [62] que la différence $\Delta(\Delta E_{\text{HB}})$ des différences d'énergie ΔE_{HB} calculées pour deux complexes C_1 et C_2 , $\Delta(\Delta E_{\text{HB}}) = \Delta E_{\text{HB}}(C_1) - \Delta E_{\text{HB}}(C_2)$, ne devrait que peu dépendre de la fonctionnelle utilisée. Cette proposition a été vérifiée à partir de calculs effectués sur deux complexes de fer(II) à transition de spin en utilisant 53 fonctionnelles dont des *GGA*s, des hybrides et des méta-*GGA*s [62]. Les *GGA*s utilisées ont donné de très bons résultats, les hybrides ont fait un peu moins bien, et certaines méta-*GGA*s échouent tout simplement. Néanmoins, il apparaît donc possible, connaissant précisément ΔE_{HB} pour un complexe de référence, d'estimer par calculs *DFT* sa valeur dans d'autres complexes avec une précision semblable, ou éventuellement supérieure, à la MPA-SMT.

4 États excités par *TDDFT*

Parmi les méthodes capables de décrire les états excités des molécules, la *TDDFT* est très probablement celle la plus utilisée actuellement pour l'étude des molécules de taille moyenne et grande. Par souci de concision, nous nous limitons ici à quelques observations sur la place de la *TDDFT* dans l'étude des complexes de métaux de transition, et plus particulièrement ceux à transition de spin.

Un domaine d'applications très important de la *TDDFT* est la modélisation des propriétés photophysiques des complexes de ruthénium(II), des complexes d^6 à couche fermée dont l'intérêt vient notamment de leur utilisation comme pigments photosensibles dans les cellules photovoltaïques de Grätzel [63]. Dans ce domaine, le nombre de travaux basés sur les calculs *TDDFT* a véritablement explosé du fait de la disponibilité de la méthode dans la majorité des logiciels de chimie ou physique quantique, ainsi que du bon accord expérience-théorie auquel on peut aboutir. En fait, pour ce qui est de l'application de la *TDDFT* à l'étude des molécules à couches fermées comme ces complexes de ruthénium(II), la situation est relativement simple car l'on doit essentiellement se préoccuper du choix de la fonctionnelle à utiliser. De plus, la plupart des fonctionnelles *GGA*s et hybrides permettent une bonne voire très bonne description des états excités de valence de ces molécules. Cependant, du fait de la nature approximée des fonctionnelles et de l'approximation adiabatique qui sous-tend son application usuelle (Sec. 4), la *TDDFT* connaît des limitations. Ainsi, la caractérisation des états excités hauts en énergie (états de Rydberg) requiert l'utilisation de fonctionnelles avec un comportement asymptotique correct. De même, des difficultés existent lorsqu'il s'agit de décrire les états excités ayant un caractère de transfert de charge à longue distance ou mettant en jeu des excitations électroniques multiples. Nous renvoyons le lecteur aux Refs. [24, 34–40] pour des discussions détaillées des limitations actuelles de la *TDDFT* et des développements auxquels elles donnent lieu.

La *TDDFT* est également appliquée à l'étude des propriétés optiques d'espèces à couche ouverte telles que le complexe d^7 $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Les spectres d'absorption et de dichroïsme circulaire de ce complexe chiral ont ainsi été modélisés par des calculs TDB3LYP/TZVP [64]. La Fig. 2 montre les spectres obtenus pour l'énantiomère Λ du complexe dans l'état BS. Les forces d'oscillateur et les forces rotatoires (voir ci-dessous) calculées sont également représentées par des diagrammes en bâtons. Pour simuler le spectre d'absorption $\epsilon = \epsilon(\tilde{\nu})$ (ϵ en $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}$ en cm^{-1}), le profil d'absorption $\epsilon_I(\tilde{\nu})$ associé à la I -ème transition centrée en $\tilde{\nu}_I$ a été calculée en convoluant la force d'oscillateur f_I par une Gaussienne de largeur à mi-hauteur 2000 cm^{-1} dont la normalisation garantit l'égalité

$$f_I = (4.32 \times 10^{-9} \text{ M cm}^2) \int \epsilon_I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}. \quad (2)$$

Le pouvoir rotatoire R_I de cette transition est liée à la différence $\Delta\epsilon_I$ entre les coefficients d'absorption

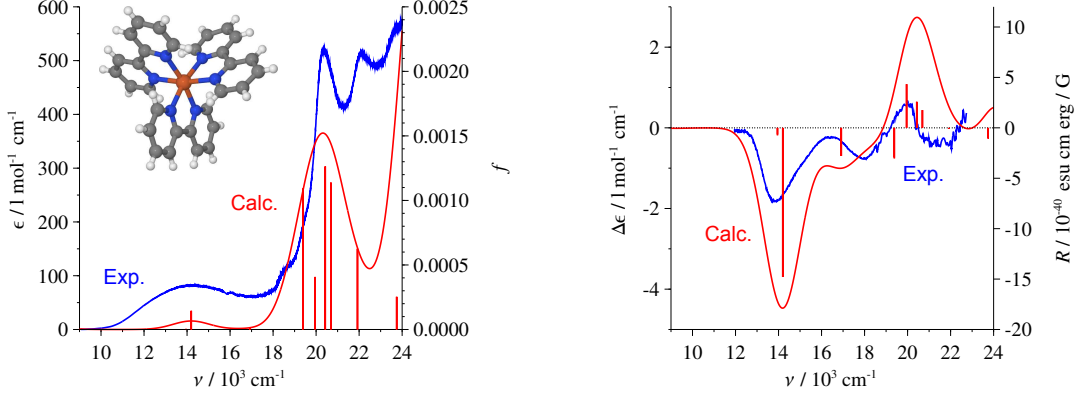


FIGURE 2 – Spectres d’absorption (gauche) et de dichroïsme circulaire (droite) calculés pour l’énantiomère Λ du complexe $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans l’état BS (calculs TDB3LYP/TZVP). Les spectres d’absorption et de dichroïsme circulaire mesurés sur un monocristal du composé $[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{LiRh}(\text{ox})_3]$ à 11 K et 15 K, respectivement, sont également représentés. D’après la Réf. [64].

pour des lumières circulaires polarisées gauche (ϵ_g) et droite (ϵ_d) ($\Delta\epsilon = \epsilon_g - \epsilon_r$), par la relation

$$R_I = (22.97 \times 10^{-40} \text{ cgs M cm}) \int_0^\infty \frac{\Delta\epsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu}. \quad (3)$$

Pour simuler le spectre de dichroïsme circulaire, $\Delta\epsilon_I(\tilde{\nu})$ a été calculé en convoluant R_I par une Gaussienne de largeur à mi-hauteur 2000 cm^{-1} dont la normalisation garantit l’égalité ci-dessus. La Fig. 2 permet la comparaison des spectres calculés avec ceux mesurés sur un monocristal du composé à transition de spin $[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{LiRh}(\text{ox})_3]$ qui, aux températures cryogéniques des mesures, est dans l’état BS. L’accord théorie-expérience est très bon : $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ a donc la configuration Λ dans le monocristal étudié [64].

Bien que la *TDDFT* permette généralement de prédire l’enveloppe correcte d’un spectre, elle ne permet pas nécessairement de bien résoudre celui-ci en donnant une bonne description des états impliqués. Cela dépend de la qualité de la fonctionnelle et, pour les systèmes à couche ouverte, du problème de contamination de spin dans l’état fondamental et dans les états excités. La contamination de spin se produit lorsque la fonction d’onde approximative Ψ d’un état de spin S se trouve ne pas être un état propre de l’opérateur de spin $\hat{\mathbf{S}}^2$ de valeur propre $S(S+1)$. Elle est diagnostiquée par l’écart de la valeur moyenne calculée $\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle = \langle \Psi | \mathbf{S}^2 | \Psi \rangle$ à celle attendue $S(S+1)$. Ce problème est moins important dans les calculs *DFT* que dans ceux Hartree-Fock. Dans les calculs *TDDFT*, son absence complète (ou partielle) est une condition nécessaire, bien que non suffisante, pour une description correcte de l’état excité. Grâce aux récents travaux des Réfs. [24, 65, 66], nous avons désormais des outils pour assigner automatiquement le spin des états excités en *TDDFT*, et ainsi identifier et traiter une éventuelle contamination de spin. La Fig. 3 illustre cette approche dans le cas du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [67]. Elle présente les courbes d’énergie potentielle des états quintuplets fondamental (Q_0) et excités ($Q_{I \geq 1}$) du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ le long de la coordonnée de distance Fe-O associée au mode de respiration totalement symétrique du complexe. Les évolutions des valeurs moyennes de $\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle$ calculées pour ces états le long des courbes d’énergie potentielle y sont également représentées. Les quatre courbes les plus basses en énergie correspondent à l’état fondamental et à des états excités de type $d \rightarrow d$. Ces états sont libres de contamination de spin ($\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle = 6$). Les courbes plus hautes en énergie correspondent à des excitations de type transfert de charge métal \rightarrow ligand. Selon la géométrie du complexe, ces états présentent une contamination de spin ($\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle = 7$) et doivent alors être écartés ou corrigés pour leur rendre un sens physique [66].

La possibilité de contamination de spin est en partie une conséquence de la simplicité de la *TDDFT* dans

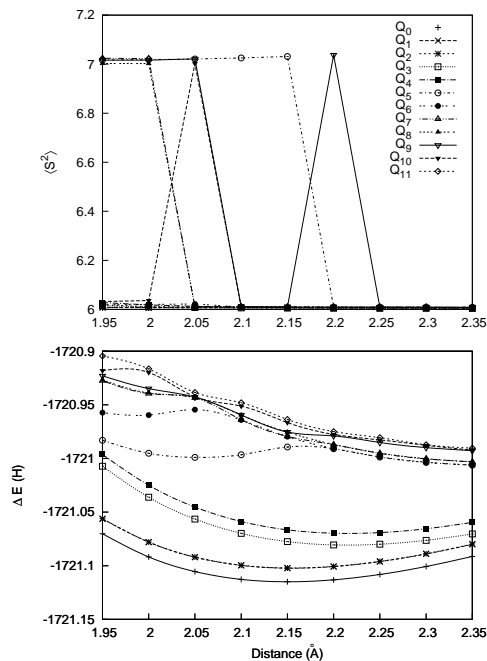


FIGURE 3 – Courbes d’énergie potentielle des états quintuplets (Q_0) et excités ($Q_{I \geq 1}$) du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ le long de la coordonnée de distance Fe-O (bas), et valeurs moyennes de $\langle \hat{S}^2 \rangle$ calculées pour ces états le long des courbes d’énergie potentielle (haut). Calculs *DFT* au niveau PBE pour l’état fondamental et calculs *TDDFT* au niveau *LDA* TDA pour les états excités.

son état de développement actuel. Mais cette même simplicité permet une application très intéressante : la photodynamique semiclassical avec saut de surfaces qui est une technique de simulations de dynamique non-adiabatique [68–73]. L’étude de la dynamique nucléaire est souvent requise pour bien comprendre les rendements des réactions photochimiques qui, pour la plupart, passent par des intersections coniques ou à leur proximité. De ce point de vue, l’étude de la photochimie de l’oxirane a été très instructive. Une première étude *TDDFT* de l’oxirane a montré l’importance en *TDDFT* conventionnelle¹ de l’approximation Tamm-Dancoff (*TDA* pour l’anglais *Tamm-Dancoff approximation*) [$\mathbf{B}=0$ dans l’Éq. (1)] pour réduire les effets nuisibles dus aux instabilités de spin dans les calculs *TDDFT* des surfaces d’énergie potentielle [68]. L’application de la photodynamique *TDDFT* semiclassical dans la *TDA* a ensuite donné des résultats en très bon accord avec le mécanisme classique de Gomer et Noyes qu’ils ont permis de compléter [71]. Ces bons résultats peuvent toutefois surprendre car il ne peut pas exister dans la *TDDFT* conventionnelle de vraies intersections coniques entre l’état fondamental et les états excités [74]. Les surfaces d’énergie potentielle des états S_0 et S_1 obtenues par des calculs *TDDFT TDA* et *CASSCF* ont en fait la même allure au voisinage de l’intersection conique déterminée par les calculs *CASSCF*. La différence est qu’en *TDDFT TDA*, au lieu d’avoir une vraie intersection conique, les deux cônes s’interpénètrent. Ce détail est important pour déterminer la vitesse de saut de surface. Mais, comme les résultats de la Réf. [71] le démontrent, il ne l’est pas forcément pour prédire le mécanisme de la photoréaction.

¹En *TDDFT* conventionnelle, la dépendance en fréquence des matrices \mathbf{A} et \mathbf{B} de l’Éq. (1) est négligée.

5 Incorporation des effets environnementaux

Nous nous sommes jusqu'ici uniquement intéressés aux propriétés des complexes isolés. L'influence de leur environnement est cependant loin d'être anodine. Prenons les complexes hexacoordinés de fer(II). Lors d'un changement d'états de spin $BS \rightarrow HS$, leur volume moléculaire augmente considérablement suite à l'allongement des longueurs des liaisons métal-ligand (Table 2). Cette grande variation de volume est à l'origine de la sensibilité du phénomène de transition de spin à la pression externe et à des modifications dans la seconde sphère de coordination des complexes [54]. En effet, l'application d'une pression entraîne une déstabilisation de l'état HS par rapport à l'état BS de plus faible volume moléculaire, et donc une augmentation de la différence des énergies de point zéro, ΔE_{HB}° . Pour le complexe BS $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, ΔE_{HB}° prend des valeurs comprises entre 2500 et 5000 cm^{-1} suivant l'environnement du complexe [53, 75]. Par analogie, l'influence de l'environnement sur ΔE_{HB}° peut aussi être rationalisée en termes d'une « pression interne » ou « pression chimique » qui déstabilise l'état HS par rapport à l'état BS. Toutefois, cela ne permet pas d'accéder aux détails des interactions hôte-invité mises en jeu. Une analyse approfondie de ces interactions est cependant possible par calculs *DFT*, comme cela a été récemment montré pour le composé d'inclusion $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@Y$ à partir du modèle supramoléculaire de la Fig. 4 [76].

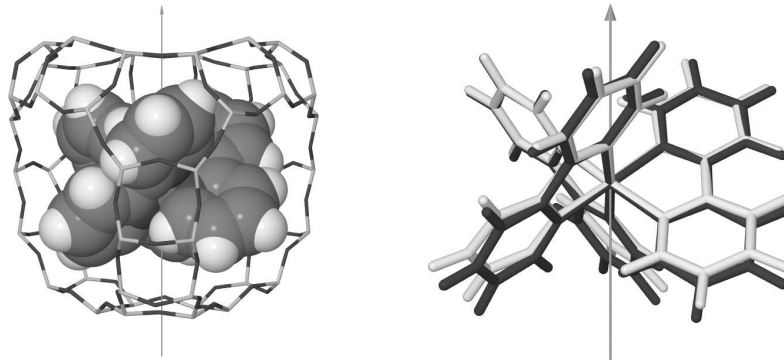


FIGURE 4 – (Gauche) Modèle supramoléculaire de symétrie C_3 du composé d'inclusion $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@Y$: le modèle comprend 229 atomes et est constitué du complexe et des atomes environnants d'oxygène et de silicium qui définissent la supercage ; la valence des atomes de silicium est saturée par des atomes d'hydrogène qui ont été omis par souci de clarté. (Droite) Comparaison des géométries BS de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en phase gaz (noir) et incorporé dans la supercage de la zéolite Y (blanc) : l'encagement entraîne une légère contraction et distorsion de la géométrie du complexe. Figure reproduite avec permission de la Réf. [76].

Les structures de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et du modèle de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@Y$ ont été optimisées dans les états BS et HS en utilisant différentes fonctionnelles *GGA*s et hybrides. Pour chacun des systèmes, les structures BS ou HS obtenues avec les différentes fonctionnelles sont très semblables. Leur analyse montre que l'encagement entraîne une légère contraction et une légère distorsion de la structure de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (Fig. 4). L'influence de l'encagement sur la structure s'avère plus marquée dans l'état HS que dans l'état BS à cause du volume moléculaire plus grand du complexe dans l'état HS. L'éclatement quadrupolaire ΔE_Q du ^{57}Fe fournit une mesure de la distorsion du complexe et peut être déterminé expérimentalement par spectroscopie Mössbauer. Les valeurs de ΔE_Q obtenues par calculs *DFT* pour $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ isolé et encagé ont pu être corrélées avec le degré de distorsion prédit pour le complexe dans les états BS et HS (voir Réf. [76]). De plus, ces valeurs calculées sont en bon voire excellent accord avec les références expérimentales disponibles.

La *DFT* permet d'arriver efficacement à une description très satisfaisante des structures et propriétés Mössbauer de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@Y$ dans les états HS et BS. Cependant, comme on pouvait l'anticiper (Sec. 3), et comme le montre les données du Tab. 4, l'évaluation en *DFT* de l'énergétique des états de spin du

TABLE 4 – Valeurs calculées des différences d’énergie HS-BS ΔE_{HB} (cm^{-1}) dans $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$; variation $\Delta(\Delta E_{\text{HB}})$ de ΔE_{HB} suite à l’encagement; et décomposition de $\Delta(\Delta E_{\text{HB}})$ en ses contributions géométrique ($\Delta E_{\text{HB}}^{\text{dist}}$) et d’énergie d’interaction hôte-invité ($\Delta E_{\text{HB}}^{\text{int}}$). D’après la Réf. [76].

	PBE	B3LYP*	HCTH	O3LYP	OLYP
Différence d’énergie HS-BS, ΔE_{HB}					
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$	+10087	+3849	+141	-811	+3660
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$	+12004	+5925	+2687	+1941	+6594
$\Delta(\Delta E_{\text{HB}}) = \Delta E_{\text{HB}}[\text{Y}] - \Delta E_{\text{HB}}[\emptyset]$					
$\Delta(\Delta E_{\text{HB}})$	+1917	+2076	+2546	+2752	+2934
$\Delta(\Delta E_{\text{HB}}) = \Delta E_{\text{HB}}^{\text{int}} + \Delta E_{\text{HB}}^{\text{dist}}$					
$\Delta E_{\text{HB}}^{\text{int}}$	+1246	+1267	+1621	+1286	+1331
$\Delta E_{\text{HB}}^{\text{dist}}$	+671	+809	+925	+1466	+1593

composé $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ reste un problème difficile. En effet, la différence d’énergie $\Delta E_{\text{HB}}[\text{Y}]$ calculée varie entre +1941 et +12004 cm^{-1} suivant la fonctionnelle. Néanmoins, toutes les fonctionnelles prédisent que l’encagement induit la déstabilisation de l’état HS par rapport à l’état BS. De plus, les valeurs trouvées pour la variation $\Delta(\Delta E_{\text{HB}})$ de ΔE_{HB} sont très cohérentes entre elles car comprises entre +1917 et +2934 cm^{-1} , et donc avec une variation inférieure à la MPA-SMT. La meilleure estimation de $\Delta(\Delta E_{\text{HB}})$ est donc [76] :

$$\begin{aligned} \Delta(\Delta E_{\text{HB}}) &= \Delta E_{\text{HB}}[\text{Y}] - \Delta E_{\text{HB}}[\emptyset] \\ &= +2500 \pm 1000 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \quad (4)$$

Les notations $X[\emptyset]$ et $X[\text{Y}]$ désignent les valeurs de la grandeur X pour $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ isolé et encagé, respectivement. Pour analyser l’influence des interactions hôte-invité sur l’énergétique des états de spin, $\Delta(\Delta E_{\text{HB}})$ est décomposée en deux contributions $\Delta E_{\text{HB}}^{\text{dist}}$ et $\Delta E_{\text{HB}}^{\text{int}}$. La première est d’origine structurale et s’écrit $\Delta E_{\text{HB}}^{\text{dist}} = E_{\text{HS}}^{\text{dist}} - E_{\text{BS}}^{\text{dist}}$, où E_{Γ}^{dist} est l’énergie requise pour déformer dans l’état de spin Γ le complexe et la supercage pris séparément de leurs structures relaxées à celles qu’ils ont dans $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$. La seconde est la variation de l’énergie des interactions hôte-invité (E^{int}) induite par le changement d’états de spin $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$: $\Delta E_{\text{HB}}^{\text{int}} = E_{\text{HS}}^{\text{int}} - E_{\text{BS}}^{\text{int}}$.

Le Tab. 4 montre que la valeur de $\Delta E_{\text{HB}}^{\text{int}}$ dépend peu de la fonctionnelle utilisée ($\Delta E_{\text{HB}}^{\text{int}} \approx +1300 \text{ cm}^{-1}$), contrairement à celle de $\Delta E_{\text{HB}}^{\text{dist}}$. La variation des valeurs de $\Delta E_{\text{HB}}^{\text{dist}}$ est donc la responsable principale de la dispersion des valeurs de $\Delta(\Delta E_{\text{HB}})$. Elle est due à l’influence de la fonctionnelle sur la description des structures du complexe et de la supercage [76]. $\Delta E_{\text{HB}}^{\text{dist}} > 0$ car la distortion liée à l’encagement est plus grande dans l’état HS que dans l’état BS. On note également que $\Delta E_{\text{HB}}^{\text{int}} > 0$: les interactions hôte-invité sont donc moins stabilisantes suite au changement d’états de spin $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$. L’énergie E^{int} des interactions instantanées entre deux fragments peut être décomposée suivant [77, 78]

$$E^{\text{int}} = E^{\text{elstat}} + E^{\text{Pauli}} + E^{\text{orb}}. \quad (5)$$

E^{elstat} est l’énergie d’interaction électrostatique classique entre les distributions de charges non perturbées de l’hôte et de l’invité. E^{Pauli} correspond à la répulsion de Pauli qui est responsable de toute répulsion stérique entre les deux entités. E^{orb} est l’énergie d’interaction orbitalaire, c’est-à-dire l’énergie gagnée en permettant à la densité électronique de se relaxer. Le Tab. 5 présentent les résultats obtenus par l’application de cette analyse à l’étude des interactions hôte-invité dans $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$. Les interactions sont liantes

dans les deux états de spin ($E_{\Gamma}^{\text{int}} < 0$) et la liaison est plus électrostatique que covalente ($E_{\Gamma}^{\text{elstat}} < E_{\Gamma}^{\text{orb}} < 0$; $\Gamma = \text{LS}, \text{BS}$). La contribution majoritaire à $\Delta E_{\text{HB}}^{\text{int}}$ vient de la répulsion de Pauli, ce qui intuitivement s'explique par l'augmentation du volume du complexe. Mais $\Delta E_{\text{HB}}^{\text{Pauli}}$ ne représente que $\approx 53\%$ de $\Delta E_{\text{HB}}^{\text{int}}$: les interactions électrostatiques et orbitales sont moins stabilisantes et contribuent de manière comparable aux $\approx 47\%$ restant de $\Delta E_{\text{HB}}^{\text{int}}$. Cela est moins accessible à l'intuition.

TABLE 5 – Analyse des interactions hôte-invité dans $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ (énergies en cm^{-1} ; résultats OLYP) [76].

	$E_{\Gamma}^{\text{elstat}}$	$E_{\Gamma}^{\text{Pauli}}$	E_{Γ}^{orb}	E_{Γ}^{int}
$\Gamma = \text{BS}$	-15558	+17442	-12158	-10274
$\Gamma = \text{HS}$	-15251	+18099	-11874	-9026
	$\Delta E_{\text{HB}}^{\text{elstat}}$	$\Delta E_{\text{HB}}^{\text{Pauli}}$	$\Delta E_{\text{HB}}^{\text{orb}}$	$\Delta E_{\text{HB}}^{\text{int}}$
	+307	+657	+284	+1248

En fait, pour une géométrie donnée du système $[\text{M}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ où M^{2+} est un dication de métal de transition, les énergies d'interactions hôte-invité s'avèrent ne pas dépendre de l'état de spin du dication, ni même de sa nature. Cela a permis de définir les interactions hôte-invité dans le système $[\text{M}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ comme étant *les interactions à couches fermées entre la première sphère de coordination du complexe définie par les ligands et la deuxième sphère de coordination définie par la supercage, sous les effets polarisants du dication* [76]. La bonne performance de la plupart des fonctionnelles modernes pour la description de ces interactions à couches fermées explique la bonne qualité des résultats obtenus. La meilleure estimation actuelle de $\Delta E_{\text{HB}}[\emptyset]$ obtenue par calculs *CASPT2* est de $3700 \pm 1000 \text{ cm}^{-1}$ [12, 13]. On obtient alors [Eq. (4)] comme meilleure estimation pour l'énergétique des états de spin dans $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$

$$\Delta E_{\text{HB}}[\text{Y}] = 6200 \pm 1500 \text{ cm}^{-1}. \quad (6)$$

et une différence des énergies de zéro-point de $\Delta E_{\text{HB}}^{\circ}[\text{Y}] \approx 5400 \text{ cm}^{-1}$ [76]. Dans la théorie de la relaxation $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ [75], cette valeur de $\Delta E_{\text{HB}}^{\circ}[\text{Y}]$ correspond à une durée de vie $\tau_{\text{HS}} = 1/k_{\text{HB}}(T \rightarrow 0)$ de l'état HS de moins de 10 ns. Cela est en accord avec la limite $\tau_{\text{HS}}[\text{Y}] \leq 60 \text{ ns}$ déduite d'expériences de spectroscopie Mössbauer d'émission [79].

L'étude du composé $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ montre que la *DFT* permet de prendre en compte les effets d'environnement de manière efficace et fiable et d'arriver à une analyse fine des interactions hôte-invité. Pour les composés cristallins, les calculs *DFT* périodiques peuvent être appliquées à l'étude approfondie des effets d'empilement et de contre-ions en phase solide. De façon similaire, l'étude des complexes en solution par simulations de dynamique moléculaire permettra de progresser dans la compréhension de l'influence du solvant et des fluctuations thermiques sur leurs propriétés structurales et électroniques. Ainsi, l'étude récente d'une solution aqueuse de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{Cl})_2$ à 300 K par simulations de dynamique moléculaire [80] a permis de décrire les structures du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et de sa couche de solvatation ainsi que leur dépendance vis-à-vis de l'état de spin (Fig. 5).

6 L'Avenir

Des progrès majeurs ont été réalisés durant la dernière décennie dans la modélisation des complexes à transition de spin. En reprenant l'idée des trois points de Pauling présentée au début du chapitre, il nous faut d'abord préciser que la *LFT* (le premier point) n'a pas été à proprement parler supplantée; celle-ci

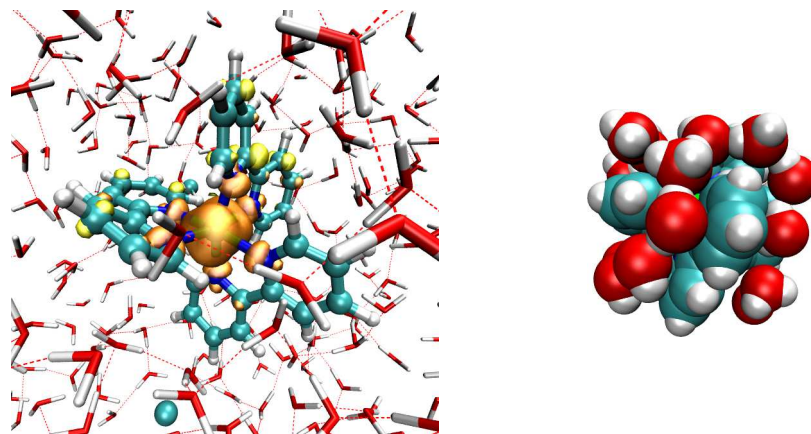


FIGURE 5 – Etude par simulations de dynamique moléculaire Car-Parrinello d’une solution aqueuse de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{Cl})_2$ à 300 K dans les états BS et HS : (gauche) cliché pris sur la trajectoire HS montrant $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, un anion Cl^- , des molécules d’eau et la densité de spin centrée sur le fer ; (droite) cliché pris sur la trajectoire BS montrant la première sphère de solvation du complexe qui est constituée de molécules d’eau intercalées dans les sillons définis par les espaces entre les ligands. D’après la Réf. [80].

restant particulièrement bien ancrée dans la communauté des expérimentateurs. Les avancées viennent du fait que, dans un effort concerté, les travaux de différents groupes ont convergé pour fermement établir le second point de Pauling (la *DFT* et la *TDDFT*). La *DFT* est non seulement performante pour le calcul des géométries, des fréquences vibrationnelles et autres propriétés des complexes dans les états BS et HS, mais elle permet désormais de caractériser leurs énergétiques des états de spin avec une plus grande confiance. Des modes opératoires ont été développés à cet effet. Ceux-ci comprennent la reparamétrisation des hybrides, l’utilisation de fonctionnelles permettant de descendre l’échelle de Jacob, et la mise en évidence d’invariants qui devraient permettre de fortement réduire la dépendance des résultats vis-à-vis du choix de la fonctionnelle. Les progrès accomplis concernent également le troisième point de Pauling, et une synergie commence à émerger entre les deuxième et troisième points. Ainsi, Les calculs *CASPT2* sont maintenant en mesure de valider les résultats *DFT* pour l’énergétique des états de spin des complexes de tailles petites et moyennes. A l’avenir, nous nous attendons à un nombre croissant de calculs *CASPT2* sur des complexes à transition de spin. Toutefois, la *DFT* et la *TDDFT* continueront d’être nos outils principaux, notamment pour l’étude des systèmes plus grands, et en particulier, la prise en compte des effets d’environnement et de photodynamique. Nous avons présenté des premiers travaux allant dans ce sens.

Remerciements

LMLD et MEC tiennent à souligner que les travaux décrits ici ont été réalisés dans le contexte des GDRs COMES (COMmutation Moléculaire à l’Etat Solide) et MCM (Magnétisme et COMmutation Moléculaires). MEC a également préparé cet article dans le contexte du Réseau thématique de recherche avancée (RTRA) : Nanosciences aux limites de la nanoélectronique de la Région Rhône-Alpes et du *Rhône-Alpes Associated Node of the European Theoretical Spectroscopy Facility (ETSF)*. LMLD remercie le Fonds National Suisse (FNS) pour le financement et le Centre Suisse de Calculs Scientifiques (CSCS) pour les ressources computationnelles. Nous tenons tous deux (LMLD et MEC) à chaleureusement remercier les personnes avec qui nous avons collaboré pour les études présentées : Christina Ambrus, Nahid Amstutz, Nabil Berkaine, Sébastien Bonhommeau, Serguei A. Borshch, Azzedine Bousseksou, Henry Chermette, Philippe Demont, Cristian Enachescu, Paul Fleurat-Lessard, Antony Fouqueau, Georg Ganzenmüller, Thomas Guillon, Andreas Hauser,

Damien Jouvenot, Elmer Krausz, Itana Krivokapic, Jean-François Létard, Frédérique Loiseau, Sébastien Mer, Gábor Molnár, Frank Neese, Marcus Reiher, José Sanchez Costa, Philip Tregenna-Piggott, Alfredo Vargas, C. Muhavini Wawire, Samir Zein, et Mohamed Zerara.

Références

- [1] P. Gütllich, H. A. Goodwin (Eds.), *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I-III*, Vol. 233-235 of *Top. Curr. Chem.*, Springer-Verlag, Heidelberg, 2004.
- [2] G. E. P. Box, N. R. Draper, *Empirical Model-Building and Response Surfaces*, Wiley, 1987, p. 424.
- [3] Dans un entretien à l'Université de Pisa, le 9 septembre 1993, Roy McWeeny disait "There is one anecdote here that might be of interest. At one of the first meetings I ever went to, I think it was in '57, both Pauling and Mulliken were present. It was a meeting arranged by Löwdin in Sweden. And at that meeting the phrase was coined : 'The Pauling Point'. That is the point at which - when you get oscillating results - you stop. Because Pauling always right was, he stopped at the right point!" Voir <http://www.quantum-chemistry-history.com/McWee1.htm>.
- [4] B. N. Figgis, M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley-VCH, New York, 2000.
- [5] B. O. Roos, P. R. Taylor, P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.*, 1980, **48**, 157–173.
- [6] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, K. Wolinski, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 5483–5488.
- [7] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 1218–1226.
- [8] F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 9428–9443.
- [9] J. Miralles, O. Castell, R. Caballol, J.-P. Malrieu, *Chem. Phys.*, 1993, **172**, 33–43.
- [10] J. Miralles, J.-P. Daudey, R. Caballol, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **198**, 555–562.
- [11] H. Bolvin, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 7525–7534.
- [12] K. Pierloot, S. Vancoillie, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 124303.
- [13] K. Pierloot, S. Vancoillie, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 034104.
- [14] M. Kepenekian, V. Robert, B. L. Guennic, C. de Graaf, *J. Comput. Chem.*, 2009, **30**, 2327–2333.
- [15] M. Kepenekian, V. Robert, B. L. Guennic, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 114702.
- [16] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1927, **23**, 542–548.
- [17] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 1927, **6**, 602–607.
- [18] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1930, **26**, 376–385.
- [19] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 4 of *International Series in Pure and Applied Physics*, McGraw-Hill, 1974.
- [20] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, **136**, B864–B871.
- [21] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1979, 6062–6065.
- [22] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965, **140**, A1133–A1138.
- [23] J. P. Perdew, K. Schmidt in *Density Functional Theory and Its Applications to Materials*, V. E. V. Doren, K. V. Alseoy, P. Geerlings (Eds.), American Institute of Physics, Melville, New York, 2001, p. 1.
- [24] M. E. Casida, *J. Molec. Struct. (Theochem)*, 2009, **914**, 3.
- [25] J. P. Perdew, A. Ruzsinsky, L. A. Constantin, J. Sun, G. I. Csonka, *J. Chem. Theory Comput.*, 2009, **5**, 902.

- [26] J. P. Perdew, L. A. Constantin, *Phys. Rev. B*, 2007, **75**, 155109.
- [27] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, New York, 2000.
- [28] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [29] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory, An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer-Verlag, New York, 1990.
- [30] A. Görling, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**, 4229–4232.
- [31] A. Görling, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 062203.
- [32] I. G. Kaplan, *Int. J. Quantum Chem.*, 2007, **107**, 2595–2603.
- [33] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **52**, 997–1000.
- [34] M. E. Casida in *Recent Advances in Density Functional Methods. Part I*, Vol. 1 of *Recent Advances in Computational Chemistry*, D. P. Chong (Ed.), World Scientific, Singapore, 1995, pp. 155–192.
- [35] R. van Leeuwen, *Int. J. Mod. Phys. B*, 2001, **15**, 1969–2023.
- [36] C. Daniel, *Coordination Chem. Rev.*, 2003, **238-239**, 141.
- [37] M. A. L. Marques, E. K. U. Gross, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2004, **55**, 427.
- [38] A. Dreuw, M. Head-Gordon, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 4009.
- [39] G. D. Mahan, K. R. Subbaswamy, *Local Density Theory of Polarizability*, Plenum, New York, 1990.
- [40] M. A. L. Marques, C. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, E. K. U. Gross (Eds.), *Time-Dependent Density-Functional Theory*, Vol. 706 of *Lecture Notes in Physics*, Springer, Berlin, 2006.
- [41] M. Head-Gordon, E. Artacho, *Physics Today*, 2008, **61 (4)**, 58.
- [42] A. D. Becke, *Phys. Rev. B*, 1988, **38**, 3098.
- [43] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 1986, **33**, 8822.
- [44] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **38**, 3098.
- [45] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 1996, **54**, 16533, Erratum, *ibid* **57**, 14999 (1988).
- [46] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865, Erratum, *ibid* **78**, 1386 (1997).
- [47] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 7413.
- [48] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 1980, **58**, 1200.
- [49] A. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
- [50] A. Fouqueau, S. Mer, M. E. Casida, L. M. Lawson Daku, A. Hauser, T. Mineva, F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 9473.
- [51] A. Fouqueau, M. E. Casida, L. M. Lawson Daku, A. Hauser, F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 044110.
- [52] O. Salomon, M. Reiher, B. A. Hess, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 4729–4737.
- [53] L. M. Lawson Daku, A. Vargas, A. Hauser, A. Fouqueau, M. E. Casida, *ChemPhysChem*, 2005, **6**, 1393–1410.
- [54] A. Hauser, C. Enachescu, M. Lawson Daku, A. Vargas, N. Amstutz, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 1642–1652.
- [55] F. A. Hamprecht, A. J. Cohen, D. J. Tozer, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 6264.
- [56] T. V. Voorhis, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 400.
- [57] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6158.

- [58] N. C. Handy, A. J. Cohen, *Mol. Phys.*, 2001, **99**, 403.
- [59] G. Ganzenmüller, N. Berkaine, A. Fouqueau, M. E. Casida, M. Reiher, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 234321.
- [60] M. Swart, *J. Chem. Theory Comput.*, 2007, **4**, 2057.
- [61] M. Reiher, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 6928–6935.
- [62] S. Zein, S. A. Borshch, P. Fleurat-Lessard, M. E. Casida, H. Chermette, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 014105.
- [63] M. Grätzel, *Nature*, 2001, **414**, 338.
- [64] A. Vargas, M. Zerara, E. Krausz, A. Hauser, L. M. Lawson Daku, *J. Chem. Theory Comput.*, 2006, **2**, 1342–1359.
- [65] M. E. Casida, A. Ipatov, F. Cordova in *Time-Dependent Density-Functional Theory*, Vol. 706 of *Lecture Notes in Physics*, M. A. L. Marques, C. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, E. K. U. Gross (Eds.), Springer, 2006, pp. 243–257.
- [66] A. Ipatov, F. Cordova, L. Joubert Doriol, M. E. Casida, *J. Molec. Struct. (Theochem)*, 2009, **914**, 60.
- [67] B. Natarajan, T. Deutsch, S. Bruneau, L. Joubert Doriol, B. E. Fleurinor, M. E. Casida, E. Cisneros, A. Vela, *On Using Time-Dependent Density-Functional Theory to Go Beyond Ligand Field Theory : Spin-Contamination and State Assignment for the Excited States of $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$* , work in progress.
- [68] F. Cordova, L. Joubert Doriol, A. Ipatov, M. E. Casida, C. Filippi, A. Vela, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 164111.
- [69] E. Tapavicza, I. Tavernelli, U. Röthlisberger, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**, 023001.
- [70] R. Mirić, U. Werner, V. Bonačić-Koutecký, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 164118.
- [71] E. Tapavicza, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, C. Filippi, M. E. Casida, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 124108.
- [72] U. Werner, R. Mitrić, T. Suzuki, V. Bonačić-Koutecký, *Chem. Phys.*, 2008, **349**, 319.
- [73] M. Barbatti, J. Pitner, M. Pederzoli, R. M. U. Werner, V. Bonačić-Koutecký, H. Lischka, *Chem. Phys.*, 2010, **375**, 26.
- [74] B. G. Levine, C. Ko, J. Quenneville, T. J. Martinez, *Mol. Phys.*, 2006, **104**, 1039.
- [75] A. Hauser in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*, Vol. 234 of *Top. Curr. Chem.*, P. Gülich, H. A. Goodwin (Eds.), Springer-Verlag, Heidelberg, 2004, pp. 155–198.
- [76] A. Vargas, A. Hauser, L. M. Lawson Daku, *J. Chem. Theory Comput.*, 2009, **5**, 97–115.
- [77] K. Morokuma, *Acc. Chem. Res.*, 1977, **10**, 294–300.
- [78] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca, C. Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.*, 2001, **22**, 931.
- [79] G. Vankó, S. Nagy, Z. Homonnay, A. Vértés, *Hyperfine Interact.*, 2000, **126**, 163.
- [80] L. M. Lawson Daku, A. Hauser, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 1830.