

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

## UNIVERSITE EL-HADJ LAKHDAR



FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

### MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister

Spécialité : Chimie Physique

Option: Chimie Théorique

Présenté par :

**BENACER HOURIA**

**Thème :**

**ETUDE DFT DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE ET MOLECULAIRE D'UNE  
FAMILLE DE COMPLEXES CYCLOPENTADIENYLE D'ACTINIDES A LIGAND  
FONCTIONNELS SANS ANALOGUES AVEC LES METAUX DE TRANSITION.**

*Soutenue devant la commission de jury le : 24/01/2009*

**Président : Mr. Dibi Amar                      Professeur, Université de Batna**

**Examineurs :**

**Mr. Zouchoune Bachir                      Professeur, C. U. d'Oum El Bouaghi**

**Mr. Djebaili Abdelbaki                      Professeur, Université de Batna**

**Rapporteur : Mr. Belkhiri Lotfi              Maitre de Conférences, Université de Constantine**

# REMERCIEMENTS

الحمد لله الذي تتم بنعمه الصالحات

*Avant tout, Nous remercions "Allah" tout puissant de nous avoir donné la volonté .la santé et la patience durant nos années d'études et surtout pendant la réalisation ce mémoire.*

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de chimie moléculaire du contrôle de l'environnement et des mesures physico-chimique (LACMOM) de l'université Mentouri de Constantine sous la direction du Docteur Belkhiri Lotfi, Maître de conférences.

Mes premiers remerciements s'adressent conjointement et tout naturellement à Belkhiri Lotfi pour la qualité de son encadrement, ses compétences et ses conseils qui m'ont permis de mener à bien ce projet. Je lui suis également reconnaissante pour sa disponibilité et sa qualité humaine qui m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Dibi Amar, Professeur à l'Université EL-HADJ LAKDAR de Batna, d'avoir accepté d'être le Président de ce jury et d'avoir bien jugé ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Zouhoune Bachir, Professeur au centre universitaire d'Oum El Bouaghi, pour avoir accepté de faire partie du jury et d'apporter ces observations sur ce travail.

Je remercie vivement Monsieur Djebaili Abdelbaki, Professeur à l'Université EL-HADJ LAKDAR de Batna, pour avoir accepté de juger ce travail.

Un grand merci aussi à toutes les personnes qui ne sont pas citées et qui ont néanmoins contribué à ce travail.

# إهداء

أهدي هذا العمل المتواضع إلي الوالدين الكريمين اللذين أحطان برعايتهما وحنانهما

إلي جميع الأساتذة والطالبات والأمهات بالمدرسة القرآنية عبد الحميد ابن باديس

إلي إخوتي وأخواتي وكل العائلة وإلي كافة زميلاتي

إلي أساتذتي ومشايخي خاصة

## SOMMAIRE

Abréviation

**Introduction générale** 01

### Chapitre I :

#### Aspects Théorique et Méthodologique

**1. Méthodes de la chimie quantiques** 04

1.1. Introduction 04

1.2. Méthode de Hartree-Fock 04

1.3. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) 05

1.3.1. Fondement de la théorie DFT 05

1.3.2. Méthode de Kohn et Sham 06

1.3.3. Approximation de la densité locale LDA 08

1.3.4. Méthode  $X\alpha$  09

1.3.5. Approximation de la densité de spin locale LSDA 10

1.3.6. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) 10

1.3.7. Equations de Kohn et Sham 11

1.4. Traitement des effets relativistes 12

1.5. Le logiciel ADF (Amsterdam Density Functional) 14

1.6. Références 16

**2. Les effets relativistes** 17

2.1. Introduction 17

2.2. Équation non relativiste de Schrödinger 17

2.3.Équation relativiste de Dirac	19
2. 3.1. Formalisme de Dirac	19
2.3.2. Solutions de l'équation de Dirac pour l'électron libre	19
2.3.3. Équation de Dirac Polyélectronique	22
2.4. Les effets relativistes	23
2.4.1. Définitions	23
2.4.2. Les trois termes relativistes	24
a) Contraction relativiste	24
b) Couplage spin-orbite	25
c) Terme de Darwin	25
2.5. Conclusion	25
2.6. Références	26

## **Chapitre II :**

### **Effets relativistes sur les géométries moléculaires des complexes**



1. Introduction	27
2. Structure cristalline de l'ion d'uranyle $\text{UO}_2^{2+}$	28
3. Calculs DFT des géométries moléculaires des ions $\text{MO}_2^{q+}$	29
4. Calcul LT (Linear Transition) : variation de l'énergie $E = f(\text{O-M-O})$	30
5. Calcul et analyse de la structure électronique	33
a) Approche EHT	33
b) Approche DFT et analyse de Mulliken	35
6. Analyse orbitélaire DFT et diagramme des OM	35
7. Conclusion	39
8. Références	40

## Chapitre III :

### Complexes bis (cyclopentadiényle) de métaux de transition et d'actinides $\text{Cp}_2\text{MX}_2$ ( $\text{M}^{+4} = \text{Zr, Mo, W, Th et U}$ ).

1. Introduction	41
2. Complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MX}_2$ à ligand X $\sigma$ donneur	42
3. Le ligand cyclopentadiényle $\text{C}_5\text{H}_5$ : Cp	42
4. Calcul DFT des géométries moléculaires $\text{Cp}_2\text{AnCX}_2$	44
4.1. Analyse de la structure électronique	45
4.2. Calcul de fragments	46
5. Cas de complexes $\text{Cp}_2\text{AnCN}_2$ à ligand $\text{CN}^-$ $\pi$ accepteur	47
5.1. Analyse Mulliken	50
5.2. Diagramme des OM	51
5.3. Calcul de fragments	52
6. Etude comparative des complexes à ligands OH, SH et CN	53
6.1. Analyse Mulliken	55
6.2. Diagramme des OM	55
6.3. Calcul de fragments	56
7. Conclusion	58
8. Références	59

## Chapitre IV:

### Complexes tris (cyclopentadiényle) $\text{Cp}_3\text{M}$ et $\text{Cp}_3\text{ML}$

( $\text{M}^{+3} = \text{Ce, Nd, Zr, Th et U}$  ;  $\text{L} = \text{CO, N}_2$ )

1. Introduction	60
2. Calculs DFT	63
2.1. Analyse Mulliken	64
2.3. Diagramme des OM	65
3. Etude des complexes tris (cyclopentadiényle) $\text{An}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{L}$	69
3.1. Etude des complexes carbonylés $\text{Cp}_3\text{MCO}$	69
3.1. 1. Calcul des géométries de l'état fondamental	70
3.1. 2. Analyse Mulliken	71
3.1.3. Diagramme des OM	72
3.2. Etude des complexes triscyclopentadiényles $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{An}(\text{N}_2)$	73
3.2.1 Calcul des géométries des complexes $(\eta^1\text{-N}_2)$ et $(\eta^2\text{-N}_2)$	74
3.2.2 Analyse Mulliken	75
3.2.3 Diagramme des OM	77
4. Conclusions	79
5. Références	82
<b>Conclusion générale</b>	<b>83</b>

## **Annexe : les propriétés des éléments f**

1. Introduction	86
1.1. Origine et utilisation des terres rares	86
2. Quelques propriétés des éléments f	88
2.1. Configuration électronique	88
2.2. Degré d'oxydation	89
2.3. Contraction Lanthanidique et Actinidique	92
2.4. Relativité et conséquences orbitales	91
2.5. Couplage spin orbital	92
3. Références	95

### Tableau des abréviations

<b>Abréviation</b>	<b>Désignation</b>
An	Actinide
M	metal
Cp	Cyclopentadiényle
L	ligand
EHT	Extended Huckel Theory
DFT	Density Functional Theory (théorie de la fonctionnelle de la densité).
OM	Orbitale Moléculaire
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (Orbitale la plus Haute Occupée).
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Orbitale la plus Basse Vacante).
EVM	Electron valence metal

# **Introduction générale**

Durant ces dernières décennies, les études sur les composés 4f des lanthanides et 5f des actinides, ont connu un développement remarquable tant au niveau expérimental que théorique. L'utilisation de ligands cycliques anioniques et aromatiques de type  $C_nH_n$  ( $n = 5, 6, 7$  et  $8$ ) ont permis de stabiliser les états d'oxydation élevés des ions actinides  $An^{+q}$  ( $q > 3$ ). Ceci, a conduit à la synthèse d'un grand nombre de complexes organoactinides dotés de propriétés électroniques, physico-chimiques et magnétiques très intéressantes.

La présence des électrons f actifs notamment pour les éléments actinides, incite à une comparaison avec les métaux de transition dont les électrons d sont souvent impliqués dans des liaisons covalentes. De plus, certains composés d'actinides n'ont pas d'analogues en chimie organométallique des éléments d. La présence donc d'orbitales 5f sur le métal d'actinide et des effets relativistes sont certainement à l'origine de leur existence.

La chimie de coordination des actinides, bien que moins développée que celle des métaux de transition, est bien unique. Ainsi, il est démontré que, du fait du comportement intermédiaire des orbitales 5f (entre les 3d délocalisées et les 4f localisées), la présence de liaisons à caractère covalent n'est pas à exclure entre l'actinide et le ligand. A l'inverse, la famille des lanthanides, souvent présentée comme analogue puisque comportant également des orbitales de valence f, ne présente qu'un degré d'oxydation +3 le plus stable (à quelques exceptions près) et des interactions cation-ligand essentiellement à caractère ionique.

La chimie organoactinide, comparativement à celle des éléments d, pose encore de nombreuses questions ; la nature précise des liaisons actinide-ligand, le rôle que peut jouer les orbitales 5f et 6d dans la covalence de ces complexes et l'influence des effets relativistes restent des aspects importants à élucider et à quantifier.

Nous nous sommes donc intéressés à l'étude d'une série de complexes organométalliques des éléments actinides sans analogues avec les métaux de transition pour tenter d'analyser le rôle clé que peut jouer les orbitales 5f dans la stabilisation de ces composés. Dans notre étude, nous mettrons en œuvre la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans sa formulation

relativiste. En effet, la DFT constitue de nos jours une bonne alternative aux théories post-Hartree-Fock qui sont beaucoup plus coûteuses en temps de calcul.

Tous nos calculs ont été réalisés moyennant le code ADF (Amsterdam Density Functional) qui est bien adapté à l'étude de tels systèmes organoactinides. La fonctionnelle d'échange-corrélation que nous avons choisi est celle de Becke-Perdew (BP86) et les effets relativistes étant pris en compte dans le cadre de l'Approximation Régulière d'Ordre Zéro (ZORA). La méthode de calcul retenue ZORA/TZP/BP86 s'est révélée performante, dans la prédiction des géométries moléculaires en accord avec les données des structures expérimentales disponibles.

Outre une introduction générale, le manuscrit est présenté en quatre chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre est consacré aux aspects théoriques et méthodologiques et se compose de deux parties : la première partie, est consacré aux méthodes modernes de la chimie quantique (méthode de Hartree-Fock et méthodes DFT). La deuxième partie est une présentation générale de l'équation non relativiste de Schrödinger et l'équation relativiste de Dirac et un aperçu sur les effets relativistes les plus marquants (masse-vitesse, terme de Darwin et spin-orbite). Ce comparatif, permet d'apprécier l'évolution des techniques et méthodes de calculs utilisés en chimie.

Le deuxième chapitre, comprend nos résultats DFT obtenus dans le cadre d'une étude entreprise sur les entités iso-électroniques d'actinyles  $MO_2^{n+}$  ( $n = 0, +2$ ), où M est soit un actinide soit un élément de transition, Mo ou W. Le but de cette étude étant l'analyse de l'importance des effets relativistes sur le calcul de la géométrie moléculaire (linéaire ou coudée) que peut adopter cette entité sans ou avec les effets relativistes.

Le troisième chapitre quant à lui, est consacré à l'étude comparative d'une famille de complexes metallocène bis (cyclopentadiényle) de formule  $Cp_2MX_2$  ( $Cp = C_5H_5$ ;  $M = U, Th, Mo, Zr$  et  $W$ ;  $X = Cl$  et  $CN$ ). Nous avons également entrepris des calculs DFT sur les complexes  $Cp_2UX_2$  avec différents ligands ( $X = OH, SH, CN$ ) afin d'étudier la nature des interactions entre l'ion uranium et le ligand  $X$  qu'il soit  $\sigma$  donneur ou  $\pi$  accepteur.

Le quatrième chapitre enfin, porte sur l'étude d'une autre famille de complexes organoactinides tris (cyclopentadiényle) de type  $Cp_3An$  et  $Cp_3AnL$  ( $L = CO, N_2$ ) qui n'ont pas d'analogues avec les métaux  $d$ . Nous avons pu mettre en évidence le rôle déterminant des orbitales  $5f$  de l'actinide qui conduisent à une stabilisation supplémentaire des complexes relativement aux métaux de transition.

Les conclusions principales de ce travail sont données à la fin du manuscrit.

# Chapitre I

**Aspects Théorique et Méthodologique**

## 1. Méthodes de la chimie quantique

### 1.1. Introduction :

L'état d'un système à  $N$  noyaux et  $n$  électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde  $\psi$  satisfaisant l'équation de Schrödinger [1].

$$H\psi = E\psi \quad (1.1)$$

$\psi$ : sont les fonctions propres de  $H$

$E$ : sont les valeurs propres de  $H$

L'hamiltonien  $H$  total d'une molécule comportant  $N$  noyaux et  $n$  électrons, est défini par la somme de cinq termes (terme cinétique des électrons, terme cinétique des noyaux, terme de répulsions électrons-électrons, terme de répulsions noyaux-noyaux et terme d'attractions électrons-noyaux).

$$H = -\frac{\hbar^2}{2.m_e} \sum_i^n \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2.M_k} \sum_k^N \Delta_k + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k>L}^N \frac{Z_k \cdot Z_L e^2}{r_{kL}} - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_k \cdot e^2}{R_{ki}} \quad (1.2)$$

Born et Oppenheimer [2] ont proposé l'approximation des noyaux fixes qui consiste à séparer l'hamiltonien électronique de l'hamiltonien nucléaire. Dans le cadre de cette approximation (et en se plaçant dans le cadre non relativiste), l'hamiltonien  $H$  peut se réduire à la forme suivante :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_k e^2}{R_{ki}} + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.3)$$

La résolution exacte de l'équation (1.1) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénites. Pour les systèmes poly-électroniques, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée.

### 1.2. Méthode de Hartree Hartree-Fock

La fonction d'onde polyélectronique de Hartree ne vérifie ni le principe d'indiscernabilité des électrons ni le principe d'exclusion de Pauli. Pour tenir-compte de ces deux principes, Fock [3] a proposé d'écrire la fonction d'onde totale  $\Psi$  sous forme d'un déterminant, appelée déterminant de Slater [4], dont la forme abrégée pour un système à couches fermées est:

$$\psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{(n!)^{1/2}} \left| \Phi_1(1)\overline{\Phi_1}(2)\dots\Phi_m(2m-1)\overline{\Phi_m}(2m) \right| \quad (1.4)$$

Avec

$$\Phi_1(1) = \Phi_1(1)\alpha(1) \quad (1.5)$$

$$\overline{\Phi_1}(2) = \Phi_1(2)\beta(2) \quad (1.6)$$

$\Phi$  est une orbitale moléculaire monoélectronique.  $\alpha$  et  $\beta$  sont les fonctions de spin.

### 1.3. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

#### 1.3.1. Fondement de la théorie DFT :

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonctions de la densité furent Thomas (1927), Fermi (1927, 1928) et Dirac (1930) sur le modèle du gaz uniforme d'électrons non interagissant. Le but des méthodes DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de relier la densité électronique à l'énergie [5]. Cependant, la DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [6] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.

#### \*1<sup>er</sup> théorème de Hohenberg et Kohn :

Enoncé : « L'énergie moléculaire, la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(x, y, z)$  ». [6]

Rappelons l'expression de l'Hamiltonien électronique d'un système polyélectronique :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i v(r_i) \quad (1.7)$$

$$v(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (1.8)$$

Avec

$V(r_i)$  : potentiel externe de l'électron  $i$  :

Ce potentiel correspond à l'attraction de l'électron (i) avec tous les noyaux qui sont externes par rapport au système d'électrons.

$\rho_{0(r)}$  : exprime la densité électronique au point r (nombre d'électrons). En intégrant cette densité ponctuelle sur toute l'espace, on obtient le nombre total d'électrons :

$$\int \rho_0(r) dr = n \quad (1.9)$$

L'énergie totale peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles :

$$E_0[\rho_0] = V_{ne}[\rho_0] + T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (1.10)$$

Avec

$$V_{ne}[\rho_0] = \int \rho_0(r) v(r) dr \quad (1.11)$$

Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut s'écrire :

$$E_0[\rho] = \int \rho_0(r) v(r) dr + F[\rho_0] \quad (1.12)$$

Avec

$$F[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (1.13)$$

La fonctionnelle F  $[\rho_0]$  est inconnu.

### \*2<sup>ème</sup> théorème de Hohenberg et Kohn :

Enoncé : « Pour une densité d'essai  $\tilde{\rho}(r)$ , telle que  $\tilde{\rho}(r) \geq 0$  et  $\int \tilde{\rho}(r) dr = n$ , l'inégalité suivante est vérifiée :

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad (1.14)$$

Ce théorème est l'équivalent du principe vibrationnel.

### 1.3.2. Méthode de Kohn et Sham :

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent pas une procédure pour calculer l'énergie  $E_0$  à partir de  $\rho_0$ , ni comment déterminer  $\rho_0$ , sans déterminer, au préalable, la fonction d'onde. C'est Kohn et Sham, en 1965, qui ont élaboré une méthode pratique pour trouver  $E_0$  a

partir de  $\rho_0$ , [7]. Ils ont considéré un système fictif de référence, noté s, constitué par les n électrons non interagissant. Le système de référence est choisi de telle façon à avoir :

$$\rho_s(r) = \rho_0(r) \quad (1.15)$$

Etant donné que les électrons n'interagissent pas entre eux dans le système de référence, l'hamiltonien de système de référence s'écrit :

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[ -1/2\nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{KS} \quad (1.16)$$

Avec

$$h_i^{KS} = -1/2\nabla_i^2 + v_s(r_i) \quad (1.17)$$

Par conséquent, les équations de Kohn et Sham, pour l'électron i, peuvent s'écrire comme suit :

$$h_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (1.18)$$

$\theta_i^{KS}$  : Orbitale de Kohn et Sham de l'électron i.

### \*Terme d'échange d'échange-corrélation

Soit  $\Delta T$  la différence de l'énergie cinétique entre le système réel (électrons interagissant) et le système fictif (électrons non-interagissant)

$$\Delta T = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (1.19)$$

Donc :

$$\Delta V = V_{ee}[\rho] - 1/2 \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (1.20)$$

$\Delta V$  est la différence entre la vraie répulsion électron-électron et la répulsion coulombienne entre deux distributions de charge ponctuelle. L'énergie s'écrit alors :

$$E_V[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + 1/2 \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (1.21)$$

La fonctionnelle d'énergie d'échange- corrélation est définie comme suit :

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (2.22)$$

$$E_V[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + 1/2 \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (1.23)$$

Le problème majeur pour les calculs DFT, selon le schéma de Kohn et Sham, est de trouver une bonne approximation pour l'énergie échange- corrélation  $E_{xc}$ .

Les orbitales de KS permettent de calculer la densité électronique  $\rho_0$  à l'aide de la formule suivante :

$$\rho_0 = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{ks}|^2 \quad (1.24)$$

Les orbitales de KS permettent également de calculer le cinétique du système de référence  $T_s$ .

De cette manière, l'énergie  $E_0$  peut s'écrire :

$$E_0 = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1\alpha}} dr_1 - 1/2 \sum_{i=1}^n \langle \theta_i^{ks}(1) | \nabla_1^2 | \theta_i^{ks}(1) \rangle + \quad (1.25)$$

$$1/2 \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho]$$

L'équation aux valeurs propres correspondante est de la forme :

$$\left[ \frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{xc}(1) \right] \theta_i^{ks}(1) = \epsilon_i^{ks} \theta_i^{ks}(1) \quad (1.26)$$

Le potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}$  est défini comme la dérivée de l'énergie échange-corrélation  $E_{xc}$ , par rapport à la densité électronique :

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (1.27)$$

Il existe plusieurs approximations de ce potentiel d'échange-corrélation.

### 1.3.3. Approximation de la densité locale LDA :

Hohenberg et Khon ont montré que si  $\rho$  varie extrêmement lentement avec la position, l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho_s]$  peut s'écrire comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho) dr \quad (1.28)$$

$\varepsilon_{xc}$  : étant l'énergie d'échange-corrélation par électron. Cette quantité est exprimée comme la somme des deux contributions :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (1.29)$$

**Avec**

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} (\rho(r))^{1/3} \quad (1.30)$$

**Donc**

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho \varepsilon_x dr = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int [\rho(r)]^{4/3} dr \quad (1.31)$$

Le terme de corrélation  $\varepsilon_c(\rho)$  est exprimé par la formule de Vosko, Wilk, et Nusair (VWN) [8]. Cette formule assez compliquée est donnée dans la référence [9, page 183].

#### \* Fonctionnelles $E_x$ et $E_c$

La fonctionnelle  $E_{xc}$  peut s'écrire comme la somme de deux fonctionnelles d'échange  $E_x$  et de corrélation  $E_c$  :

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (1.32)$$

$E_x$  est défini par la même formule utilisée pour l'énergie d'échange dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock en remplaçant les orbitales de Hartree Fock par les orbitales de Kohn et Sham.

$$E_x = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \theta_i^{KS}(1) \theta_j^{KS}(2) | 1/r_{12} | \theta_j^{KS}(1) \theta_i^{KS}(2) \rangle \quad (1.33)$$

L'énergie de corrélation est calculée comme la différence entre  $E_{xc}$  et  $E_x$ .

$$E_c = E_{xc} - E_x \quad (1.34)$$

#### 1.3.4. Méthode $X_\alpha$ :

Dans cette méthode, développée par Slater en 1951 [10],  $E_{xc}$  est exprimée par la seule contribution de l'échange. Cette méthode néglige donc la contribution de la corrélation.

$$E_{xc} \approx E_x^{X\alpha} = -\frac{9}{8} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \alpha \int [\rho(r)]^{4/3} dr \quad (1.35)$$

$\alpha$  est un paramètre ajustable, compris entre 2/3 et 1.

### 1.3.5. Approximation de la densité de spin locale LSDA :

Pour les molécules à couches ouvertes et les géométries des molécules près de leur état de dissociation, l'approximation LSDA donne des résultats meilleurs que l'approximation LDA. Dans LDA, les électrons ayant des spins opposés ont les mêmes orbitales KS spatiales. En revanche, LSDA distingue entre les orbitales des électrons de spins opposés ( $\theta\alpha i^{KS}$  les électrons de spin  $\alpha$  et  $\theta\beta i^{KS}$  pour les électrons de spin  $\beta$ ). Par conséquent, on aura :

$$E_{xc} = E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (1.36)$$

C'est l'équivalent de la méthode UHF (Unrestricted Hartree-Fock) pour les chaînes ouvertes.

### 1.3.6. Approximation du Gradient Généralisé(GGA) :

Les approximations LDA et LSDA sont basées sur le modèle du gaz électronique uniforme dans lequel la densité électronique  $\rho$  varie très lentement avec la position. La correction de cette approximation, plus au moins grossière, nécessite l'inclusion des gradients des densités des spins  $\rho^\alpha$  et  $\rho^\beta$ . L'énergie d'échange-corrélation, dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized gradient approximation), s'écrit alors:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r)) dr \quad (1.37)$$

Où  $f$  est une fonction des densités de spin et de leurs gradients.  $E_{xc}^{GGA}$  est divisé en deux contributions : échange et corrélation

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (1.38)$$

#### \*Terme d'échange :

En 1988, Becke [11] a utilisé le terme d'échange pour apporter une correction de l'approximation LSDA :

$$E_x^{B88} = E_x^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1 + 6b\chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_\sigma} dr \quad (1.39)$$

**Avec**

$$\begin{aligned} \chi_\sigma &= |\nabla \rho^\sigma| / (\rho^\sigma)^{4/2} \\ \sinh^{-1} x &= \ln[x + (x^2 + 1)^{1/2}] \end{aligned} \quad (1.40)$$

**Et**

$$E_x^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left( \frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int [(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3}] dr \quad (1.41)$$

**\*Terme de corrélation:**

La fonctionnelle de l'énergie de corrélation  $E_c[\rho]$ , corrigée à l'aide de l'approximation GGA, est exprimée à l'aide de la formule de Lee-Yang-Parr [12] :

$$E_c^{GGA} = E_c^{LYP} \quad (1.42)$$

Cette formule assez compliquée est donnée également dans Réf. [8, page 185].

### 1.3.7. Equations de Kohn et Sham :

**Etape 1 :** La densité initiale est prise usuellement comme la superposition de densités électronique des atomes individuels pour une géométrie bien choisie. Cette densité initiale permet d'obtenir le terme d'échange-corrélation et résoudre les équations de Kohn et Sham (eq. 1.26). On note que les orbitales moléculaires de Kohn et Sham  $\theta_i^{KS}$  sont généralement exprimées à l'aide d'orbitales atomiques  $\chi_r$ :

$$\theta_i^{KS} = \sum_{r=1}^v C_{ri} \chi_r \quad (1.43)$$

En procédant par la méthode de variation, on obtient un système séculaire qui ressemble à celui de Rootham.

$$\sum_{s=1}^b C_{si} (h_{rs}^{KS} - \varepsilon_i^{KS} S_{rs}) = 0, \quad r = 1, 2, \dots, b \quad (1.44)$$

**Etape 2** : Les orbitales KS obtenues dans l'étape 1 sont utilisées pour calculer la nouvelle densité  $\rho$  donnée par la formule (1.24).

Les itérations (étapes 1 et 2) seront répétées jusqu'à atteindre la convergence, c'est-à-dire jusqu'à l'obtention d'un champ auto-cohérent (Self-Consistent Field).

#### 1.4. Traitement des effets relativistes

Les calculs de DFT pour des systèmes contenant des éléments légers ( $Z < 54$ ) sont généralement non relativistes. Au delà, il devient important d'introduire les effets relativistes dans les calculs. La base de la chimie quantique relativiste est l'équation de Dirac relativiste à un électron. Pour un électron de spin 1/2 dans le potentiel externe du noyau  $V(r)$ , elle s'écrit en unités atomiques :

$$H\varphi(r) = [c\alpha p + \beta mc^2 + eV(r)]\varphi(r) = E\varphi(r) \quad (1.45)$$

Où,  $p$  est l'opérateur impulsion. La fonction d'onde de Dirac  $\psi(r)$  est une entité à quatre composantes. Incluant le degré de liberté du spin (spin  $\alpha$ -spin  $\beta$ ) de l'électron. Les fonctions d'onde de Dirac sont en général développées sur des orbitales de Slater. Cette méthode totalement relativiste est appelée méthode Dirac-Slater. A partir de là, d'autres méthodes ont été développées telles que la théorie de perturbation au premier ordre, des approches quasi-relativistes, des Hamiltoniens scalaires, ou des méthodes employant des pseudo-potentiels relativistes. Dans la théorie de perturbation au premier ordre, une correction est introduite sur l'énergie cinétique (correction de masse-vitesse) ainsi qu'une correction sur le potentiel comprenant deux termes. Le premier terme est indépendant du spin (terme de Darwin) et le second introduit le couplage spin-orbite.

Le calcul est basé sur les fonctions d'onde non relativistes (ou matrice densité). Les corrections de l'énergie, dues aux changements de la matrice densité liés à la relativité, ne sont incluses que pour les termes de second ordre et plus. Ces calculs sont adaptés pour des éléments aussi lourds que l'or. Cependant cette méthode n'est pas adaptée pour le traitement des actinides les plus lourds où les variations dans l'espace de la densité sont importantes.

Dans les calculs quasi-relativistes, les corrections relativistes de la densité de valence sont évaluées de manière vibrationnelle à partir de l'Hamiltonien de Dirac au premier ordre. Cette méthode est employée avec l'approximation des cœurs gelés. La densité est alors séparée en deux contributions, une pour la valence et une pour le cœur. La densité de cœur est calculée dans le formalisme de Dirac-Slater.

Les corrections relativistes, induisant le changement de la matrice densité de valence, sont introduites par une méthode vibrationnelle à tous les ordres. Ainsi, les orbitales de plus basses énergies sont traitées séparément en partant du postulat qu'elles sont peu perturbées par l'établissement de la liaison.

Cette méthode est mieux adaptée que la précédente pour les éléments lourds, et en particulier pour les actinides. Le traitement scalaire relativiste implique que les effets cinétiques dus à la grande énergie cinétique des électrons près du noyau sont pris en compte. Par contre la levée de dégénérescence des niveaux par le couplage spin-orbite est moyennée. Dans le cas des lanthanides, les effets relativistes sont importants mais l'interaction d'échange entre les couches  $f$  partiellement remplies et les électrons de conduction domine l'interaction spin-orbite. Il semble alors raisonnable de choisir des méthodes pour lesquelles le spin est fixé à un bon nombre quantique pour traiter plus facilement les termes d'échange. Il est alors possible d'inclure les effets relativistes à travers une description scalaire relativiste.

Dans le traitement des éléments lourds, il est nécessaire d'introduire les effets relativistes lors de la génération des pseudo-potentiels. Pour les états de valence dans la région de valence, l'équation de Dirac relativiste se réduit à l'équation de Kohn et Sham non relativiste. Ceci implique que les effets relativistes sur les électrons de valence, dans la région de cœur, peuvent être ajoutés aux autres propriétés du cœur lors de la génération du pseudo-potentiel. La procédure de génération reste la même que dans le cas non relativiste mais l'équation de Kohn et Sham radiale est remplacée par l'équation de Dirac radiale. Pour les atomes relativistes, les moments orbitaires  $l$  et le spin doivent être couplés, et les différentes énergies et fonctions d'onde sont trouvées pour les deux valeurs possibles du nombre total du moment angulaire  $J$ . Deux pseudo-potentiels sont donc trouvés pour chaque  $l$ . La forme la plus pratique pour les applications est de prendre la somme pondérée et la différence des pseudos potentiels.

Les calculs utilisant les potentiels relativistes à  $j$  moyen conduisent à des résultats similaires à ceux obtenus avec les calculs relativistes scalaires pour lesquels le terme de spin-orbite a été moyenné [13].

## 1.5. Le logiciel

Une fois le choix de la théorie effectué, nous avons choisi, parmi les logiciels disponibles, ceux qui correspondaient à notre étude. Le logiciel que nous avons principalement utilisé est le logiciel ADF, de l'université libre d'Amsterdam, pour les corrections relativistes scalaires. Au moment où l'étude a démarré, il y avait de fonctionnalité nous permettant d'introduire. Les corrections de gradient, ou d'introduire le traitement des effets relativistes au niveau de l'Hamiltonien pour les actinides et lanthanides.

### 1.5.1. ADF 2.3

Le code ADF (Amsterdam Densité Fonctionnel) 2.3 [14] dans la forme que nous avons utilisée, est un code qui traite des systèmes moléculaires. Il est développé par Tevelde à l'université libre d'Amsterdam.

Ce logiciel est entièrement fondé sur la théorie de la fonctionnelle de densité. Plusieurs modèles sont disponibles pour l'Hamiltonien. Des approximations locales (LDA et LSDA) [15] et non locales (GGA) [16, 17] sont disponibles pour  $E_{xc}$ . Les effets relativistes scalaires peuvent être introduits au niveau de l'Hamiltonien [18, 19]. Il est possible de traiter tous les éléments de la classification périodique. Les fonctions de base pour décrire les fonctions d'onde sont des orbitales de Slater non relativistes. L'approximation des cœurs gelés est utilisée, les orbitales atomiques de cœur sont obtenues par un calcul atomique préliminaire dans le formalisme totalement relativiste de Dirac-Slater. Ces orbitales de cœur seront ensuite utilisées pour le calcul global où seules les orbitales de valence seront recalculées. Par ailleurs, la configuration électronique de l'atome peut être ajustée lors de ce premier calcul (on peut, par exemple, introduire une charge) pour se rapprocher le plus possible des effets que les électrons de valence auront sur les électrons de cœur dans le calcul global. Seuls les électrons de valence sont traités explicitement.

---

Le code ADF utilise une approche par fragments. Un fragment est constitué d'un ou plusieurs atomes. Les orbitales de ces fragments sont préalablement calculées. Lors du calcul sur la structure complète, les orbitales moléculaires à un électron sont calculées à partir des orbitales de ces fragments. L'analyse électronique finale est décomposée en fonction des contributions de ces différents fragments. Une analyse énergétique et électronique des systèmes est possible à partir de ce logiciel. L'énergie totale du système est décomposée en différentes contributions (stérique, orbitale.). L'analyse des charges atomiques est effectuée par différentes méthodes (Mulliken). Outre ce calcul statique, il est possible de réaliser des optimisations de géométrie, de calculer des états de transition ou de calculer des propriétés thermodynamiques.

## 1.6 .Références :

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys. Leipzig. 1926, 76, 361.
- [2] M. Born et J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 1927, 84, 457.
- [3] V. Fock, Z. Physik., 1930, 61, 126.
- [4] J. C Slater, Phys. Rev., 1929, 34, 1293; 1931, 38, 38.
- [5] (a) R. G. Parr and W. Yang «Density Functional Theory», Oxford University Press, 1989.
- (b) L. J. Bartolotti and K. Flurchick, Rev. Comput. Chem., 1996, 7, 187.
- (c) St-Amant. Rev. Comput. Chem., 1996, 7, 217.
- (d) T. Ziegler. Chem. Rev., 1991, 91, 651.
- (e) E. J. Baerends et O. V. Gritsenko. J. Phys. Chem., 1997, 101, 5383.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., 1964, 136, B846.
- [7] W. Khon and L. J. Sham, Phys. Rev., 1965, 140, A1133.
- [8] S. J. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys., 1980 , 58, 1200.
- [9] F. Jensen « Introduction to Computational Chemistry », John Wiley & Sons, 1999.
- [10] J. C. Slater, Phys. Rev., 1951, 81, 385.
- [11] A. D. Becke, Phys. Rev., B, 1988, 38, 3098.
- [12] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. B, 1988, 37, 785.
- [13] V. Louis-Achille, Thèse de Doctorat en chimie physique, université Paris VI 1999.
- [14] G. Te Velde. *ADF 2.3*. Université libre, Amsterdam, 1997.
- [15] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis. Can. J. Phys., 58:1200-1211, 1980.
- [16] J. P. Perdew, Y. Wang. Accurate and simple density functional for the electronic Exchange energy : generalized gradient approximation. Phys. Rev. B, 33(12) :8800, 1986.
- [17] A. D. Becke. Density functional thermochemistry. I. the effect of the exchange only gradient correction. J. Chem. Phys., 96:2155-2160, 1992.
- [18] P. M. Boerritger. Spectroscopy and bonding energies compound of heavy elements. Thèse, Vrije Universiteit Chemistry, Amsterdam, 1987.
- [19] T. Ziegler, V. Tschinke, E. J. Baerends, J. G. Snijders, W. Ravenek. Calculation of bond energies in compounds of heavy elements by a quasi relativistic approach. J. Phys. Chem., 93 :3050, 1989.

## 2. Les effets relativistes

### 2.1. Introduction

Les effets relativistes peuvent en effet, être très importants pour les éléments lourds. Les méthodes relativistes utilisées en chimie quantiques ont été largement débattues dans la littérature [1-2].

Dans cette partie, nous présenterons brièvement le formalisme utilisé dans les approches relativistes en partant de l'équation non-relativiste de Schrödinger jusqu'à celle relativiste de Dirac.

### 2.2. Équation non relativiste de Schrödinger

Elle fut établie en 1926 par le physicien autrichien Erwin Schrödinger, pour décrire le mouvement non-relativiste des électrons au niveau atomique ou moléculaire [3]. Son principe est simple ; toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans la fonction d'onde  $\Psi$  du système, solution de cette équation. La fonction d'onde d'un système composé de N atomes et 2n électrons est obtenue en résolvant donc cette équation de Schrödinger indépendante du temps comme suit :

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Où E est l'énergie électronique du système et H son opérateur correspondant ; l'Hamiltonien.  $\Psi$  est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système, E est l'énergie totale. Les valeurs propres de H sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes sont les fonctions propres associées.

Comme il l'a été dit précédemment, les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont la géométrie moléculaire et donc les stabilités relatives, les spectres de vibrations, les moments dipolaires et quadripolaires, les spectres électroniques et aussi des fonctions descriptives de la réactivité, telles que les charges atomiques et les fonctions de Fukui. Toutefois, la précision avec laquelle on peut espérer calculer ces

quantités est très variable en fonction de la nature de ces propriétés. Cette équation ne peut en effet pas être résolue de manière exacte pour les systèmes moléculaires, et l'on doit donc effectuer un certain nombre d'approximations [4].

Pour un système traité comme étant composé de charges ponctuelles ( $2n$  électrons et  $N$  noyaux), sans traitement relativiste, l'hamiltonien pour un système à couches fermées est donné par :

$$H = -\sum_{k=1}^{2n} \frac{\hbar^2}{2 \cdot m_e} \cdot \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{e^2}{4\pi\pi_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{2n} \sum_{\ell>k}^{2n} \frac{e^2}{4\pi\pi_0 \cdot rk\ell} - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2 \cdot M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{e^2}{4\pi\pi_0} \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}}$$

Où  $\hbar$  est la constante de Planck  $h$  divisée par  $2\pi$ ,  $m_e$  est la masse de l'électron,  $e$  est la charge de l'électron,  $M_A$  est la masse du noyau  $A$ ,  $r_{kA}$  est la distance entre l'électron  $k$  et le noyau  $A$ ,  $R_{AB}$  est la distance entre les noyaux de l'atome  $A$  et de l'atome  $B$  dont les charges nucléaires sont respectivement  $Z_A$  et  $Z_B$ .  $\nabla_k^2$  est le laplacien du  $k^{\text{ième}}$  électron défini de la manière suivante :

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}$$

Cet Hamiltonien ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des champs extérieurs au système (par exemple RPE) ou entre les électrons et les spins nucléaires (par exemple RMN) ; elle est indépendante du temps.

On constate que l'équation de Schrödinger, basée sur cet hamiltonien, est difficilement applicable à des molécules polyatomiques ; on doit donc introduire des approximations telles que l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation orbitale pour la résoudre.

On utilisera par la suite les notations en unité atomiques. Dans ce système d'unités  $m_e = 1$  ;  $\hbar = 1$ ,  $e = 1$  et  $4\pi\epsilon_0 = 1$ . On assumera d'autre part que le système étudié est à couches fermées. Grâce à l'utilisation des unités atomiques, l'hamiltonien se simplifie sous la forme :

$$H = -\sum_{k=1}^{2n} \frac{1}{2} \cdot \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{2n} \sum_{\ell>k}^{2n} \frac{1}{rk\ell} - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2 \cdot M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}}$$

## 2.3. Équation relativiste de Dirac

Elle fut Formulée par Paul Dirac en 1928 dans le cadre de la mécanique quantique relativiste de l'électron. Il s'agit au départ d'une tentative pour incorporer la relativité restreinte à des modèles quantiques, avec une écriture linéaire de la masse  $m$  et l'impulsion [5].

### 2.3.1. Formalisme de Dirac

### 2.3.2. Solutions de l'équation de Dirac pour l'électron libre

Dans le cas de systèmes non relativistes, les coordonnées d'espace et de temps sont traitées indépendamment les unes des autres. L'équation de Schrödinger présente ainsi une dérivé seconde par rapport aux coordonnées d'espace, alors que le temps n'est dérivé qu'une seule fois.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_k^2} \right) + V\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (2.2)$$

Toutefois, lorsque nous nous intéressons à des particules de haute énergie, comme c'est le cas pour des systèmes relativistes, les coordonnées d'espace et de temps doivent être traitées au même ordre, afin de respecter l'invariance par transformation de Lorentz. En se basant sur les précédents travaux de Klein et Gordon sur les particules de spin nul. Dirac proposa en 1928 une équation respectant cette invariance (dérivée première pour le temps et l'espace) et applicable à l'électron libre [6,7].

$$\left[ -i\hbar c \left( \alpha_x \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_y \frac{\partial}{\partial y} + \alpha_z \frac{\partial}{\partial z} \right) + \beta mc^2 \right] \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (2.3)$$

Pour les systèmes relativistes, cette équation remplace l'équation de Schrödinger qui n'est alors plus valable. Le détail de la résolution de l'équation (2.3) est hors du propos de ce manuscrit, et nous ne discutons ici que ses solutions.  $\alpha_x$ ,  $\alpha_y$ ,  $\alpha_z$ , et  $\beta$  sont des matrices  $4 \times 4$ ,  $\alpha$  peut s'écrire en fonction des matrices  $2 \times 2$  de Pauli :

$$\alpha_{x,y,z} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_{x,y,z} \\ \sigma_{x,y,z} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$\beta$  s'écrit à partir de la matrice identité  $2 \times 2I$  :

$$\beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}$$

L'équation de Dirac est une équation à quatre dimensions, si bien que la fonction d'onde  $\psi$  elle-même est un vecteur à quatre composantes :

$$\psi = \begin{pmatrix} \varphi_\alpha^L(\vec{r}, t) \\ \varphi_\beta^L(\vec{r}, t) \\ \varphi_\alpha^S(\vec{r}, t) \\ \varphi_\beta^S(\vec{r}, t) \end{pmatrix}$$

La force et l'originalité des équations de Dirac viennent de cette solution : d'une part, elle introduit naturellement la notion de spin (indices  $\alpha$  et  $\beta$ ) alors qu'en l'absence d'effets relativistes, le terme de spin doit être artificiellement ajouté à l'Hamiltonien.

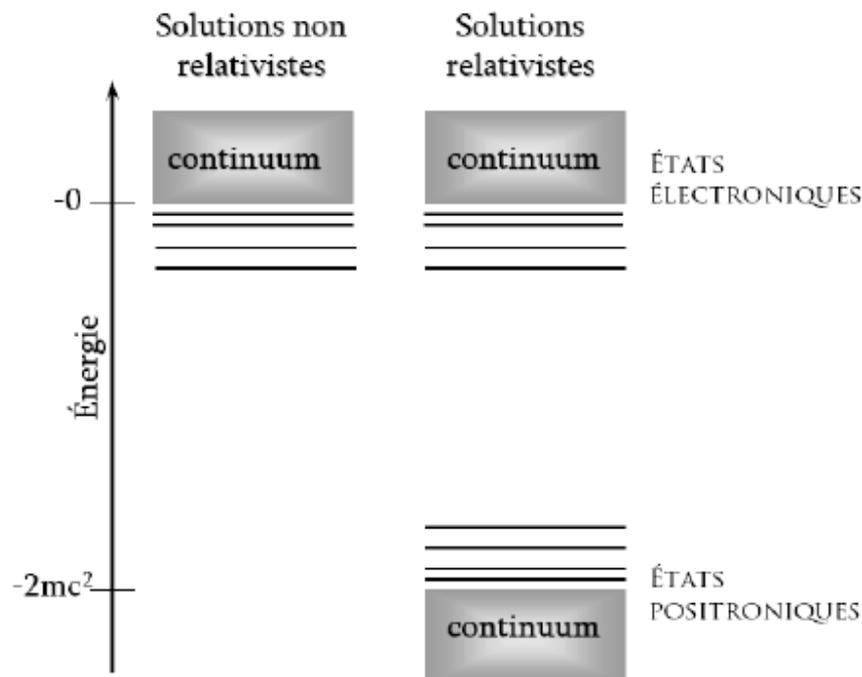
D'autre part, elle prédit avant leur découverte dans les années 30 l'existence des antiparticules de l'électron, les positrons. Dans l'expression de  $\psi$ , les exposants L et S symbolisent ainsi respectivement les solutions électroniques, appelées grandes composantes (large en anglais), et les solutions positroniques, appelées petites composantes : Small en anglais).

La plupart des propriétés qui nous intéressent sont supposées être indépendantes du temps, et nous nous limiterons donc à l'équation de Dirac indépendante du temps. Elle s'écrit sous la forme d'un système d'équations couplées dans les fonctions  $\psi_s, \psi_l$ , qui représentent les vecteurs et les grandes composantes respectivement.

$$\begin{cases} V\varphi_L + c\vec{\sigma} \times \vec{p}\varphi_S = E\varphi_L \\ c\vec{\sigma} \times \vec{p}\varphi_S + (V - 2c^2)\varphi_S = E\varphi_S \end{cases}$$

$\sigma$  est l'opérateur de spin,  $p$  est l'impulsion et  $V$  est le potentiel extérieur (équation exprimée en a.u.) le spectre de valeurs propres de l'équation de Dirac indépendante du temps est donné

figure1, tel qu'il est usuellement représenté, les solutions d'énergie positive de décrivent. Le continuum électronique identique à celui trouvé par résolution de l'équation de Schrödinger (non relativiste). En plus de ces solutions, l'équation de Dirac prévoit l'existence de solution d'énergie négative, avec un continuum aux énergies inférieures à  $-2mc^2$ . Lors de leur découverte, ces solutions posèrent bien entendu un problème majeur puis qu'elle signifiaient que les électrons pouvaient avoir des énergies infiniment négatives, et qu'il était donc impossible d'identifier un état fondamental. Dirac résolut ce problème en postulant que le continuum d'énergie négative était occupé par des électrons formant une « mer » infinie. Dans ces conditions les électrons d'énergie positive ne peuvent plus tomber dans les niveaux d'énergie inférieure car cela est interdit par le principe de Pauli. En revanche, l'excitation d'un électron de la mer vers un l'état d'énergie positive est possible s'accompagne de la création d'un « trou » : l'absence d'un électron de charge  $-e$  et d'énergie  $-E$  est ainsi interprété par la présence d'une antiparticule de charge  $+e$  et d'énergie  $+E$ , d'où le nom de continuum positronique donné aux solutions d'énergie négative [6].



### 2.3.3. Equation de Dirac Polyélectronique

L'équation de Dirac telle que nous venons de la voir est valable pour l'électron libre et n'inclut donc les effets relativistes que pour l'énergie cinétique. Pour généraliser ces équations du cas des systèmes polyélectroniques, il faut rajouter un terme d'énergie potentielle et en particulier l'interaction coulombienne entre  $i/r_{ij}$  telle que nous l'utilisons dans le cas non relativiste n'est pas utilisable ici car il est indépendant du temps et qu'il ne respecte donc pas l'invariance par transformation de Lorentz. Il est cependant possible d'obtenir une correction exacte à l'interaction coulombienne en utilisant le formalisme de l'électro-dynamique quantique sous la forme d'un développement de Taylor généralement la troncature au deuxième ordre apporte une précision suffisante :

$$V_{ij}^{Breit} = \frac{1}{r_{ij}} - \frac{2}{2r_{ij}} \left[ \alpha_i \cdot \alpha_j + \frac{(\alpha_j \times r_{ij})(\alpha_i \times r_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \quad (2.4)$$

Cette expression est connue sous le nom de *potentiel de Coulomb-Breit*. Le premier terme entre crochets correspond à l'interaction de Gaunt. Et contient l'interaction spin-spin, orbitale-orbitale et spin-orbitale. Le second terme représente l'interaction de jauge connue sous le nom d'effet retard l'interaction coulombienne entre deux électrons correspond à un transfert de photons : la vitesse de la lumière étant finie. La transmission de l'interaction n'est donc pas instantanée mais est légèrement retardée. Les corrections électron-noyau sont généralement négligées.

La résolution des équations de Dirac indépendantes du temps s'effectue par la méthode du champ auto-cohérent, comme pour les équations Hartree-Fock (méthode Dirac-Hartree-Fock, DHF). Toutefois, l'application du principe variationnel peut s'avérer problématique puisque l'état fondamental électronique n'est plus l'état de plus basse énergie les solutions positroniques ayant une énergie plus faible. Le choix de la base sur laquelle la fonction d'onde est développée est déterminant pour éviter ce problème. On oblige donc la base des petites composantes à respecter le principe de la balance cinétique. Afin d'assurer un bon équilibre entre les bases des grandes et des petites composantes de la fonction d'onde ce principe impose que les fonctions de base des grandes composantes ainsi que des orbitales  $f$  sont utilisées pour dériver les électrons des

orbitales de type g doivent être introduites pour la partie positronique. La résolution des équations de Dirac à quatre composantes oblige donc à utiliser des jeux de bases très étendus dans la pratique. Les temps de calcul nécessaires sont rédhibitoires et seuls des systèmes de quelques atomes peuvent être traités par cette méthode [6].

## 2.4. Les effets relativistes

Les effets relativistes jouent un rôle important dans les propriétés chimiques des atomes les plus lourds. Par exemple, il est impossible de rendre compte de la véritable couleur de l'or sans tenir compte des effets relativistes.

### 2.4.1. Définitions

#### \*La vitesse limite

Expérimentalement, il n'a jamais été observé de vitesses de particules ou de signaux, supérieures à celle de la lumière.

$$c = 2.99 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1} = 137.03 u.a$$

#### \*La masse effective

La masse d'une particule ayant une vitesse  $v$  est :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad \text{Où } m_0 \text{ est la masse au repos.} \quad (2.5)$$

Donc la masse effective d'une particule tend vers l'infini quand sa vitesse  $v$  se rapproche de la vitesse de la lumière  $c$ .

#### \*La vitesse radiale moyenne

La vitesse moyenne d'un électron dans l'état  $l$  s est donnée par :

$$\langle V_r \rangle = Z u . a . \quad (2.6)$$

Ainsi, le mercure ( $Z = 80$ ) est relativiste mais pas l'oxygène ( $Z = 8$ ). En effet, pour Hg :  $v/c = 0.54$  et  $m/m_0 = 1.188$  alors que pour O,  $v/c = 0.058$  et  $m/m_0 = 1.001$

Les effets relativistes sont donc liés au numéro atomique du noyau. Plus  $Z$  est élevé, plus les électrons sont rapides et plus leur masse est différente de la masse au repos.

### 2.4.2. Les trois effets relativistes

Les effets relativistes peuvent être séparés en deux types : les effets cinétiques qui n'induisent pas de levée de dégénérescence des niveaux électroniques, et les effets du couplage spin-orbite. Les effets cinétiques sont dûs au fait que les électrons acquièrent une grande vitesse au voisinage du noyau. Les effets de couplage spin orbite sont reliés au degré de liberté du spin qui devient une variable dynamique dans la théorie relativiste [7].

#### a) La contraction relativiste

Comme les électrons internes ont une grande vitesse, la masse effective  $m$  est supérieure à la masse au repos  $m_0$ . Le rayon classique de Bohr  $a_0$  pour un hydrogénoïde de numéro atomique  $Z$  s'écrit :

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{mZe^2} \rightarrow a_0^{rel} = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_0Ze^2} \sqrt{1 - \frac{v}{c}} \quad (2.7)$$

C'est ainsi que le rayon relativiste est plus petit que le rayon non relativiste. Par exemple, dans le cas de Hg,  $m = 1.2 m_0$ , ce qui amène à :  $a_0^{rel}/a_0 = 1.2$ . Le rayon relativiste d'Hg est 20% plus petit que celui non relativiste. Les couches s se contractent proportionnellement autant les unes que les autres. Par contre, les couches p se contractent moins que les s. Puisque l'énergie des orbitales de valence est faible comparée à celle des couches internes, on pourrait supposer que les effets relativistes sont faibles pour ces couches. Ce n'est pourtant pas le cas, même si l'influence directe des effets relativistes n'est importante que dans le voisinage du noyau. Car, pour tenir compte des effets quantiques, il faut tenir compte de la fraction de temps que passent les électrons s externes, (et dans une plus faible proportion, les électrons p), au voisinage du noyau. Dans une image stationnaire, on peut dire que leurs orbitales ont des "queues internes" ou qu'ils ont des orbitales qui pénètrent le coeur. Pour cette raison, les orbitales de valence ressentent également les effets directs [8].

**\*L'extension auto-cohérente relativiste**

Les orbitales  $d$  et  $f$  ont de grands moments angulaires et sont loin du noyau où elles atteindraient de grandes vitesses. L'effet relativiste sur ces orbitales est exclusivement un effet indirect. Comme toutes les couches atomiques  $s$  et  $p$ , qui sont à la fois à l'intérieur et à l'extérieur des  $d$  et  $f$ , diminuent de rayon, elles écrantent plus efficacement la charge du noyau. Les  $3d$  et les  $4f$  voient une charge moins grande et s'éloignent du noyau. Leur rayon est plus grand et elles sont déstabilisées énergétiquement. C'est l'effet dominant pour tous ces électrons.

**b) La séparation spin-orbite**

Dans un traitement relativiste, ni le moment orbital  $l$ , ni le moment angulaire de spin  $s$  ne sont de bons nombres quantiques. Il faut considérer le vecteur  $j = l + s$ . Pour un électron  $p$ ,  $l = 1$ , les deux valeurs possibles de  $j$  sont  $j = 1/2$  et  $j = 3/2$ . Les deux niveaux sont notés  $P_{1/2}$  et  $P_{3/2}$ . La différence énergétique entre deux niveaux ayant des valeurs de  $j$  différentes est un effet relativiste. Elle peut aller jusqu'à plusieurs électronvolts dans le cas des atomes les plus lourds. De même, cet effet est observé pour les  $d$  et les  $f$ .

**c) Terme de Darwin**

Une autre correction relativiste, qui n'en demeure pas moins sans importance, est le terme de Darwin qui tient compte du caractère non local de l'interaction de l'électron avec le potentiel électrostatique du cœur. L'électron n'est plus considéré comme un point matériel. Mais plutôt comme une distribution de charge diffuse dont les dimensions sont de l'ordre de  $\alpha$  (ua). Le terme de Darwin n'affecte que les électrons du type  $s$ , pour lesquels  $|\psi_{ns}(0)| \neq 0$ . [9]

**2.5. Conclusion**

En conclusion, les corrections relativistes les plus importantes sont le terme masse-vitesse, le couplage spin-orbite et le terme de Darwin

## 2.6. Références:

- [1] P.A.Christiansen, W.C.Ermler et K.S pitzer, Relativistic effects chemical systèmes. *Ann. Rev.phys.chem.*36.407(1985).
- [2] K. Balasubramanian et K. S. Pitzer, Relativistic qantum theory In: Abinitio Methods in Quantum Chemistry, Ed. K.P.LAWLEY, Vol.1 (John Wiley & Sans, New York, 1987).
- [3] E .Schrödinger, *Ann. Phys.* 1926, 79, 361.
- [4] D.AntoniodeVito, thèse de Doctorat en chimie physique, universté (de Genève/Suisse)2003
- [5] P.A.M.Dirac, *Proc. Roy. Soc (London)*,A117,610,1928-P.A.M.Dirac, *Proc. Roy.Soc(London)*,A118,351,1928.
- [6] L.Petiti; These de Doctorat en Chimie Physique, Universté Joseph Fourier de Genoble 5Ecole Doctorale Chimie Scinences de vivant)2007.
- [7] P. Pyykk6, J.-P. Desclaux. Relativity and the periodic system of elements. *Accounts of Chemical research*, 12:276-281, 1979.
- [8] V.Louis-Achille, Thèse de Doctorat en chimie physique, université ParisVI (1999).
- [9] L. Belkhiri ; Thèse de Magister en Chimie ; Université Mentouri Constantine (1994).

# Chapitre II

Effets relativistes sur les géométries moléculaires  
des complexes dioxo  $\text{MO}_2^2$

## 1. Introduction

Les actinides (An) correspondent aux éléments de la ligne 7 de la classification périodique. Ils possèdent comme orbitales de valence, les orbitales 5f et 6d, et présentent de nombreux degrés d'oxydation (de III à VII) et donc une chimie riche et complexe tant au niveau des phases liquides que des phases solides. La clef est la proximité énergétique du 5f, 6p, 6d et 7s aux orbitales atomiques, donc pouvant jouer un rôle important dans les interactions de liaison. Certains actinides présentent de plus la particularité de ne pas exister sous forme d'ions simples mais de s'associer à de l'oxygène pour former des entités moléculaires appelées actinyles  $AnO_2^{q+}$  ; c'est le cas de l'uranium, du neptunium ou du plutonium au degré VI qui forment de tels ions actinyle. Les ions actinide, comme de nombreux ions en chimie, peuvent, pour un degré d'oxydation donné, se trouver dans des symétries différentes. Il existe ainsi de multiples possibilités de coordination en solution et à l'état solide [1]. De ce fait en menant à l'actinide, ligand la liaison qui peut différer considérablement de ceux du d-bloc des métaux de transition et le f - bloc des lanthanides [2].

De plus, il est bien établi que les effets relativistes peuvent influencer la chimie des éléments lourds. Parmi les effets structuraux les plus significatifs de la relativité, figurent le raccourcissement des longueurs des liaisons impliquant des éléments lourds et la modification des constantes de force correspondantes. Dans le cas de certains actinyles  $AnO_2^{q+}$ , il est bien établi que la relativité est responsable du fait que la structure de l'ion uranyle  $UO_2^{2+}$  soit linéaire et non coudée [3].

Les angles de liaison et les conformations d'équilibre sont aussi susceptibles d'être influencés par ces effets relativistes. Jusqu'à ces toutes dernières années, peu de travaux théoriques ont été consacrés à ces observables, contrairement à d'autres grandeurs moléculaires qui ont fait l'objet d'études approfondies [3].

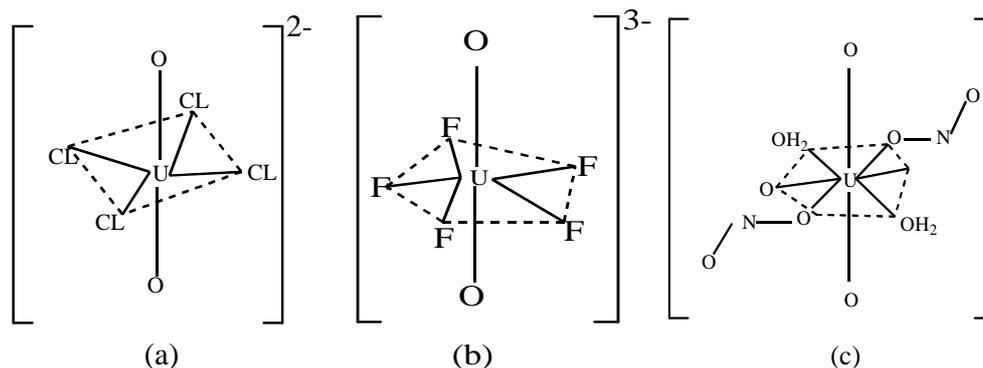
Selon la littérature, l'origine de la linéarité géométrique du fragment uranyle est attribuée aux orbitales atomiques 5f de l'uranium qui joueraient un rôle prédominant dans la formation de la liaison uranium-oxygène. En dépit des nombreuses études théoriques entreprises sur l'entité uranyle, de nombreuses questions continuent à faire débat.

Meinrath [4] a publié récemment une synthèse intéressante des études réalisées dans ce domaine. Les travaux de Denning *et al.* [5] sur la description des orbitales moléculaires de valence de l'ion uranyle a établi que l'orbitale HOMO de l'ion uranyle était de symétrie  $\sigma_u$  et la LUMO de symétrie  $\phi$  est formée essentiellement de 5f. On a également démontré que l'OA de cœur 6p(U) se combine avec les orbitales atomiques 2s et 2p de l'oxygène pour renforcer la liaison U-O. Ce résultat théorique, a été confirmé par spectroscopie de photoélectrons induits par les rayons X (XPS) prouvant un recouvrement recouvrant effectif U (6p)-O (2s) [6].

Nous avons une étude DFT complémentaire aux différences de géométrie entre les espèces  $MO_2^{2+}$  iso-électroniques de l'uranium et de certains métaux de transition ayant une géométrie coudée tels que les éléments Mo et W. Ainsi, cette étude nous permettra d'analyser l'influence des effets relativistes sur leur géométrie moléculaire et de mieux comprendre le rôle clé des orbitales 5f d'actinide par rapport aux orbitales d des éléments de transition.

## 2. Structure cristalline de l'ion d'uranyle $UO_2^{2+}$ .

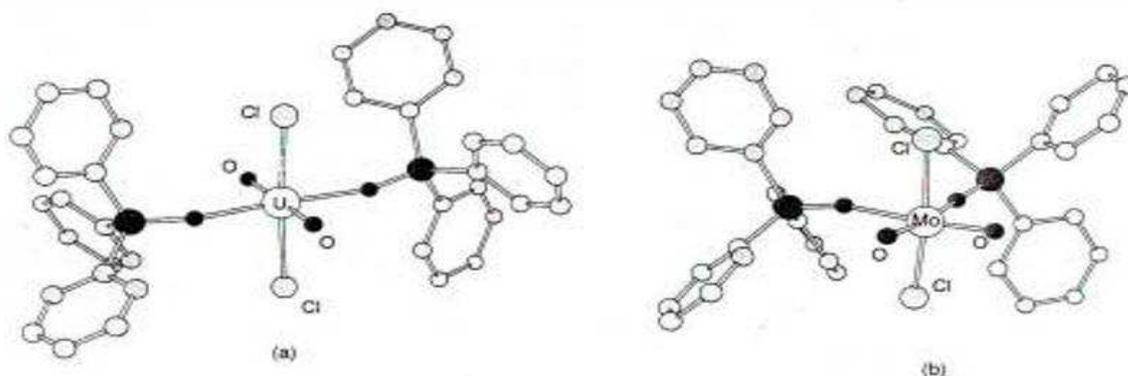
Les complexes du dioxyde d'uranium, ou uranyle  $UO_2^{2+}$  contiennent en majeure partie une disposition linéaire du groupe O-U-O avec une longueur de liaison U-O de l'ordre de  $1.75 \text{ \AA}$  [7]. A titre d'exemple, les structures des complexes (a) octaédrique, (b) le pentagonal bipyramidal et (c) les structures bipyramidal hexagonaux sont illustrées sur la figure 1.



**Figure 1**

En revanche, les composés dioxyo des métaux de transition sont presque invariablement pliés ('coudés) avec un angle O-M-O bien inférieur à  $180^\circ$ . A titre d'exemple, la structure des

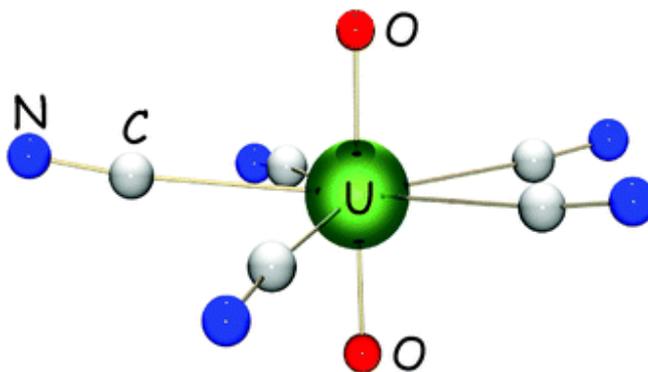
complexes de molybdène et d'uranium VI :  $[MO_2(Ph_3PO)_2Cl_2]$  ( $M^{6+} = Mo, U$ ) sont représentés sur la figure 2.



**Figure 2 :** structures moléculaires de (a)  $[UO_2(Ph_3PO)_2Cl_2]$  et (b)  $[MoO_2(Ph_3PO)_2Cl_2]$ .

Dans le cas d'uranium, les ligands oxo adoptent une configuration trans, alors que dans le composé du molybdène, la configuration est plutôt en cis. [8]

Un autre exemple de complexes d'uranyle  $UO_2^{2+}$ , le complexe pentacyano  $[NEt_4]_3[UO_2(CN)_5]$  monomérique avec les cinq ions cyanure dans le plan équatorial (figure 3) et a été récemment obtenu par M. Ephritikhine et coll.



**Figure 3.** structure moléculaire de  $[UO_2(CN)_5]^{3-}$ .

### 3. Calculs DFT des géométries moléculaires des ions $MO_2^{4+}$

Les paramètres structuraux donnés dans le tableau 1, ont été obtenus suite à une optimisation non-relativiste (NR) et relativiste (R) des géométries moléculaires en méthode

ZORA/TZP/BP86 de la série des ions  $MO_2^{q+}$  ( $M = Mo, W, Th$  et  $U$ ). Nous avons aussi étudié la variation de l'énergie totale TBE (eV) en fonction de l'angle de liaison O-M-O de  $110^\circ$  à  $180^\circ$  (figure 4). Les résultats du tableau 1, donnent les valeurs de l'angle d'équilibre O-M-O en fonction du métal considéré.

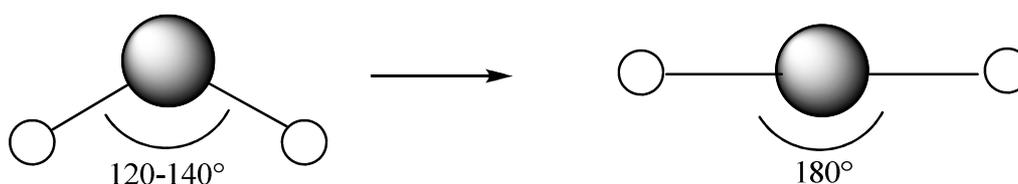


Figure 4

Tableau 1 : Angles O-M-O et distances M-O d'équilibre des ions  $MO_2^{n+}$

Structure	$UO_2^{2+}$		$ThO_2$		$WO_2^{2+}$		$MoO_2^{2+}$	
	NR	R	NR	R	NR	R	NR	R
M-O (Å)	1.693	1.725	1.817	1.917	1.699	1.687	1.674	1.669
O-M-O(°)	153.0	180	82.3	117.5	100.5	101.1	100.9	101.3

A l'exception de l'uranyle  $UO_2^{2+}$ , les structures no-relativistes et relativistes des ions iso-électroniques  $ThO_2$ ,  $MoO_2^{2+}$  et  $WO_2^{2+}$  convergent vers une géométrie coudée en accord avec la littérature. Les calculs DFT reproduisent donc, la géométrie d'équilibre expérimentale de l'ion uranyle  $UO_2^{2+}$ .

Les effets relativistes ont donc une influence certaine sur la détermination des géométries fondamentales de ces composés. L'entité  $UO_2^{2+}$  est stabilisée par effet relativiste dans la forme linéaire contrairement aux ions  $ThO_2$ ,  $WO_2^{2+}$ ,  $MoO_2^{2+}$  qui préfèrent adopter la forme coudée. [9]

#### 4. Calcul LT (Linear Transition) : variation de l'énergie $E = f(O-M-O)$

Nous avons entrepris un calcul LT (Linear Transition) des valeurs de l'énergie totale relativiste et non-relativiste des ions moléculaires  $MO_2^{q+}$  en considérant la variation de l'angle de coordination O-M-O de  $100^\circ$  à  $180^\circ$  et les quatre métaux considérés dans leur état d'oxydation +4 et +6 le plus stable c'est-à-dire, de configuration singulet  $d^0$  et  $f^0$ .

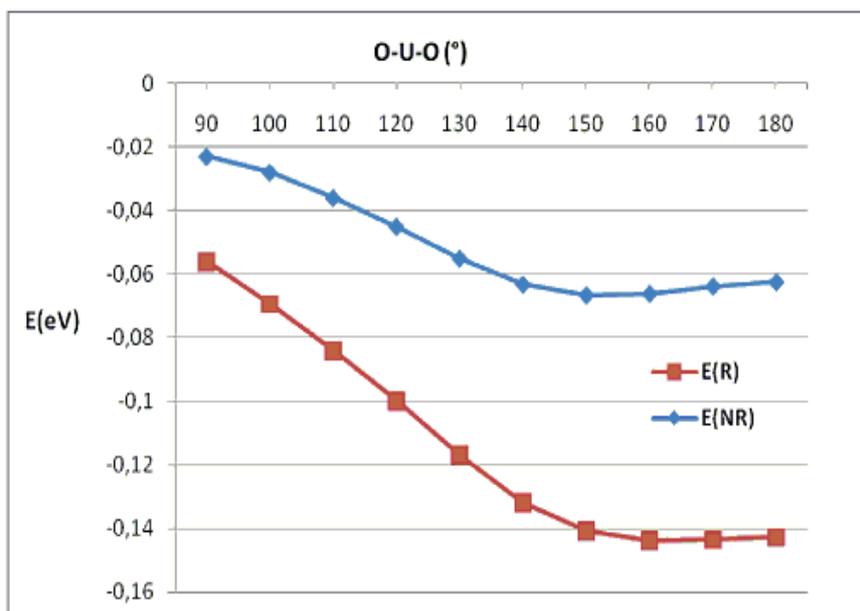
Il s'agit pour nous, de comprendre à titre d'exemple pourquoi le calcul relativiste conduit à une géométrie linéaire pour l'uranyle  $UO_2^{2+}$  en accord avec l'expérience, alors que le calcul non-relativiste donne une forme coudée.

Les résultats du calcul LT des entités  $AnO_2^{q+}$  ( $Th^{+4}$ ,  $U^{+6}$ ) sont regroupés dans le tableau 2.

**Tableau 2** : Calcul LT de l'angle O-An-O ( $^\circ$ ) et de l'énergie TBE (eV) des entités  $AnO_2^{q+}$  ( $Th^{+4}$ ,  $U^{+6}$ ).

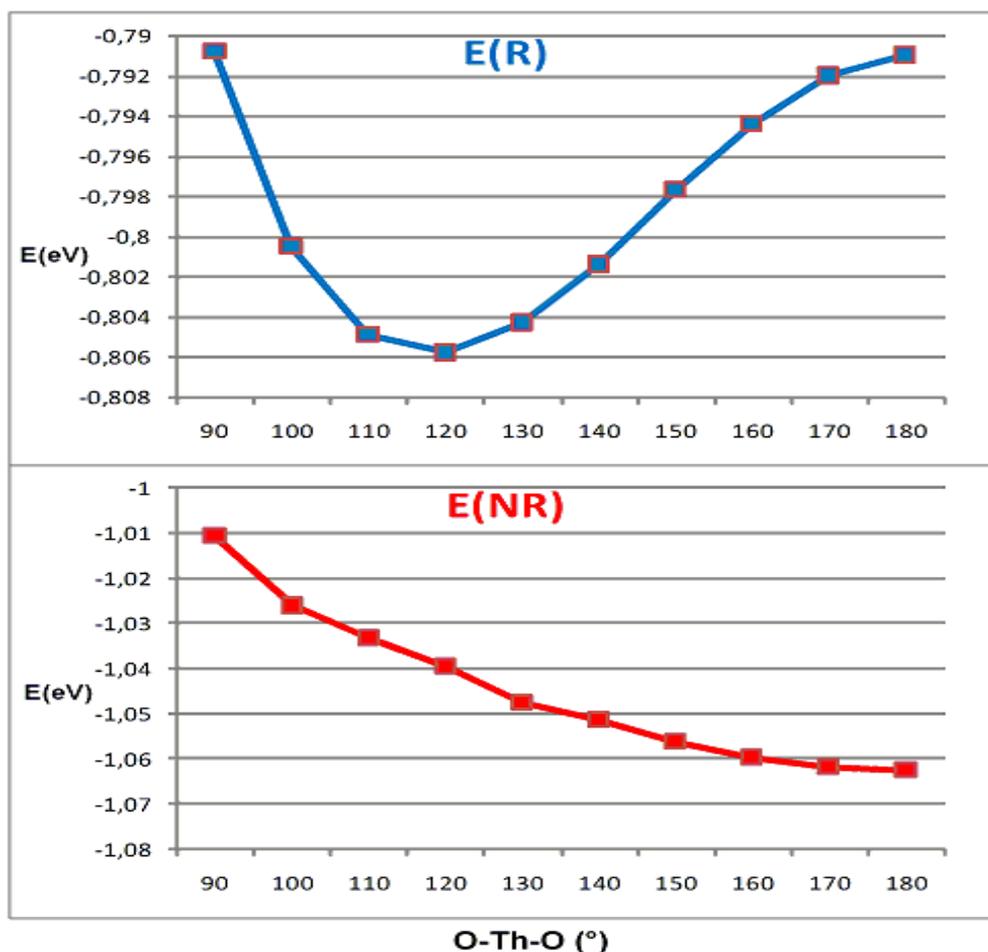
O-U-O	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180
NR	-0.023	-0.028	-0.036	-0.045	-0.055	-0.063	-0.066	-0.066	-0.063	-0.062
R	-0.033	-0.041	-0.480	-0.054	-0.061	-0.068	-0.073	-0.077	-0.079	-0.080
O-Th-O	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180
NR	-1.016	-1.026	-1.033	-1.039	-1.047	-1.051	-1.056	-1.059	-1.061	-1.062
R	-0.790	-0.800	-0.804	-0.805	-0.804	-0.801	-0.797	-0.794	-0.792	-0.791

Dans le cas d'uranyle, la variation non-relativiste de l'énergie de liaisons E(eV) en fonction de l'angle de valence O-U-O, montre que la structure de l'uranyle est plus stable aux environs de l'angle  $150^\circ$ . Alors que le calcul DFT relativiste, reproduit la géométrie linéaire (O-U-O =  $180^\circ$ ) observée expérimentalement dans les complexes d'uranyle. Sur la figure 5, nous représentons la courbe de variation LT, relativiste et non-relativiste, de l'énergie DFT (eV) de l'entité uranyle  $UO_2^{2+}$  en fonction de l'angle O-U-O( $^\circ$ ).



**Figure 5 :** Courbe de variation LT non-relativiste et relativiste d' $UO_2^{2+}$

Dans le cas du thorium, la variation non-relativiste (NR) de l'énergie totale en fonction de l'ouverture de l'angle O-M-O entre  $90^\circ$ - $180^\circ$ , montre que la géométrie de l'entité iso-électronique  $ThO_2$  est plus stable dans la disposition linéaire en désaccord avec les données expérimentales. Alors que le calcul relativiste, donne une géométrie moléculaire plus stable à l'angle entre  $110^\circ$  et  $130^\circ$  en bon accord avec l'expérience.



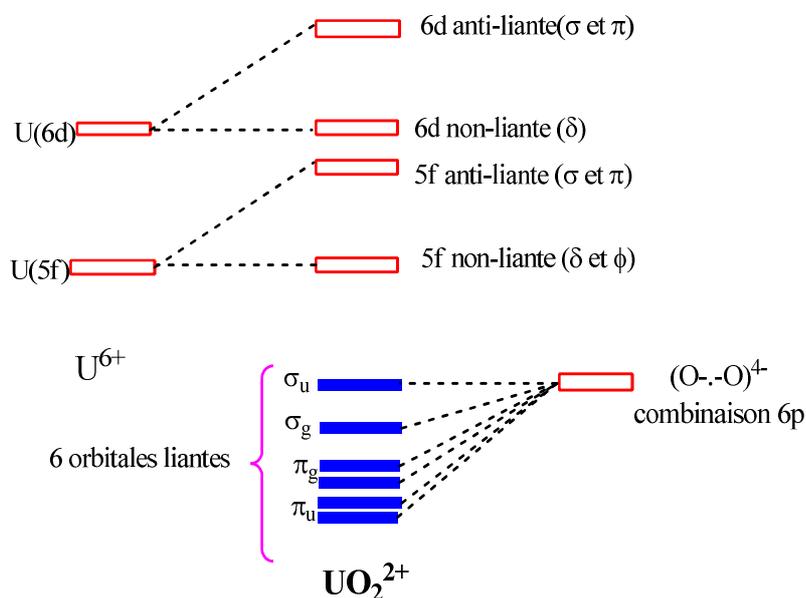
**Figure 6 :** Courbe de variation LT non-relativiste et relativiste de  $ThO_2$

## 5. Calcul et analyse de la structure électronique.

### a) Approche EHT :

Les différences de géométrie, linéaire et/coudée, des ions  $MO_2^{q+}$  peuvent être interprétées en terme d'interactions covalentes entre les différentes orbitales métalliques d ou f et celles moléculaires résultant du fragment O.-.-O.

Dans le cas de l'uranyle  $UO_2^{2+}$ , nous avons tracé un diagramme EHT (Figure 7) qualitatif traduisant les interactions orbitales entre la couche de valence d' $U^{6+}$  6d et 5f et les OM combinaisons des orbitales 6p de l'entité O.-.-O<sup>4-</sup>.



**Figure 7 :** Diagramme EHT qualitatif des orbitales moléculaires de l'uranyle  $UO_2^{2+}$

On peut voir que l'énergie des orbitales moléculaires de type  $\pi_{u,g}$  est plus faible que celle des OM  $\sigma_{u,g}$ . Ceci, implique que les liaisons  $\sigma$  sont moins importantes ou moins fortes que les  $\pi$ . Cela est tout à fait inhabituel, car nous nous attendons normalement au contraire à un recouvrement  $\sigma$  plus fort que  $\pi$  avec des orbitales p fortement impliquées.

On constate aussi que certaines orbitales  $5f$  et  $6d$  de symétrie  $\delta$  et  $\phi$  restent essentiellement non-liantes et localisées sur le métal. Alors que celle de symétrie  $\pi$  semblent jouer un rôle clé dans la liaison U-O.

Quelques points intéressants peuvent être relevés sur le diagramme EHT (figure 7), où nous pouvons constater que les six OM liantes occupées (12 électrons) formeront six liaisons  $O\equiv U\equiv O$ , avec une triple liaison  $U\equiv O$  comme illustrée sur la figure 8.



**Figure 8**

### b) Approche DFT ; analyse de Mulliken

Afin de comprendre les facteurs électroniques ayant des effets sur la structure moléculaire des complexes dioxyde ou  $MO_2^{q+}$ , nous avons effectué une analyse DFT de population de Mulliken en spin restreint 'spin-restricted' sur la base des géométries optimisées au niveau ZORA/TZP/BP86. Les résultats de cette analyse de Mulliken, reportés dans le tableau 3, montrent que le peuplement des OA 5f augmente de Th à U alors que celui des OA 6d, varie peu. Pour  $WO_2^{2+}$  et  $MoO_2^{2+}$ , l'occupation d est nettement plus importante que chez les actinides.

**Tableau 3** : Analyse de population Mulliken en spin restreint de  $MO_2^{q+}$

Structure	Population orbitale métallique relativistes					Populations de recouvrement
	$M^{q+}$	s	p	d	f	M-O
$UO_2^{+2}$	2.535	1.979	5.672	1.211	2.601	0.246
$ThO_2$	2.668	1.966	5.579	1.003	0.782	0.208
$WO_2^{+2}$	2.461	3.172	6.099	3.530	0.002	0.324
$MoO_2^{+2}$	2.249	0.0018	-0.026	3.774	-	0.190

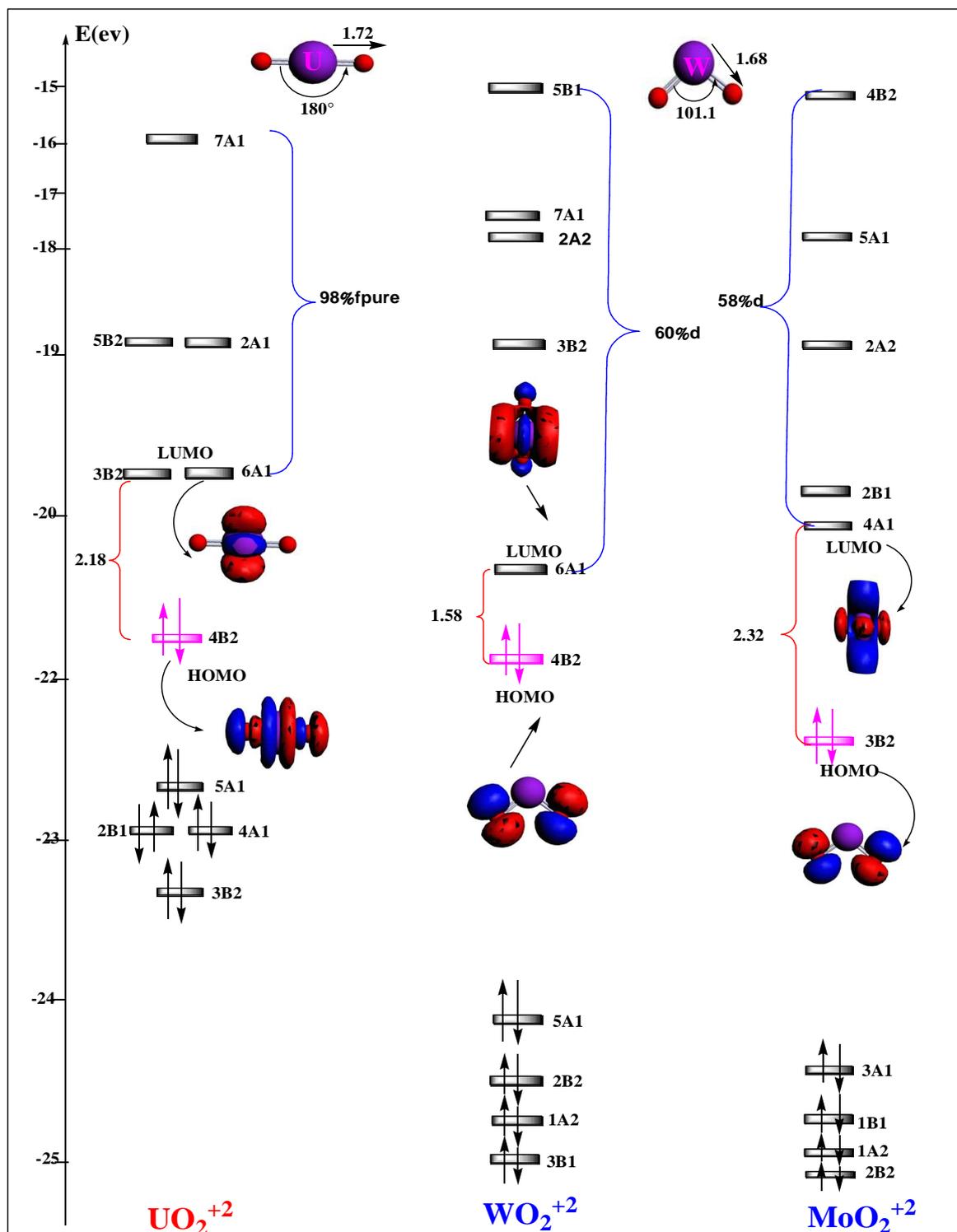
## 6. Analyse orbitale DFT et diagramme des OM

Une description détaillée de la répartition des électrons dans les orbitales de liaison uranium-oxygène est nécessaire pour comprendre les propriétés de coordination de l'ion uranyle. Les configurations électroniques à l'état fondamental de l'oxygène ( $Z = 8$ ) et de l'uranium ( $Z = 92$ ) s'écrivent  $1s^2 2s^2 2p^4$  et  $[Rn] 5f^3 6d^1 7s^2$ . Au degré d'oxydation +6, et d'un point de vue purement ionique, les orbitales atomiques de valence U(5f) et U(6d) de  $U^{6+}$  sont vides et ne peuvent donc pas participer à la liaison chimique U-O. Cependant, les calculs de chimie quantique entrepris dans le cadre de recherches sur la théorie des orbitales moléculaires de  $UO_2^{2+}$  [10-11], montrent que l'orbitale atomique U(5f) contribue à la formation de l'orbitale de liaison HOMO (orbitale moléculaire la plus haute occupée) de  $UO_2^{2+}$ .

Sachant qu'en général, une molécule adopte la géométrie pour laquelle l'énergie de la plus haute orbitale occupée HOMO est la plus basse, la stabilité de l'édifice est donc gouvernée par cette HOMO. Si la déformation géométrique est telle qu'elle laisse inchangée l'énergie de la HOMO, cette dernière est indépendante de la variation d'énergie totale. La préférence de la géométrie linéaire d' $UO_2^{2+}$  comparé aux composés d'éléments de transition iso-électroniques  $MoO_2^{2+}$  et  $WO_2^{2+}$  de forme coudée, peut être rationalisée grâce à l'analyse de leur HOMO.

Nous avons calculé les OM au niveau relativiste ZORA/TZP/BP86 des trois entités dicationiques  $MoO_2^{2+}$ ,  $WO_2^{2+}$  et  $UO_2^{2+}$  et construit le diagramme DFT des OM représenté sur la figure 9.

Sur ce diagramme, apparaît les OM ; HOMO et LUMO pour la géométrie linéaire la plus stable pour  $UO_2^{2+}$ , et coudée pour  $MoO_2^{2+}$  et  $WO_2^{2+}$ . Nous pouvons déjà constater une nette différence entre la HOMO d'uranyle et celle des deux autres entités. Cette différence est attribuée au caractère liant  $2p(O)-5f\pi(U)$ . Les OA 5f jouent donc un rôle déterminant et seraient à l'origine de la géométrie linéaire de l'uranyle. Les études antérieures sur ce point précis, de R.G. Denning et al. [5-11], rappellent le rôle des OA "5f" dans les liaisons d' $UO_2^{2+}$ , sans pour autant les impliquer directement dans cette préférence de géométrie. L'analyse orbitale a montré que les OA 6p supposées localisées sur le cœur d'uranium, participent effectivement dans le recouvrement U-O avec un OM U (5f-6p)-O (2p) hybride. Alors que dans le cas de  $WO_2^{2+}$  et  $MoO_2^{2+}$ , aucune contribution métallique dans la HOMO.



**Figure 9 :** Diagramme DFT des OM relativistes d' $UO_2^{2+}$ ,  $WO_2^{2+}$  et  $MoO_2^{2+}$

Nous donnons également la forme des deux OM  $\pi$  de symétrie  $2b_1$  et  $4a_1$  traduisant la liaison U (5f)-O(2p) sur la figure 10.

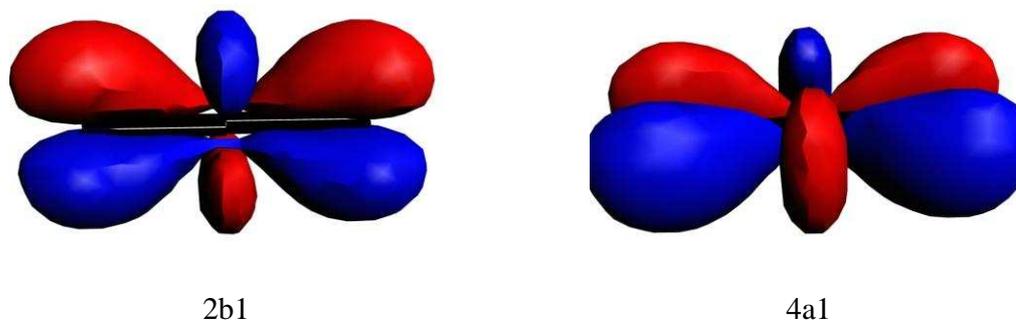


Figure 10 : OM  $\pi$

Le diagramme des OM de  $UO_2^{2+}$  linéaire permet de mettre en évidence la participation des orbitales 6p et 5f conjointement dans la HOMO.

La structure coudée de  $WO_2^{2+}$  et  $MoO_2^{2+}$  ainsi découle probablement de l'inexistence des orbitales f chez les métaux de transition donc une très faible interaction M(d)-O(2p). Les ions moléculaires  $WO_2^{2+}$  et  $MoO_2^{2+}$  doivent adopter une géométrie déformée pour minimiser les contraintes stériques et les répulsions électroniques.

Le cas de la molécule  $ThO_2$  est typique, possédant une couche 5f, sa géométrie expérimentale est coudée. C'est probablement parce que les orbitales 5f du thorium sont beaucoup plus élevés en énergie que dans l'uranium, réduisant ainsi probablement leur interaction avec les OA 2p(O).

## **7. Conclusion:**

Dans le contexte de l'étude théorique de la structure d'édifices moléculaires, comportant des éléments lourds, et des éléments légers, nous avons entrepris d'analyser l'effet, de l'introduction des corrections relativistes dans un calcul quantique empirique, sur les angles de liaisons, les conformations et les géométries d'équilibre.

L'étude de calcul relativiste et non relativiste sur les éléments actinyles AnO<sub>2</sub><sup>+n</sup> avec (M=U, Th) à permis de confirmer l'importance des effets relativistes sur la géométrie adoptée par ces composés.

Pour les éléments plus (légers), nous avons constaté sur l'exemple de deux molécules renfermant W ou Mo, que l'influence de la relativité sur les angles de liaison est faible mais non négligeable.

Le composé UO<sub>2</sub><sup>+2</sup> a une géométrie linéaire, alors que ThO<sub>2</sub>, WO<sub>2</sub><sup>+2</sup>, MoO<sub>2</sub><sup>+2</sup> ont une géométrie coudeé.

## 8. Références:

- [1] Eric Simoni, Christophe Den auwer, Spéciation des actinides au moyen du rayonnement synchrotron, AF 6 520 – 1, 2007.
- [2] Attila Kovács et Rudy J. M. Konings ; A Theoretical Study of the Structure and Bonding of  $UOX_4$  ( $X=F, Cl, Br, I$ ) Molecules: The Importance of Inverse Trans Influence, Chem Phys Chem, 7, 455 – 462, 2006.
- [3] P. Pyykko, Chem, Rev, (1988), 88, 563.
- [4] Meinrath, G., Aquatic chemistry of uranium: a review focusing on aspects of environmental chemistry. 1998, Technische universität-Bergakademie Freiberg. Freiberg. p. 1-100.
- [5] Denning, R.G., T.R. Snellgrove, and D.R. Woodruff, The electronic structure of the uranyl ion. III. Theory. Molecular physics, 37. p. 1109-1143, 1979.
- [6] Veal, B.W, et al, X-ray photoemission spectroscopy study of hexavalent uranium compounds. Physical review B, 12(12). p. 5651-5663, 1975
- [7] L. Belkhiri ; Thèse de Magister en Chimie ; Université Mentouri Constantine (1994).
- [8] N. Kaltsoyannis and P. Scott, The f elements, p.51-55. 1999.
- [9] L. Belkhiri, A. Benmachiche et A. Boucekkine, Influence de la relativité sur les angles de liaisons et les conformations moléculaires, J.Soc. Alger. Chim, 7(2), 291, 1997.
- [10]. Wood, J.H., M. Boring, et S.B. Woodruff, Relativistic electronic structure of  $UO_2^{++}$ ,  $UO_2^+$  and  $UO_2$ . The journal of chemical physics, 74(9). p. 5225-5233, 1981.
- [11] A. Froideval ; Thèse de Doctorat en Chimie ; Université Louis Pasteur-Strasbourg (2004).

# Chapitre III

**Complexes bis (cyclopentadiényle) de métaux de transition et d'actinides  $\text{Cp}_2\text{MX}_2$  ( $\text{M}^{+4} = \text{Zr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Th}$  et  $\text{U}$ ).**

## 1. Introduction

Depuis la remarquable découverte en 1952 du ferrocène  $FeCp_2$  par E. O. Fischer et Wilkinson [1], le ligand cyclopentadiényle  $Cp = C_5H_5$  est devenu une composante importante de la chimie organométallique des éléments de transition nd. Dans le cas des éléments f, des actinides An (5f) et de lanthanides Ln (4f), leur chimie métallocène s'est également bien développée grâce à l'utilisation du ligand Cp et d'autres ligands cycliques et aromatiques  $C_nH_n$  ( $n = 6, 7$  et  $8$ ). Des complexes bis-, tris- et tétra (cyclopentadiényle) de formule générale  $(\eta^5-C_5R_5)_{nAn}L_{4-n}$  ( $n = 4, 3$  et  $2$ ;  $L = X, R, RCO, NR_2 \dots$  etc) [2,3] ont été synthétisés et caractérisés aux RX dont les plus remarquables sont le complexe tétra (cyclopentadiényle)  $(\eta^5-C_5H_5)_4An$  ( $An^{+4} = Th$  et  $U$ ) d'un type tout à fait unique sans analogue avec les métaux de transition.

Les complexes bis (cyclopentadiényle) d'actinides  $(\eta^5-C_5Me_5)_2AnX_2$  ( $An^{+4} = Th, U$ ;  $X =$  halogène ou  $CN$ ) constituent depuis quelques années des précurseurs importants pour la synthèse de dérivés organométalliques nouveaux et sont impliqués dans de nombreux processus chimiques [4,5]. Ils catalysent plusieurs réactions de synthèse homogène, telles que l'oxydation de molécules organiques [6], l'hydroamination (+N-H) d'alcènes et la polymérisation d'oléfines [7].

Ces propriétés chimiques sont attribuées au caractère labile de la liaison An-X et à l'implication des orbitales 5f dans la stabilisation des états d'oxydation multiples des ions actinides +4, +5 et +6 [8]. Par ailleurs, la plupart de ces complexes actinide-bis (cyclopentadiényle)  $(\eta^5-C_5Me_5)_2AnX_2$  existent avec un ligand sous une forme pentaméthylée, alors que dans le cas des métaux de transition, des analogues non-substitués  $(\eta^5-C_5H_5)_2MX_2$  stables existent pour les complexes de  $Ti^{+4}$  et  $Zr^{+4}$  et leur structure cristalline a été caractérisée par Bruce M. I. et al. [9].

Il est établi aussi que le caractère covalent de ces composés d'actinides semble être plus faible par rapport aux analogues des métaux de transition, mais beaucoup plus prononcé que chez les lanthanides.

Pour notre part, nous nous sommes intéressés à cette série de complexes métallocène d'actinides et métaux de transition  $(\eta^5-C_5H_5)_2MX_2$  ( $M^{+4} = Th$  et  $U, W, Zr, Mo$ ) afin d'estimer

l'effet de la couche de valence nd et 5f au niveau structural et électronique. Nous nous intéresserons tout particulièrement au rôle des orbitales de valence dans la covalence des liaisons M-Cp et M-X.

## 2. Complexes $(\eta^5-C_5H_5)_2MX_2$ à ligand X donneur $\sigma$ .

Au plan expérimental, la structure cristalline des complexes bi-chlorés  $(\eta^5-C_5Me_5)_2MCl_2$  ( $M^{+4} = Th$  et U) a été déterminée pour le thorium et l'uranium en 1992 par M. P. Spirlet et al. [10]. Celle des autres halogènes ( $X^- = Br$  et I) a été établie plus récemment par Rabinovich et al. en 1998 [10].

Tous ces composés  $(\eta^5-C_5Me_5)_2MX_2$  présentent les mêmes caractéristiques structurales, une géométrie pseudo-tétraédrique et une symétrie cristalline  $mm2$  ( $C_{2v}$ ) similaire à celle des métallocènes  $Cp_2MX_2$ , des métaux nd comme le montre la structure moléculaire du complexe du thorium  $(\eta^5-C_5Me_5)_2ThI_2$  [10] représentée sur la figure 1.

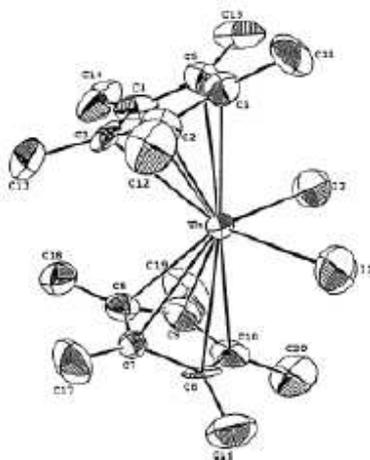
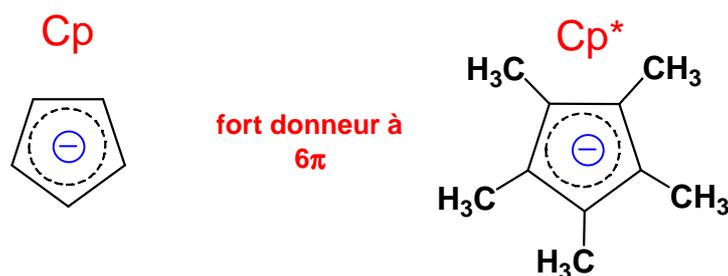


Figure 1 : ORTEP du complexe Th  $(\eta^5-C_5Me_5)_2I_2$  [10]

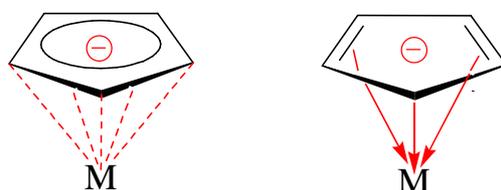
## 3. Le ligand cyclopentadiényle $C_5H_5$ : Cp

Le ligand  $Cp^-$  dans sa forme anionique, est un donneur tridentate à 3 paires d'électrons  $\pi$  comme le montre la figure 2.



**Figure 2 :** Le ligand anion  $Cp^- = (C_5H_5)^-$  et son dérivé pentaméthylé  $Cp^* = (C_5Me_5)^-$

Ce schéma indique que la coordination, des ligands chélates cyclopentadiényles avec l'ion actinide, se manifeste selon un mode 'pentahapto'  $\eta^5-C_5H_5^-$  comme représenté sur la figure 3



**Figure 3 :** mode de coordination  $\eta^5$  entre  $C_5H_5^-$  et l'ion métallique

En effet, la structure électronique de  $Cp^- = C_5H_5^-$ , décrite par le diagramme orbitalaire (figure 4), permet de comprendre les interactions favorisant le mode  $\eta^5$  du ligand anionique  $Cp_2^{-2}$  avec un métal actinide placé au centre d'un édifice moléculaire  $AnCp_2$  de forme sandwich. Dans ce cas précis, l'ion actinide interagit par ses orbitales de valence 7s, 6d et 5f avec les OM  $\pi$  et  $\pi^*$  du groupement  $(C_5H_5)_2^{-2}$ . Le transfert de charge résultant, entre le ligand donneur  $(C_5H_5)_2^{-2}$  et l'ion actinide  $An^{+4}$  accepteur d'électrons, se manifeste par une donation provenant des OM occupées  $a'_1$ ,  $a''_2$ ,  $e'_1$  et  $e''_1$  vers les orbitales vacantes 6d et 5f essentiellement. Une forte donation  $(C_5H_5)_2^{-2} \rightarrow An^{+4}$  peut contribuer à stabiliser la charge +4 très importante de l'ion actinide.

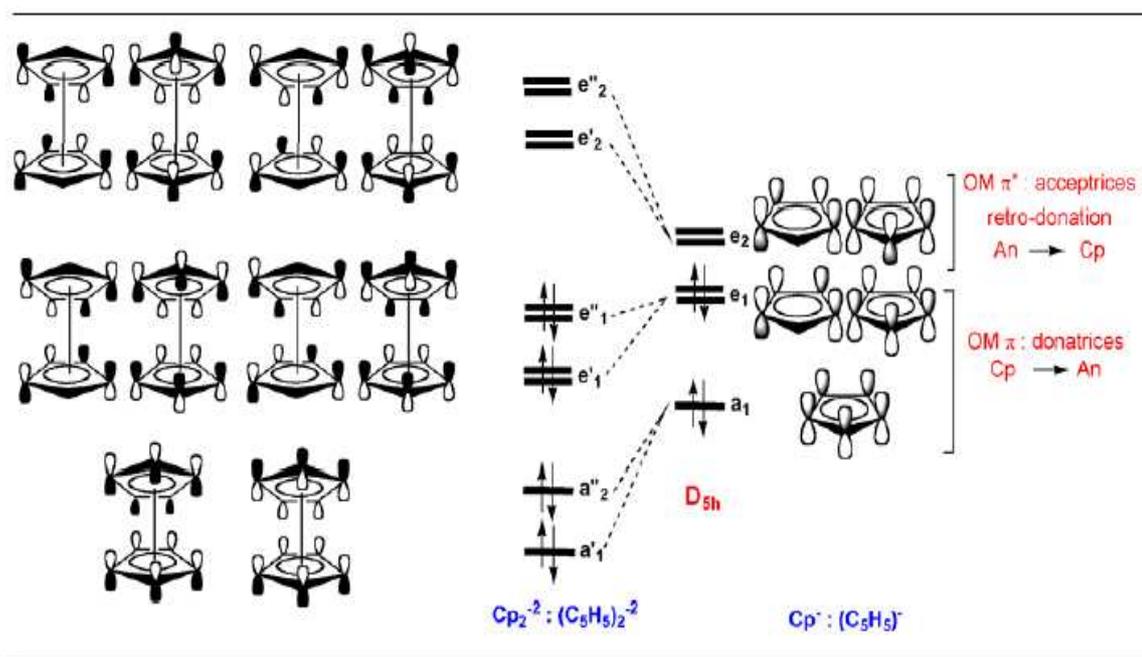


Figure 4 : Diagramme des OM  $\pi$  du ligand  $C_5H_5^-$  et de l'entité  $(C_5H_5)_2^{-2}$  en symétrie  $D_{5h}$

#### 4. Calcul DFT des géométries moléculaires $Cp_2MCl_2$ :

La géométrie  $C_{2v}$  des complexes  $Cp_2MCl_2$  ( $M^{+4} = Th, U$  et  $Mo, W, Zr$ ) optimisée en DFT est illustrée sur la figure 5. Dans le tableau 1, nous reportons les grandeurs géométriques calculées au niveau non-relativiste et relativiste et au moyen des fonctionnelles BP86.

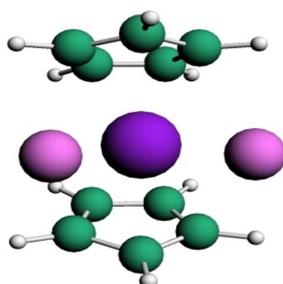


Figure 5 : géométries optimisées en  $C_{2v}$  d' $M$  ( $\eta^5-C_5H_5$ ) $_2Cl_2$

On peut noter que les effets relativistes sont globalement plus prononcés chez les éléments actinides que chez les métaux de transition. Ces effets relativistes semblent être moins

importants chez les éléments Zr et Mo. Alors que le tungstène W s'avère être nettement plus relativiste.

Nos calculs DFT montrent un raccourcissement relativiste des distances M-Cp (Cp = centroïde du cycle  $C_5$ ) et M-Cl chez les éléments W, Th et U. Les angles de liaison calculés Cl-M-Cl et Cp-M-Cp sont quant à eux moins sensibles aux effets relativistes. De faible variation sont obtenues par nos calculs avec des écarts de 2 à 3° au moyenne.

**Tableau 1** : distances ( $\text{Å}$ ) et angles de liaisons ( $^\circ$ ) calculés des complexes  $Cp_2MCl_2$  à donneur  $\sigma$  : Cl. ( $\Delta^* = NR - R$ )

Structure	calcul	M-Cp	M-Cl	$\Delta_{M-Cl}^*$	Cl-M-Cl	Cp-M-Cp
$Cp_2Zr(Cl)_2$	R	2.281	2.474	0.011	100.6	129.3
	NR	2.288	2.485		101.4	129.4
$Cp_2Mo(Cl)_2$	R	2.207	2.410	0.011	90.1	121.7
	NR	2.221	2.421		90.6	121.3
$Cp_2W(Cl)_2$	R	2.030	2.572	0.055	85.6	141.3
	NR	2.069	2.627		89.2	140.9
$Cp_2Th(Cl)_2$	R	2.551	2.634	0.030	102.5	121.4
	NR	2.614	2.664		108.1	118.3
$Cp_2U(Cl)_2$	R	2.444	2.562	-	101.0	122.4
	NR	-	-		-	-

En outre, il faut signaler que chez les actinides Th et U, les structures bis (cyclopentadiényle) existent plutôt sous une forme pentaméthylée ( $\eta^5-C_5Me_5$ ) $_2MCl_2$  et de forme non-substituée sont connues pour être relativement instables à ceux des métaux de transition. Ceci a pu être expliqué par la forte affinité des ions actinides vis-à-vis des ligands Cp dont les réactions de synthèse conduisent souvent à des structures tris- et même tétra (cyclopentadiényle)  $MCp_3X$  et  $MCp_4$  [11].

#### 4.1. Analyse de la structure électronique

Nous avons effectué une analyse de population de Mulliken, en spin 'restricted', dont les résultats sont reportés dans le tableau 2. Dans ce tableau figurent les populations des orbitales s, p, d et f des actinides et de métaux de transition. La charge nette globale de ces derniers,

et celle du ligand  $Cp_2^{-2}$ . On constate que le peuplement des OA f augmente de manière nette de Th à U, en relation avec le nombre d'électrons de chaque élément, ainsi qu'avec l'effet de la stabilisation

relativiste des OA f le long de la série des actinides. Par contre, le peuplement des OA d varie peu d'un métal à l'autre.

La charge nette portée par l'actinide est plutôt faible comparée à l'état d'oxydation +4 formel ; ceci s'explique par la forte donation  $(C_5H_5)_2^{-2} \rightarrow M^{4+}$ .

**Tableau 2 :** Analyse de population Mulliken en spin 'restricted' des complexes  $Cp_2MCl_2$

Structure	Population orbitalaire métallique					Population de recouvrement	
	s	p	d	f	$M^{+4}$	M-Cl	M-C
$Cp_2ZrCl_2$	0.30	0.42	2.28	-	0.98	0.314	0.028-0.054
$Cp_2MoCl_2$	0.43	0.39	4.55	-	0.61	0.276	0.025-0.054
$CP_2WCl_2$	2.31	6.59	4.19	-	0.89	0.367	0.011-0.056
$Cp_2ThCl_2$	2.23	6.12	1.80	0.76	1.07	0.223	0.054-0.059
$Cp_2UCl_2$	2.25	6.04	1.83	2.95	0.91	0.207	0.042-0.054

Ce qu'on peut noter les populations de recouvrement M-Cl qui sont plus importantes chez les éléments Zr, Mo et W alors que celles des liaisons M-Cp sont au contraire plus faible par rapport aux éléments actinides Th et U. Cette différence témoigne du caractère plus labile de la liaison actinide-Cl et plus covalent de la liaison actinide-Cp. Pour cette dernière, le mode de coordination  $\eta^5$ -Cp maintient plus solidement attaché le ligand Cp aux ions actinides alors que la coordination M-X est plus fragile et permet une réactivité plus accrue, donc plus intéressante chez ces éléments.

#### 4.2. Calcul de fragments

Dans le tableau 3, nous comparons les différentes contributions à l'énergie de liaison des fragments  $\Delta E_1^{frag}$  obtenues pour les complexes bi-chlorés. Cette analyse comparative devrait nous

permettre en effet, d'évaluer le caractère covalent et/ou ionique de cette série et l'effet du co-ligand  $Cl_2^{-2}$  sur leur structure et stabilité relative.

**Tableau 3** : contribution des termes d'énergie de fragment  $Cp_2M^{+2} + Cl_2^{-2}$  des complexes  $Cp_2MCl_2$

Structure	$\Delta E_{Pauli}$	$\Delta E_{ES}$	$\Delta E_{steric}$	$\Delta E_{orb}$	$\Delta E_{TBE}$
$Cp_2ZrCl_2$	6.797	-21.992	-7.113	-15.194	-22.308
$Cp_2MoCl_2$	7.581	-21.487	-8.119	-13.906	-22.025
$Cp_2WCl_2$	6.221	-20.826	-6.193	-14.605	-20.798
$Cp_2ThCl_2$	8.685	-23.178	-7.464	-14.493	-21.957
$Cp_2UCl_2$	9.913	-23.992	-8.833	-14.078	-22.912

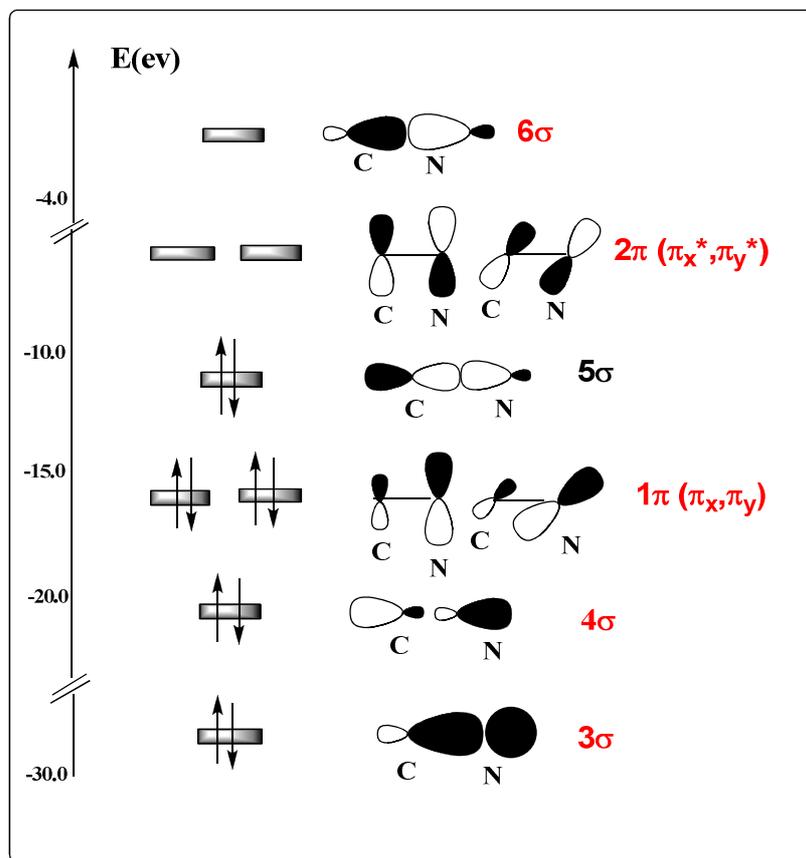
Comme attendu, cette énergie  $\Delta E_l^{frag}$  reste attractive ( $\Delta E_l^{frag} < 0$ ) pour les fragments des complexes bi-chlorés  $[(\eta^5-C_5H_5)_2M^{+2} + Cl_2^{-2}]$ . Dans le cas des métaux de transition, le terme d'énergie d'interactions orbitales  $\Delta E_{OI}$ , qui traduit le caractère covalent des interactions entre fragments, est globalement plus stabilisant. Ce qui confirme une liaison M-Cl plus forte chez les éléments nd. Le terme stérique regroupant l'énergie électrostatique et celle de Pauli ( $\Delta E_0 = \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{ES}$ ), représente quant à lui le caractère ionique des interactions entre OM de fragments et dans lequel le terme électrostatique ( $\Delta E_{ES} < 0$ ), plus important chez les ions actinides plus gros, compense la répulsion exprimée par le terme de Pauli ( $\Delta E_{Pauli} > 0$ ). Bien que ces grandeurs ne soient pas directement comparables, on peut noter que cette énergie stérique  $\Delta E_s$  est plus faible chez les métaux de transition.

### 5. Cas de complexes $Cp_2MCN_2$ à ligand $CN^-$ $\pi$ accepteur :

Nous avons intéressé à autre ligand de type  $\pi$  accepteur en l'occurrence l'entité anionique du cyano  $CN^-$ , très présent dans la chimie organométallique de ces éléments [12]. Ce ligand de type L (donneur à deux électrons) diffère des ligands X (donneur à un seul électron), par le fait qu'il peut interagir par un mode  $\pi$ .

\*Le ligand cyano  $CN^-$ 

Les orbitales moléculaires frontières du ligand  $CN^-$  de type EHT que nous représentons sur la figure 6 avec la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ( $5\sigma$ ) et la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), conditionnent les modes de coordination de ce ligand.



**Figure 6** : Diagramme d'énergie des O.M. de l'ion cyanure  $CN^-$

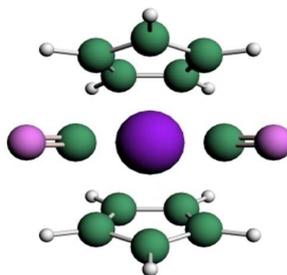
En effet, la Figure 6 montre que la densité électronique au sein de l'orbitale HOMO est plus importante sur le carbone que sur l'azote. Ce qui explique le mode monodentate  $\eta^1-CN$  préférentiel qui se coordonne toujours au métal par l'atome de carbone [13].

Le ligand  $CN^-$  est de plus un ligand à champ fort comme le montre sa place dans la série spectrochimique des ligands [14] :  $I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < NH_3 < bipy < NO_2^- < PPH_3 < CN^- < CO$

Nous avons donc optimisé les géométries des cinq complexes bi-chlorés analogues du Th, U et Mo, W, Zr, en considérant des structures  $Cp_2MCN_2$  avec des ligands non-substitués

(Cp =  $C_5H_5$ ). La figure 7, représente sur la structure moléculaire Cp optimisée en  $C_{2v}$  pour les cinq complexes considérés.

Dans le tableau 4, les grandeurs géométriques calculées au moyen des fonctionnelles BP86.



**Figure 7** : géométries optimisées en  $C_{2v}$  du complexe  $M(\eta^5-C_5H_5)_2CN_2$

**Tableau 4** : distances ( $\text{Å}^\circ$ ) et angles de liaisons ( $^\circ$ ) calculés des complexes  $Cp_2M(CN)_2$  à donneurs  $\sigma$  et accepteur  $\pi$  : CN. ( $\Delta^* = NR - R$ )

Structure	calcul	M-Cp	M-CN	$\Delta_{M-CN}^*$	C-N	CN-M- CN	Cp-M-Cp
$Cp_2Zr(CN)_2$	R	2.254	2.286	0.013	1.172	107.8	135
	NR	2.262	2.299		1.173	109.7	134.7
$Cp_2Mo(CN)_2$	R	2.187	2.091	0.015	1.176	89.4	126.3
	NR	2.200	2.106		1.176	88.9	126.9
$Cp_2W(CN)_2$	R	2.166	2.074	0.046	1.177	89.2	123.9
	NR	2.039	2.120		1.172	86.1	144.1
$Cp_2Th(CN)_2$	R	2.525	2.518	0.053	1.173	112.3	130.7
	NR	2.583	2.571		1.176	118.1	124.0
$Cp_2U(CN)_2$	R	2.422	2.442	-	1.174	110.6	127.1
	NR	-	-		-	-	-

Le terme  $\Delta^* = NR - R$ , montre le raccourcissement relativiste des liaisons M-ligand. Il augmente chez les actinides de manière nette. Ceci confirme, que les effets relativistes sont finalement plus prononcés chez ses éléments lourds. Il augmente

### 5.1. Analyse Mulliken

Le résultat de l'analyse de population de Mulliken portant sur les complexes bi- cyano  $(\eta^5-C_5H_5)_2MCN_2$  est donné dans le tableau 5. Dans le cas des complexes d'uranium, le peuplement de la couche p, indique une participation significative de l'OA de valence 7p. On remarque également que le rétro-donation métal→ligand est plus prononcé, en particulier pour les structures penta-méthylées  $(\eta^5-C_5Me_5)_2MCN_2$ . Dans ce cas précis, les résultats du tableau 4, indiquent des populations orbitales M-C(Cp) plus fortes chez les actinides et celle des liaisons M-CN plus faibles que chez les métaux de transitions étudiés. Ce résultat concorde avec le caractère covalent plus prononcé de la coordination M-Cp relativement à M-Cp. Les charges atomiques  $M^x$  plus prononcées chez les actinides Th et U relativement aux métaux Zr, Mo et W, témoignent de l'existence d'un effet de rétro-donation plus fort chez les actinides. Le caractère  $\pi$  accepteur du ligand cyano CN favorisera l'établissement d'une liaison multiple actinide-CN qui sera discuté plus en détails via l'analyse orbitale ci-dessous.

**Tableau 5:** Analyse de population Mulliken en spin 'restricted' des complexes  $Cp_2M(CN)_2$

Structure	Population orbitale métallique					Population de recouvrement	
	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	$M^{+4}$	M-CN	M-C(Cp)
$Cp_2ZrCN_2$	1.85	3.04	2.25	-	1.07	0.229	0.384-0.061
$Cp_2MoCN_2$	0.53	0.17	4.48	-	0.80	0.213	0.025-0.048
$CP_2WCN_2$	2.33	6.59	4.23	-	0.83	0.236	0.030-0.056
$Cp_2ThCN_2$	2.30	6.12	1.83	0.60	1.14	0.185	0.055-0.067
$Cp_2UCN_2$	2.32	6.03	1.81	2.81	1.01	0.160	0.043-0.061

5.2. Diagramme des OM

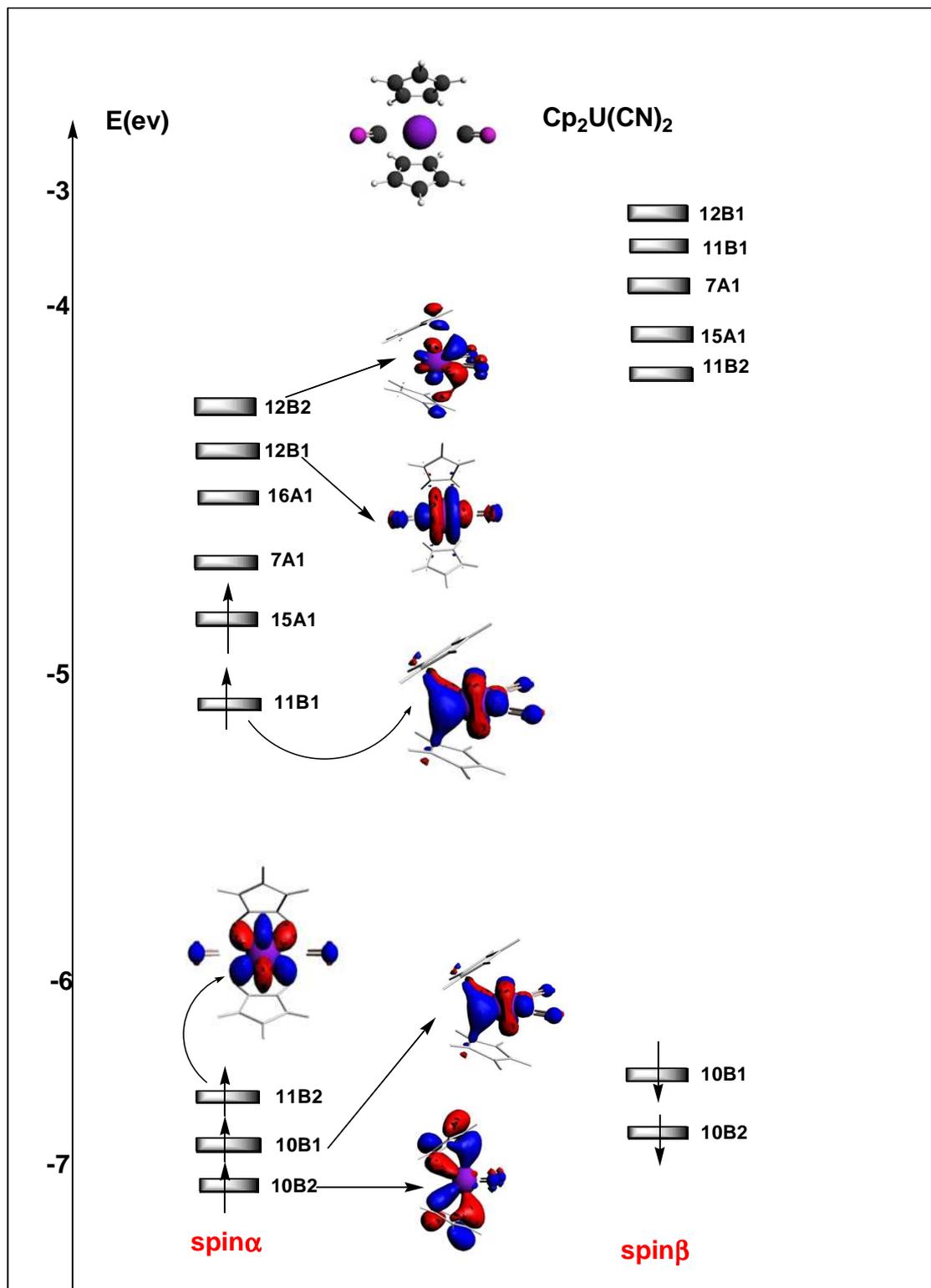


Figure 8: Diagramme des OM pour le complexe  $Cp_2UCN_2$

La figure 8 représente le diagramme d'OM simplifié en symétrie  $C_{2v}$  obtenu en spin unrestricted pour l'entité  $(\eta^5-C_5H_5)_2UCN_2$ . Ce diagramme permet d'illustrer le mode de coordination  $\eta^5$  entre  $C_5H_5^-$  et l'ion  $An^{4+}$  qui est le résultat d'interactions covalentes fortes entre les OA 6d et 5f de l'actinide et les orbitales moléculaires(OM)  $\pi$ ,  $\pi^*$  de l'entité  $(C_5H_5)_2^{-2}$ .

Des interactions de rétro-donation  $An^{+4} \rightarrow (C_5H_5)_2^{-2}$ , de faible importance toutefois, peuvent se produire entre les OM  $\pi^*$  vacantes  $e_2'$ ,  $e_2''$  de  $(C_5H_5)_2^{-2}$  et les orbitales OA 5f ( $An^{+4}$ ). Elles ont comme effet le peuplement des niveaux anti-liants  $\pi^*$  de l'entité  $(C_5H_5)_2^{-2}$  ce qui conduit à un allongement des distances C-C du Cp relativement à l'anion cyclopentadiényle libre.

### 5.3. Calcul de fragments

Nous avons étudié en spin unrestricté l'interaction des deux entités neutres  $Cp_2M^{+2}$  et  $(CN)_2^{-2}$  conduisant au complexe  $Cp_2M(CN)_2$  de symétrie  $C_{2v}$ . Les résultats de nos calculs sont reportés dans le tableau 7.

L'énergie de liaison des fragments TBE caractérisant l'interaction entre  $Cp_2M^{+2}$  et  $(CN)_2^{-2}$ , ce qui traduit bien une interaction attractive entre ces deux groupements. Afin d'analyser la nature des interactions, ioniques ou covalentes gouvernant la formation du complexe, nous reportons dans le tableau 7, la décomposition de l'énergie de liaisons TBE obtenue précédemment. Nous donnons également la décomposition de l'énergie d'interactions orbitales symbolisée par  $E_{OI}$  selon les représentations irréductibles du groupe de symétrie  $C_{2v}$  dans lequel la géométrie du complexe a été optimisée. Cette énergie  $E_{OI}$  traduit le caractère covalent des interactions métal-ligand mise en jeu. L'énergie de répulsion de Pauli  $E_{pauli}$ , l'énergie électrostatique classique de coulomb  $E_{ES}$ , et leur somme respective représentant le terme stérique  $\Delta E^0$  sont également reportées dans le tableau. Cette dernière, traduit le caractère ionique des interactions dans le complexe étudié.

**Tableau 7** : contribution des termes d'énergie de fragment  $Cp_2M^{+2} + (CN)_2^{-2}$  des complexes  $Cp_2M(CN)_2$ 

Structure	$\Delta E_{\text{Pauli}}$	$\Delta E_{\text{ES}}$	$\Delta E_{\text{steric}}$	$\Delta E_{\text{orb}}$	$\Delta E_{\text{TBE}}$
$Cp_2ZrCN_2$	7.213	-22.412	-6.786	-15.198	-21.985
$Cp_2MoCN_2$	10.332	-24.037	-9.181	-13.704	-22.886
$Cp_2WCN_2$	12.576	-26.235	-9.988	-13.659	-23.647
$Cp_2ThCN_2$	7.620	-22.084	-6.262	-14.464	-20.727
$Cp_2UCN_2$	8.827	-22.951	-8.337	-14.124	-22.461

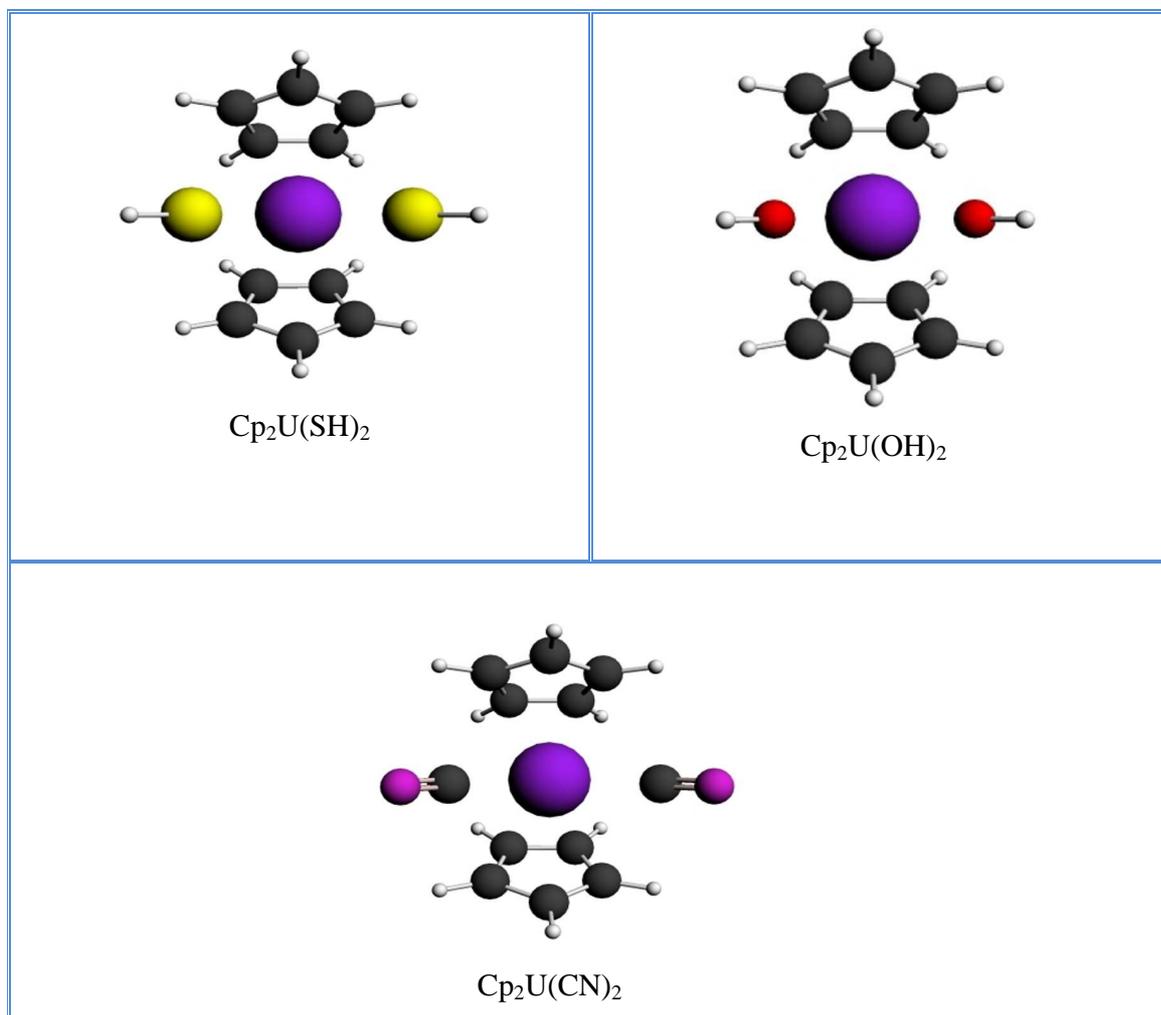
## 6. Etude comparative des complexes à ligands OH, SH et CN

Dans le cas du composé d'uranium ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>UX<sub>2</sub>, nous avons considéré le modèle du complexe ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>MX<sub>2</sub> (X = OH, SH, CN) pour l'élément uranium. Les résultats de nos calculs, effectués avec contrainte de spin ('spin restricted') sont regroupés dans le tableau 8.

**Tableau 8** : distances (Å) et angles de liaisons (°) calculés des complexes  $Cp_2MX_2$  (M=U, X=OH, SH, CN)

ligand	structure	résultats
OH	$Cp_2U(OH)_2$	
	U-Cp (Å°)	2.539
	U-C (Å°)	2.808
	U-O (Å°)	2.116
	U-O-H(°)	180
	O-U-O(°)	102.2
	Cp-U-Cp(°)	120.2
SH	$Cp_2U(SH)_2$	
	U-Cp (Å°)	2.451
	U-C (Å°)	2.730
	U-S (Å°)	2.554
	U-S-H(°)	179.5
	S-U-S(°)	100.7
	Cp-U-Cp(°)	121.0
CN	$Cp_2U(CN)_2$	
	U-Cp (Å°)	2.422
	U-C (Å°)	2.706
	U-C' (Å°)	2.442
	U-C-N(°)	178.7
	C-U-C(°)	105.9
	Cp-U-Cp(°)	127.1

La géométrie optimisée obtenue pour les 3 composés est en bon accord avec celle du composé connu ; elle est représentée sur la figure 9.



**Figure 9** : géométrie optimisée du complexe modèle  $(\eta^5-C_5H_5)_2UX_2$

L'analyse de ces données structurales montre effectivement des angles Cp-M-Cp caractéristiques d'une géométrie pseudo-tétraédrique semblable à celle des composés métallocène  $Cp_2MX_2$ .

Les résultats de ce tableau montrent que les différents ligands  $X = OH, SH, CN$  n'interagissent pas de la même manière avec le métal central.

L'azote et le soufre sont considérés comme des donneurs doux, alors que l'oxygène est plutôt dur. Ce qui conduit à des interactions U-N et U-S de nature plus covalente que celles d'U-O.

### 6.1. Analyse Mulliken

**Tableau 9** : Analyse de population Mulliken en spin 'restricted' des complexes  $Cp_2MX_2$

Structure	Population orbitalaire métallique			population de recouvrement	
	<i>d</i>	<i>f</i>	$U^{+4}$	U-X	U-C(Cp)
$Cp_2U(OH)_2$	1.46	2.99	1.31	0.14	0.034-0.046
$Cp_2U(SH)_2$	1.96	3.11	0.53	0.24	0.043-0.049
$Cp_2U(CN)_2$	1.81	2.81	1.01	0.16	0.043-0.061

Outre des charges nettes calculées faibles de l'ion uranium, formellement +4, les résultats de l'analyse Mulliken du tableau 9, révèlent des charges métalliques nettes des complexes SH et CN nettement plus importantes que celle de leur homologue OH. Les populations de recouvrement U-X (= U-N, U-O et U-S) diminuent et celles des liaisons U-C(Cp) augmentent de manière significative lorsqu'on passe du ligand X = (SH, OH, CN).

Ces résultats montrent les effets de donation ligand  $\rightarrow U^{+4}$  sont globalement similaire puisque les charges nettes faibles du métal signifient une donation forte. Le ligand hydroxyle OH<sup>-</sup>, interagit selon un mode  $\sigma$  au niveau de la liaison U-O alors que les deux autres ligands SH et CN, semblent adopter un mode  $\pi$  de et forment des liaisons multiples avec le métal central. Ces résultats se corrèlent bien avec les données structurales calculées pour ces complexes.

### 6.2. Diagramme des OM

Nous avons procédé à l'analyse orbitalaire des OM frontières pour les deux complexes  $Cp_2MX_2$  ceci en vue de mieux évaluer le rôle des orbitales 5f.

Les représentations schématiques de ces orbitales particulières sur la figure 10, montre les différences d'interaction métal-ligand (U-X). Le recouvrement 5f(U)-2p $\pi$ (N) est important au niveau de l'OM, ainsi qu'une forte stabilisation des doublets d'azote qui se manifeste.

Structure	$Cp_2U(SH)_2$	$Cp_2U(OH)_2$	$Cp_2U(CN)_2$
LUMO			
HOMO			

**Figure 10:** représentation des OM frontières du complexe neutre  $Cp_2U X_2$  ( $X=CN, OH, SH$ )

### 6.3. Calcul de fragments

Afin d'étudier la stabilité relative des composés étudiés, nous avons calculé les différentes grandeurs énergétiques composant l'énergie de liaisons TBE atome. Celle-ci, est la différence d'énergie entre la molécule et ses constituants atomiques. Les résultats de cette analyse sont consignés dans le tableau 10 suivant. Les valeurs de l'énergie de liaisons symbolisées par  $E_{ORB}$  est le terme d'énergie d'interactions orbitales. Il traduit le caractère covalent. Ce terme est donc stabilisant. Le terme stérique  $E_{STER}$ , regroupe l'énergie électrostatique et celle de Pauli ( $E_0 = E_{PAULI} + E_{elec}$ ), représente quant à lui le caractère ionique des interactions dans lequel le terme de Pauli ( $E_{PAULI} > 0$ ) est déstabilisant. Le terme  $E_{ORB}$  covalent ( $E_{ORB} < 0$ ), plus important compense la répulsion exprimée par le terme de Pauli.

**Tableau 10** : contribution des termes d'énergie de fragment  $Cp_2M^{+2} + (X)_2^{-2}$  des complexes  $Cp_2M(X)_2$ 

Structure	$\Delta E_{PAULI}$	$\Delta E_{ES}$	$\Delta E_{STER}$	$\Delta E_{ORB}$	$\Delta E_{TBE}$
$Cp_2U(OH)_2$	11.921	-27.375	-11.194	-15.454	-26.648
$Cp_2U(SH)_2$	7.426	-19.714	-9.7103	-12.287	-21.667
$Cp_2U(CN)_2$	8.827	-22.951	-8.337	-14.124	-22.461

De manière générale, les valeurs de l'énergie électrostatique sont de même ordre de grandeur pour les 3 composés. La liaison métal-ligand dans ces composés organoactinides est le résultat de l'énergie électrostatique attractive qui contrebalance l'effet de la répulsion de Pauli. L'effet stérique résultant est énorme et traduit une forte interaction électronique répulsive due aux distances métal-ligand courtes et la répulsion inter-ligand. Toutefois, cet effet stérique déstabilisant, est largement compensé par une forte interaction orbitale qui traduit le caractère covalent dans les complexes d'actinides.

En définitive, dans cette compétition entre les deux effets, ionique  $E_{STER}$  et covalent  $E_{ORB}$ , les orbitales 5f qui font partie de la couche de valence, jouent sans aucun doute un rôle significatif, dans le caractère covalent de ces complexes. Leurs analogues lanthanides dont la couche 4f est considérés appartenant au cœur, forment des complexes organométalliques à caractère plutôt ionique.

## 7. Conclusion :

Nous avons pu vérifier dans ce chapitre, sur la série du complexe d'actinides bis-cyclopentadiényle et de métaux de transition  $M(\eta^5-C_5H_5)_2Cl_2$  ( $M^{+4} = Th, U, W, Zr$  et  $Mo$ ) que l'application de la méthode DFT relativiste dans l'approximation ZORA et l'utilisation des fonctionnelles d'échange et de corrélation BP86 avec des bases d'orbitales type TZP, conduisaient à des structures géométriques en bon accord avec les données expérimentales. L'analyse des diagrammes d'OM a permis de confirmer l'importance des orbitales de valence 5f relativement aux OA 6d dans le renforcement de la covalence actinide-ligands, notamment dans le cas de complexes du de l'uranium. L'analyse de population de Mulliken effectuée pour l'ensemble des composés étudiés, révèle des charges métalliques  $M^x$  beaucoup plus faibles que celle de leur état d'oxydation formel +4, ce qui est un effet de la donation  $(\eta^5-C_5H_5)_2^{-2} \rightarrow M^{+4}$  et  $Cl_2^{-2} \rightarrow M^{+4}$ .

Enfin, le calcul des différentes espèces du complexe  $(\eta^5-C_5H_5)_2UX_2$  ( $X = OH, SH$  et  $CN$ ) d'uranium+4, met en évidence les propriétés de donation de chaque ligand et sa capacité à stabiliser les états redox du métal. En effet, nos résultats ont pu montrer que les effets de donation  $X \rightarrow U^{+4}$  sont globalement similaires. Le ligand hydroxyle  $OH^-$ , interagit selon un mode  $\sigma$  au niveau de la liaison U-O alors que les deux autres ligands SH et CN, semblent adopter un mode  $\pi$  de et forment des liaisons multiples avec le métal central. Ces résultats se corrèlent bien avec les données structurales calculées pour ces complexes.

## 8. Références :

- [1] E. O. Fischer, W. Pfab, Z. Naturforsch, (1952) 7B, 377.
- [2] L. T. Reynolds, G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. (1956) 2, 246.
- [3] H. John Burns, J. Organomet. Chem. (1974) 69, 225-233.
- [4] J. W. Bruno, G. M. Smith, T. J. Marks, K. C. Fair, A. J. Schultz, J. M. Williams, J. Amer. Chem. Soc. (1986) 108, 40-56.
- [5] D. Rabinovich, S. G. Bott, J. B. Nielsen, K. D. Abney, Inorg. Chim. Acta (1998) 274, 232-235.
- [6] E. Barnea, T. Andrea, M. Kapon, M. S. Eisen, J. Am. Chem. Soc. (2004) 126, 5066.
- [7] T. Straub, A. Haskel, T. G. Neyroud, M. Kapon, M. Botoshansky et M. S. Eisen, Organometallics, (2001) 20, 5017-5035.
- [8] D. S. J. Arney, C. J. Burns et D. C. Smith, J. Am. Chem. Soc. (1992) 114, 10068-10069.
- [9] M. I. Bruce, J. Organomet. Chem. (1978) 151, 313-317.
- [10] B. Kanellakopoulos, E. O. Fischer, E. Dornberger, F. Baumgartner, J. Organomet. Chem., (1970) 24, 507-514.
- [11] G. Schreckenbach, P. J. Hay, R. L. Martin, J. Comput. Chem., (1999) 20, 70.
- [12] V. Gadet. Ph.D Thesis. Univ. Paris VI Jussieu, France. (1992).
- [13] D. F. Shriver, et J. Posner. J. Am. Chem. Soc. (1966) 88, 1672.
- [14] A.G. Sharpe. The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals. Academic Press, London, New York, San Francisco. (1976).

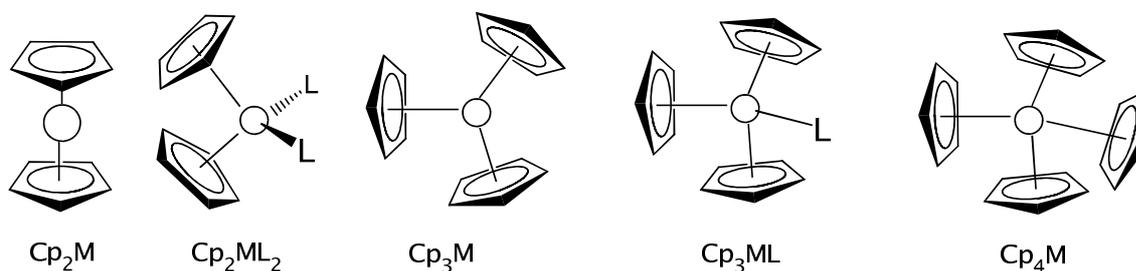
# Chapitre IV

Complexes tris (cyclopentadiényle)  $\text{Cp}_3\text{M}$  et  
 $\text{Cp}_3\text{ML}$

( $\text{M}^{+3} = \text{Ce, Nd, Zr, Th et U}$  ;  $\text{L} = \text{CO, N}_2$ )

## 1. Introduction:

Contrairement aux complexes bis-cyclopentadiényle  $Cp_2M$  et  $Cp_2ML_2$ , qui ont fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques, la chimie de coordination de leurs analogues tris-cyclopentadiényle  $Cp_3M$  et  $Cp_3ML$  pose encore de nombreuses questions [1]. Alors que la famille des metallocènes  $Cp_2M$  et  $Cp_2ML_2$  existe aussi bien pour les éléments d des métaux de transition que pour les éléments f, des lanthanides (4f) et d'actinides (5f), la famille tris-Cp reste essentiellement unique aux éléments f comme illustrée sur la figure 1.



**Figure 1** : Structure des familles cyclopentadiényles

Cependant, il existe pour les groupes III et IV, des métaux de transition tels qu'Hf, Ti, Sc et Zr [2]. Leur structure moléculaire déterminée au RX montre toutefois des différences dans le mode de coordination du métal central. Ce mode peut être à la fois pentadentate  $\eta^5-C_5H_5$  et monodentate  $\eta^1-C_5H_5$  dans le même complexe des métaux d. Alors que pour les éléments f, le mode pentadentate  $\eta^5-C_5H_5$  maintient solidement attaché les trois ligands Cp au métal central selon la formule pentadentate  $(\eta^5-C_5H_5)_3M$ . Ceci, a été attribué bien sûr à la présence des orbitales f sur le métal de lanthanide ou d'actinide et qui permettrait d'interagir avec les orbitales p des trois ligands simultanément.

### \*Contraintes orbitales et de symétrie

Les règles de symétrie et celle des 18 électrons, ne permettent pas effectivement la formation de tels complexes  $(\eta^5-C_5H_5)_3M$  de métaux de transition avec un mode pentadentate  $\eta^5$  commun aux trois Cp comme pour les éléments f. Nous représentons sur la figure 2, le diagramme qualitatif d'interaction d'un métal qu'il soit de transition (à gauche) ou un élément f (à droite) avec un ligand quelconque.

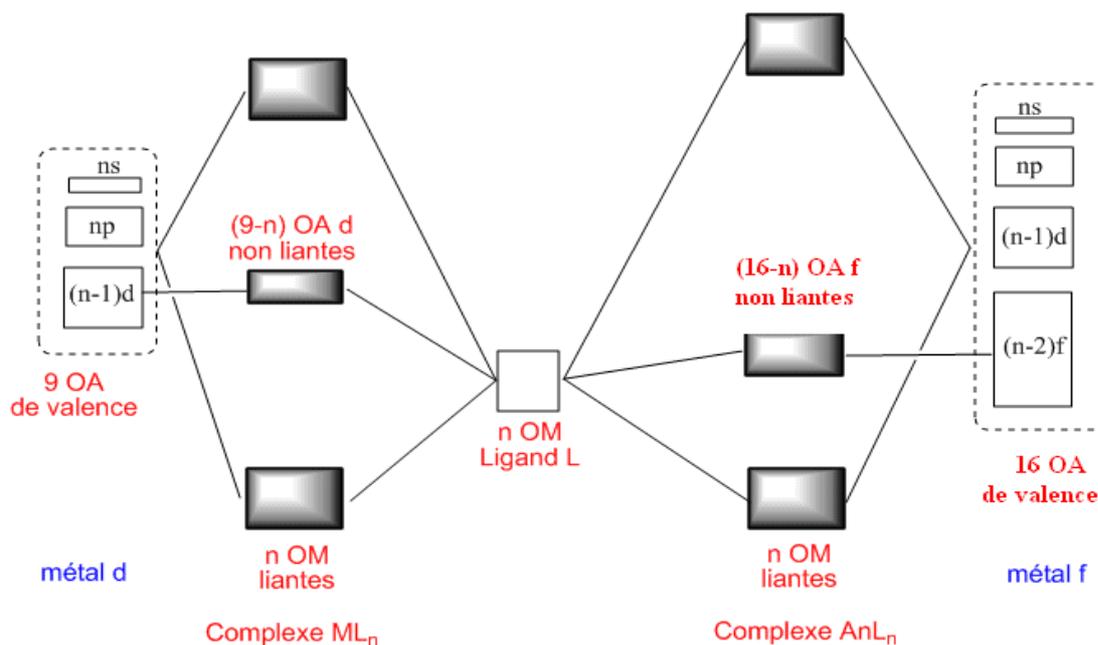


Figure 2 : Diagramme qualitatif des OM de complexes  $ML_n$  (M = métal nd, An actinide)

**\*Table de caractère  $C_{3v}$  : symétrie considéré pour les complexes  $Cp_3M$**

La table de caractère du groupe  $C_{3v}$  (tableau1), montre qu'aucune des cinq OA nd ne possède la symétrie  $a_2$ . Par conséquent l'interaction des OM d'un ligand L quelconque ayant la symétrie  $a_2$  est impossible et le complexe d'un métal de transition ne pourra exister notamment si les OM de symétrie  $a_2$  sont liantes.

Tableau1 : tableau de caractère de groupe  $C_{3v}$

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$T_z$	$X^2+y^2; z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
E	2	-1	0	$(T_x, T_y; (R_x, R_y))$	$(x^2-y^2, xy); (xz, yz)$

La présence des orbitales f sur le métal de lanthanide et d'actinide, permet à ce dernier d'accepter plus de 18 électrons grâce aux 13 orbitales métalliques (1s+3p+5d+7f) qui conduit théoriquement à un nombre d'électrons de valence  $evm = 32$ . Alors que pour le métal de transition, il ne possède que 9 OA et donc ne peut recevoir tout au plus que 18 électrons de

coordination. Cette différence électronique entre les éléments d et f, est fondamentale et permet d'expliquer nombre de propriétés structurales de complexes uniques aux éléments f tels que ceux de type Cp<sub>3</sub>M objet de ce chapitre.

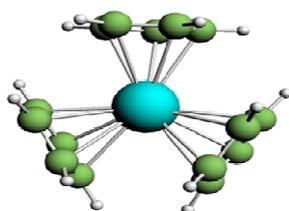
Sur un plan théorique, en dépit du fait qu'ils constituent actuellement une composante importante dans la chimie organométallique moderne, peu de travaux ont été consacrés à l'étude des complexes tris (cyclopentadiényle) Cp<sub>3</sub>M. On peut citer toute fois, les travaux remarquables de Bursten et al. [3] sur les complexes organoactinides Cp<sub>3</sub>An et Cp<sub>3</sub>AnL qui ont permis de comprendre l'origine de l'existence abondante de ces espèces qui n'ont pas à ce jour des analogues chez les métaux de transition. Strittmatter et Bursten [4] ont également publié en 1991, des travaux théoriques très remarquables sur la base de calculs quantiques relativistes moyennant la méthode X<sub>α</sub> (1<sup>ère</sup> variante de la méthode DFT) en associant de plus, la spectroscopie des photoélectrons PES (Photo Electron Spectroscopy). Leur étude a permis de rationaliser leur structure sur la base de considération de symétrie moléculaire, grâce à laquelle les OA f peuvent interagir de manière unique avec les OM de ligand.

Plus récemment, les travaux de synthèse par Ephritikhine et al. [5,6] de famille nouvelles de composés tris (cyclopentadiényle) Cp<sub>3</sub>ML (L = σ donneur ou π accepteur) de lanthanides et d'actinides), sont particulièrement intéressants. Certains d'entre eux sont étudiés dans ce chapitre, avec des formes moléculaires simplifiées. Dans une autre étude expérimentale, Ephritikhine et al. [7] ont montré qu'il existe des effets électroniques conjugués des ligands cyclopentadiényles substitués et du co-ligand L, et qui permettent de stabiliser ces complexes.

Pour notre part, nous avons entrepris une étude DFT sur une famille de composés tris (cyclopentadiényle) Cp<sub>3</sub>ML d'éléments d et f connus ou modélisés. Il s'agira pour nous ; de comprendre les facteurs stériques et/ou électroniques attribués aux orbitales de valence métalliques f et leur rôle déterminant dans la stabilisation et l'existence même de ces espèces. Nous analyserons tout particulièrement la nature des liaisons métal-ligand et le caractère covalent et/ou ionique de tels complexes.

## 2. Calculs DFT

Les calculs effectués sur les complexes  $(\eta^5-C_5H_5)_3M$  ( $M^{+3} = Ce, Nd, Th$  et  $U$ ) convergent vers une structure pyramidale de symétrie  $C_{3v}$ . La géométrie optimisée est représentée sur la figure 3.



**Figure 3:** géométrie optimisée de  $(\eta^5-C_5H_5)_3M$  en symétrie  $C_{3v}$

Les paramètres structuraux obtenus en méthode ZORA/TZP/BP86 sont regroupés dans le tableau 2. A l'exception de l'ion uranium +3, les distances calculées M-Cp (distance métal-centroïde  $C_5H_5$ ) et M-C varient selon le rayon ioniques des métaux  $Th > Nd > Ce$ . Par contre, les angles varient peu avec la nature du métal.

Les énergies de liaisons TBE (eV) ont été calculées pour les états de plus haut spin, à savoir, l'état doublet pour les éléments Ce ( $4f^1$ ) et Th ( $5f^1$ ) et quadruplet pour Nd ( $4f^3$ ) et U ( $5f^3$ ). Il semble aussi, que le complexe d'uranium +3 est le plus stable dans cette série. La présence des trois électrons  $5f^3$  est bénéfique au complexe et pourrait jouer un rôle important dans sa stabilité.

**Tableau2 :** Distances ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ ) de liaisons des complexes  $(\eta^5-C_5H_5)_3M$  optimisés en méthode ZORA/TZP/BP86

Structure	M-Cp ( $\text{\AA}$ )	M-C ( $\text{\AA}$ )	Cp-M-Cp( $^\circ$ )	TBE(eV)
<b>Cp<sub>3</sub>Ce</b>	2.528	2.803	119.8	-194.4
<b>Cp<sub>3</sub>Nd</b>	2.562	2.835	119.9	-193.6
<b>Cp<sub>3</sub>Th</b>	2.564	2.832	120.0	-194.1
<b>Cp<sub>3</sub>U</b>	2.488	2.771	119.8	-195.2

## 2.1. Analyse Mulliken

Nous avons effectué une analyse de population de Mulliken, en spin 'unrestricted' pour ces systèmes à couche ouverte  $f^n$ , dont les résultats sont reportés dans le tableau 3. Dans ce tableau figurent les populations des orbitales s, p, d et f des métaux actinides et lanthanide formellement trivalent. La charge nette globale  $M^x$  de ces derniers ainsi que les populations de recouvrement des liaisons M-Cp et C-C sont également données. On constate que les charges nettes calculées sont nettement plus faibles que l'état d'oxydation formel +3. Ceci peut être expliqué par les effets de donation  $Cp_3^{3-} \rightarrow M^{3+}$  fortes qui permettent de stabiliser cet état d'oxydation peu commun à ces éléments.

Pour les liaisons métal-ligand, les valeurs des populations de recouvrement M-Cp sont de manière générale, importantes et corroborent le mode de coordination pentadentate  $\eta^5-C_5H_5$ . Ce dernier résultat ainsi que l'analyse orbitalaire structurale précédemment confirment l'importance de la covalence du le ligand  $Cp = C_5H_5^-$  et son rôle dans les complexes cyclopentadiényles.

Il faut en outre remarquer, que la charge nette des ions actinides est nettement plus stabilisée que celle de leurs analogues lanthanides. La donation  $Cp_3^{3-} \rightarrow M^{3+}$  serait donc plus prononcée chez les actinides et signifie un caractère actinide-Cp plus prononcé. La valeur de population U-Cp notamment, est nettement plus importante et confirme le caractère covalent plus fort de ce complexe. Alors que pour les ions lanthanides, les population Ln-Cp restent relativement faibles et signifient un caractère covalent faible ou un caractère ionique plus prononcé.

Des effets de rétro-donation métal  $\rightarrow$  Cp peuvent également exister et se traduisent par des populations C-C plutôt faible chez les actinides. Cet effet rétro-donneur, conduit en effet au peuplement des OM anti-liantes du ligand Cp. Ce qui a pour conséquence, l'affaiblissement des liaisons C-C au niveau du ligand Cp. Ces propriétés seront discutées dans l'analyse orbitalaire ci-dessous.

**Tableau 3** : Analyse de population Mulliken pour les complexes  $Cp_3M$ 

Structure	Etat de spin	Dens. spin métal	Population orbitalaire métallique				Charge nette	Population de recouvrement Atome-atome	
			s	p	d	f		$M^x$	An-Cp
$Cp_3Ce$	doublet	1.03	2.07	6.05	1.23	1.30	1.31	0.221	0.445
$Cp_3Nd$	quadruplet	3.28	2.08	6.18	1.13	3.43	1.25	0.235	0.451
$Cp_3Th$	doublet	0.92	2.35	6.17	2.06	0.57	0.83	0.255	0.439
$Cp_3U$	quadruplet	2.94	2.36	6.13	1.68	3.16	0.76	0.649	0.415

## 2.2. Diagramme des OM

La figure 4 et 5 représente le diagramme d'OM simplifié en symétrie  $C_{3v}$  obtenu en spin unrestricted pour compare par les quatre complexes ( $Cp_3U$  et  $Cp_3Nd$ ) fig 3, ( $Cp_3Th$  et  $Cp_3Ce$ ) fig 5. Ce diagramme permet d'illustrer le mode de coordination  $\eta^5$  entre  $C_5H_5^-$  et l'ion  $An^{+3}$  qui est le résultat d'interactions covalentes fortes entre les OA 6d et 5f de l'actinide et les orbitales moléculaires(OM)  $\pi$ ,  $\pi^*$  de l'entité  $(C_5H_5)_3^{-3}$ .

Sur les figures 4 et 5, dans cette figure nous représentons les niveaux orbitaux les plus significatifs. Il s'agit des OM frontières, occupées et vacantes, qui sont responsables de la coordination M- $Cp_3$ . On montre uniquement celles de spins  $\alpha$ , les pourcentages (d/f/M/Cp) et les symétries correspondantes sont également donnés. Les LUMO de symétrie  $16E_1$  des complexes Nd(III) et U(III), sont à caractères métallique majoritaire dont le pourcentage est de 96.7% et 95.6% respectivement. Il est de 88% et 90% dans le cas des complexes Th(III) et Ce(III) respectivement.

Il faut cependant noter, que dans le complexe Nd(III), les trois électrons localisés sur les OM de symétrie  $15E_1$  et  $11A_1$  sont à caractère métallique 4f pure dont le poids orbitalaire est de

plus de 97%. A l'inverse, le cas du complexe d'U(III) est différent puisque des effets de rétro-donation  $U \rightarrow Cp$  peuvent exister et renforcer les interactions covalentes métal-ligand. En effet, la HOMO 11A1 d'uranium, traduit l'interaction entre les orbitales 5f et les OM  $\pi^*$  relatives au ligand Cp. Le poids orbitalaire du ligand Cp est de 15.4% alors que dans la HOMO du Nd(III), ce % est nul. Ceci signifie que dans ce dernier, il n'y'a pas de retro-donation  $Nd \rightarrow Cp$ . Les interactions lanthanides-Cp restent donc à caractère ionique prédominant contrairement aux actinides, elles sont covalent majoritairement.

Dans le cas du thorium et du cérium, dont la configuration est celle d'un état doublet  $5f^1$  et  $4f^1$  respectivement, les interactions metal-Cp covalents demeurent moins prononcées. De la même manière, les effets de retro-donation  $Ce \rightarrow Cp$  sont quasi inexistant.

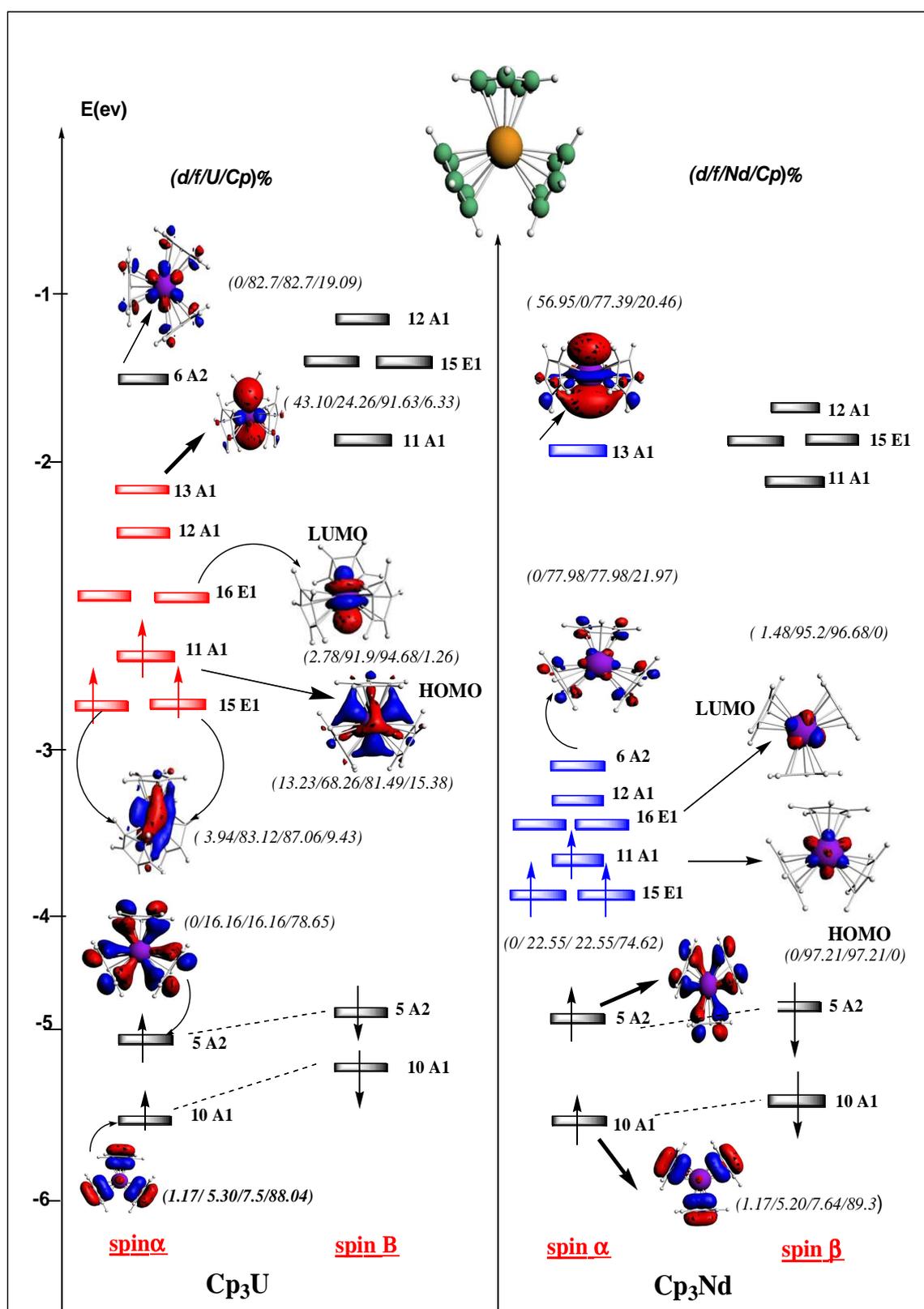
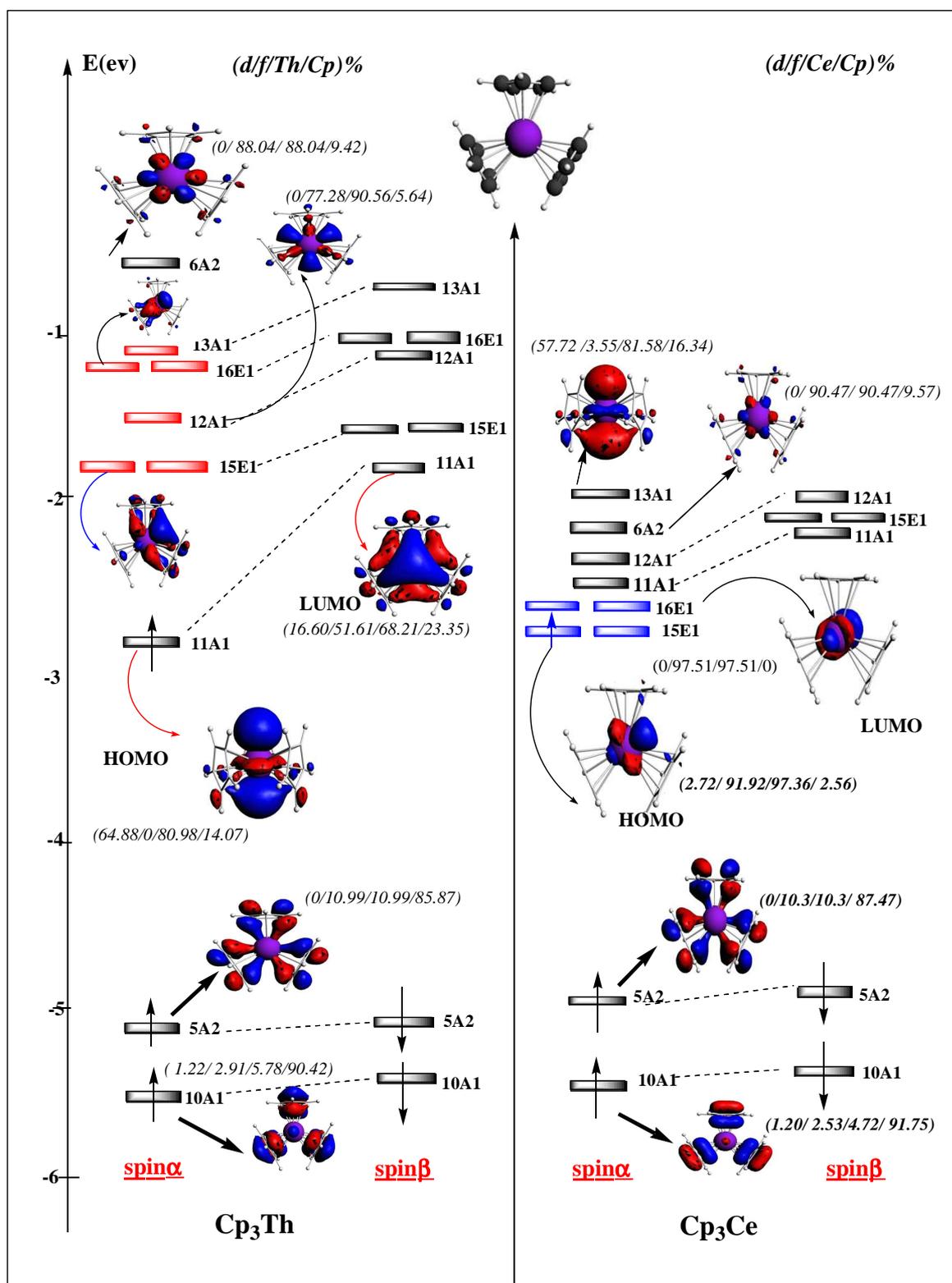


Figure 4: Diagramme des OM DFT en spin-unrestricted pour l'état quadruplet des complexes  $Cp_3U$  et  $Cp_3Nd$  et en symétrie  $C_{3v}$ .



**Figure 5:** Diagramme DFT des OM en spin-unrestricted pour l'état doublet des complexes  $Cp_3Th$  et  $Cp_3Ce$  en symétrie  $C_{3v}$ .

### 3. Etude des complexes tris (cyclopentadiényle) $M(\eta^5-C_5H_5)_3L$

La chimie organométallique des complexes cyclopentadiényle d'éléments f s'est considérablement bien développée grâce aux complexes précurseurs  $Cp_3ML$  avec L un co-ligand donneur  $\sigma$  et/ou accepteur  $\pi$ . Dans cette deuxième partie du chapitre 4, nous nous sommes intéressés à l'étude d'une famille de complexes tris (cyclopentadiényle) dont la structure cristalline est bien connue et sans analogue avec les métaux de transition.

Il est souvent bien établi, que les ions trivalents  $Ln^{3+}$  présentent des interactions purement électrostatiques (ioniques) avec des ligands de type Cp ou autre comme analyse précédemment dans la première partie. Alors que les cations actinides  $An^{3+}$ , moins durs que les lanthanides +3, peuvent donner une liaison partiellement covalente. En particulier, lorsqu'il s'agit de ligand accepteur  $\pi$ .

Dans le cas de nos complexes  $Cp_3ML$  dont la structure moléculaire est représentée sur figure 6, (Cp étant un anion cyclopentadiényle encombré), pour lesquels de nombreuses études expérimentales existent avec des ligands O ou N donneur, ou  $\pi$ -accepteurs [8].

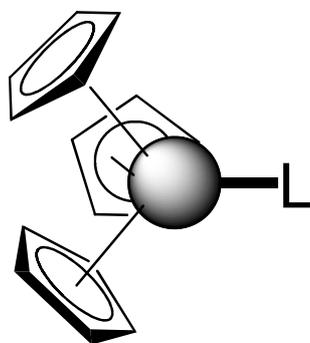


Figure 6 : structure moléculaire des complexes  $Cp_3ML$

#### 3.1. Etude des complexes carbonylés $Cp_3MCO$ :

##### \*Le ligand carbonyle $C\equiv O$ :

Le ligand carbonyle permet par son fort pouvoir  $\pi$ -accepteur d'étudier les phénomènes de rétro-donation métal-carbonyle. Son diagramme d'orbitales moléculaires est présenté sur

la figure (6). Sa plus hautes orbitale occupée (HOMO  $5\sigma$ ) a un caractère  $\sigma$  légèrement anti liant. La liaison CO est donc stabilisée par  $\sigma$  donation. Ses premières orbitales vacantes ( $2\pi^*$ ). Très proches en énergie de la HOMO, Son responsables des propriétés  $\pi$ -acceptrices du carbonyle. Elles sont anti liantes et expliquent donc la déstabilisation du ligand en cas de rétro-donation du métal. La plupart des études sur les métaux de transition ont conclu que l'amplitude de la rétro-donation était supérieure à celle de la donation [9].

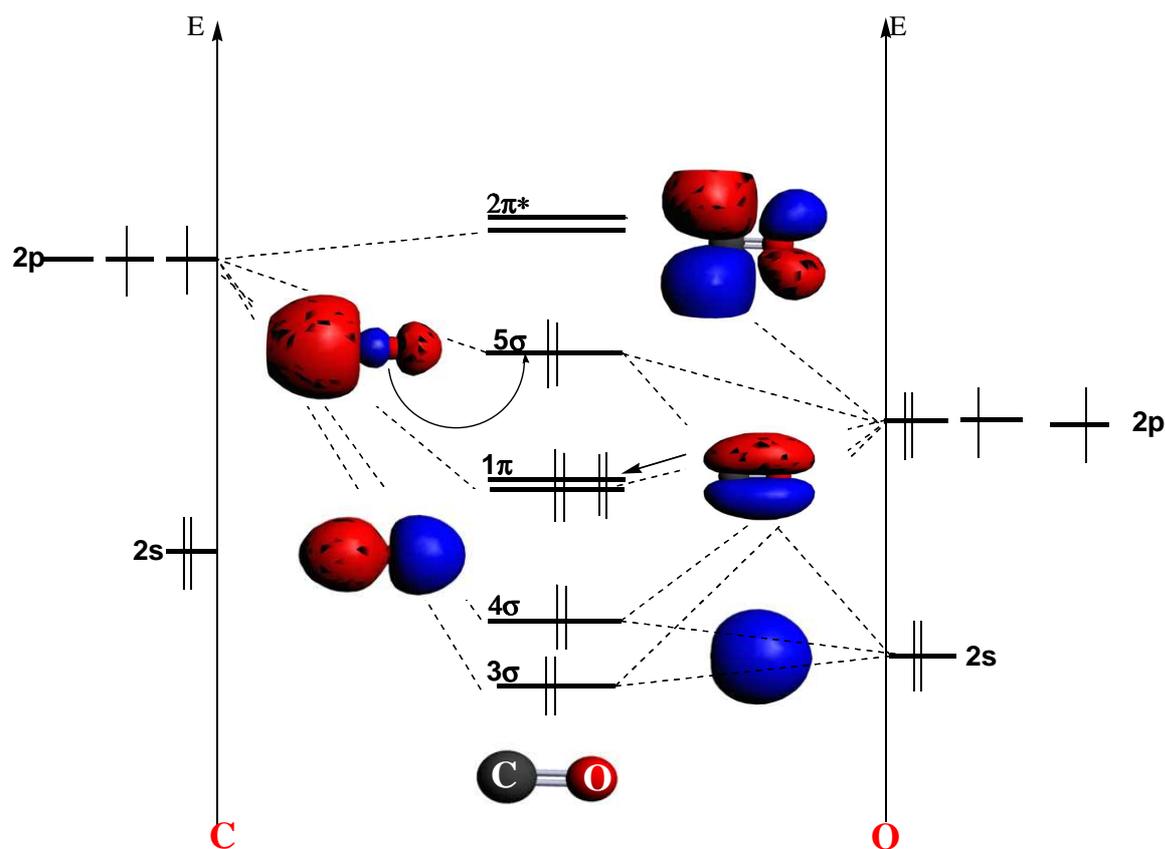
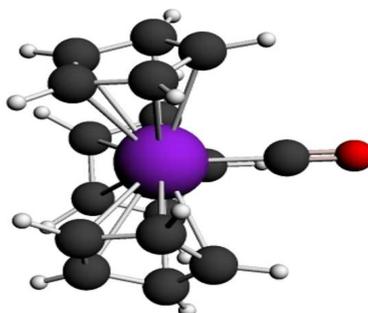


Figure7 : Diagramme orbitalaire du carbonyle.

### 3.1.1. Calcul des géométries de l'état fondamental

La structure moléculaire modélisée des complexes  $Cp_3MCO$  ( $M^{+3} = Zr, Ce, Th$  et  $U$ ) et optimisée au niveau ZORA/TZP/BP86 est illustrée sur la figure 8. Les grandeurs géométriques optimisées et les énergies de liaison correspondantes, calculées en spin 'unrestricted', sont reportées dans le tableau 4.

Nous pouvons constater en comparant les énergies de liaison TBE, que le complexe d'uranium est le plus stable. Cette différence avec les autres métaux pourrait être liée à la présence des effets de rétro-donation  $U \rightarrow CO$  plus fortes. Le calcul de la structure électronique et l'analyse orbitale, de la liaison M-CO permettront d'étayer cette hypothèse.



**Figure 8:** géométrie optimisée de  $(\eta^5-C_5H_5)_3MCO$  en symétrie  $C_{3v}$

**Tableau 4:** Grandeurs géométrique ( $A^\circ$ ) et énergétique (eV)  $Cp_3MCO$  calculées en symétrie  $C_{3v}$  pour

Structure $Cp_3MCO$	M-Cp	M-C(Cp)	M-CO	C-O	Cp-M-Cp	TBE (eV)
<b>Zr<sup>+3</sup></b>	2.422	2.705	2.189	1.178	117.5	-207.92
<b>Ce<sup>+3</sup></b>	2.567	2.841	2.566	1.157	119.0	-208.98
<b>Th<sup>+3</sup></b>	2.604	2.871	2.488	1.189	117.3	-209.36
<b>U<sup>+3</sup></b>	2.511	2.787	2.343	1.176	118.5	-210.75

### 3.1.2. Analyse Mulliken

Nous avons effectué une analyse de population de Mulliken, en spin  $\alpha+\beta$  unrestricted pour les complexes considérés  $Cp_3MCO$  du Th, Ce, U et Zr. Les résultats sont reportés dans le tableau 5. Dans ce dernier, figurent les populations des orbitales métalliques s, p, d et f, la charge nette globale des ions métalliques ainsi que les populations de recouvrement des liaisons M-Cp et M-C.

**Tableau 5** : Analyse de population Mulliken pour les complexes  $Cp_3MCO$ 

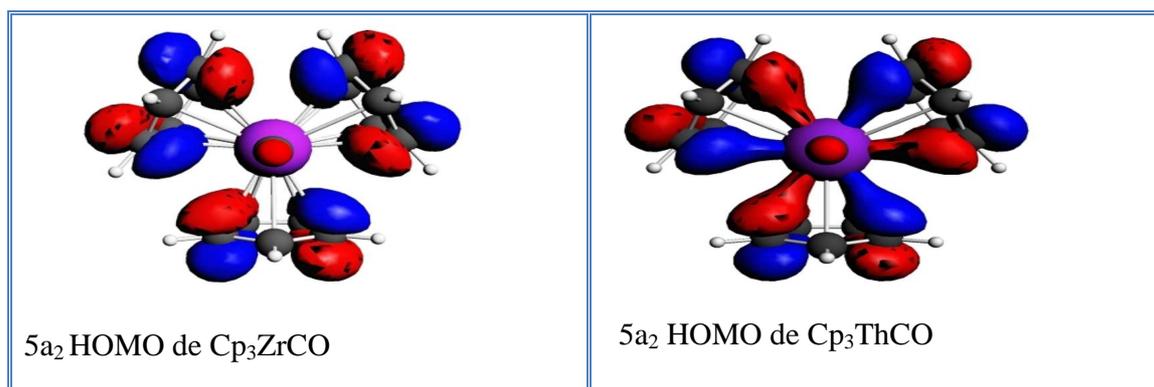
Structure	Etat de spin	Dens. spin métal	Population orbitalaire métallique					Population de recouvrement	
			s	p	d	f	$M^x$	M-Cp	M-C
$Cp_3ZrCO$	$d^*$ ( $4d^1$ )	0.41	2.13	6.64	2.38	-	1.04	0.22	0.237
$Cp_3CeCO$	$d$ ( $4f^1$ )	0.86	2.10	6.04	1.40	1.22	1.22	0.218	0.146
$Cp_3ThCO$	$d$ ( $5f^1$ )	0.43	2.23	6.15	1.81	6.79	0.99	0.265	0.246
$Cp_3UCO$	$q$ ( $5f^3$ )	2.73	2.27	6.07	1.84	3.11	0.69	0.200	0.192

(\*)  $d$  = doublet ;  $q$  = quadruplet

### 3.1.3. Diagramme des OM

Pour  $Cp_3ZrCO$  et  $Cp_3ThCO$ , les calculs de DFT prouvent que le composé de zirconium est plus facile à s'ioniser que le composé de thorium, Cette inversion dans la facilité de l'ionisation des composés de tris-Cp du zirconium et du thorium est à conséquence directe de la symétrie des  $a_2$  HOMO, ce qui peut seulement être stabilisé par un  $f$  - orbitale de thorium sous  $C_{3v}$  symmetry. En conséquence, la non-liaison des  $a_2$  HOMO de dans  $Cp_3ZrCO$  est plus haut dans l'énergie que des  $a_2$  HOMO trouvés dans  $Cp_3ThCl$ . Les  $5a_2$  des HOMO de  $Cp_3ZrCO$  et de  $Cp_3ThCO$  sont montrés sur la figure 9.

L'absence des orbitales  $f$  dans le zirconium ne permet pas au centre de métal d'agir l'un sur l'autre avec le  $\pi_{2-a_2}$  une orbitale de l'ensemble de ligand de tris-Cp, ainsi, non-liaison de métal-ligand. En revanche, la présence des orbitales de la valence  $f$  dans le thorium permet au  $\pi_{2-a_2}$  une orbitale d'agir l'un sur l'autre avec et de stabiliser le centre en métal [10].

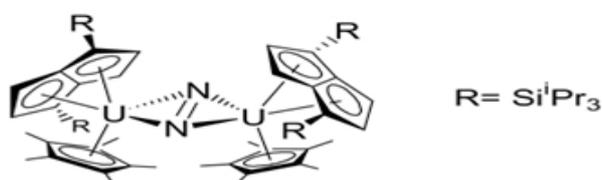


**Figure 9 :** Les  $5a_2$  HOMO de  $Cp_3ZrCO$  et de  $Cp_3ThCO$ .

### 3.2. Etude des complexes triscyclopentadiényles ( $\eta^5-C_5H_5$ ) $_2M(N_2)$

Les complexes tris (cyclopentadiényle) à liaisons métal-azote constituent de bons précurseurs pour de nombreux composés organométalliques importants. Ceci est dû essentiellement à la réactivité de la liaison M-N. Le cas de la molécule d'azote  $N_2$  est particulièrement intéressant car longtemps considéré comme inerte, le gaz  $N_2$  semble manifester une réactivité accrue vis à vis des éléments actinides surtout [11-12].

A titre d'exemple, la structure du complexe dimère  $U_2N_2$  (figure 10) synthétisé par Cloke et Hitchcock [11] et dont une étude théorique a été remarquable a été entreprise par Kaltsoyannis [12], a permis de comprendre le mode de coordination préférentiel bidentate  $\eta^2-N_2$  de la molécule  $N_2$ . Cette étude a permis de mettre en évidence le rôle joué par les orbitales 5f d'uranium.



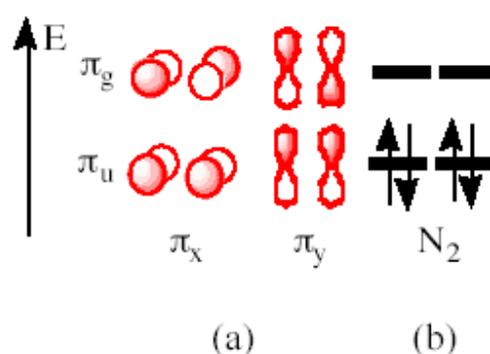
**Figure 10 :** Structure du complexe dimère  $U_2N_2$  :



Nous avons donc traité deux cas de figures qui peuvent exister pour la coordination de la molécule d'azote  $N_2$  avec la même série des métaux Zr, Ce, Th et U. Cette étude nous permettra d'explorer la nature des liaisons entre un métal de transition, un lanthanide et un actinide. La présence des orbitales 5f d'actinides jouera certainement un rôle clé dans la stabilité du complexe forme.

### \*Le ligand $N_2$

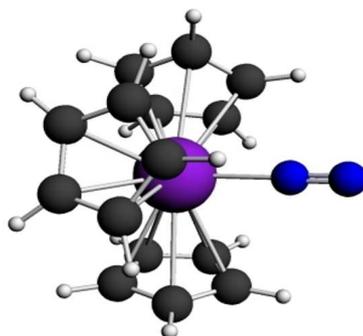
La molécule de diazote est isoélectronique au carbonyle CO et également diamagnétique. Tous ses électrons sont appariés comme le montre la figure 11 pour les orbitales moléculaires formées par recouvrement latéral des orbitales p ( $\pi$ ). L'occupation des quatre orbitales moléculaires  $\pi$  de molécules analogues (figure 12) permet aussi de démontrer le paramagnétisme du monoxyde d'azote (c) (spin =  $1/2$ ), du dioxygène avec deux électrons célibataires dans deux orbitales orthogonales, suivant le principe de Hund (d) ( $S = 1$ , triplet). Ces schémas d'orbitales moléculaires expliquent simplement les propriétés magnétiques du diazote



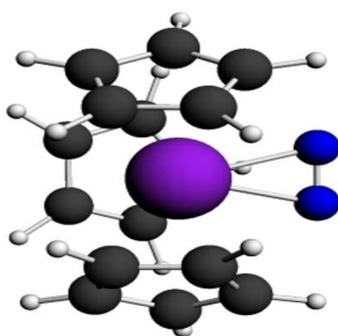
**Figure11:** Diagramme des OM du ligand du diazote  $N_2$

### 3.2.1. Calcul des géométries des complexes ( $\eta^1-N_2$ ) et ( $\eta^2-N_2$ )

Les calculs effectués sur la géométrie des complexes monodentate ( $\eta^5C_5H_5$ ) $_3M(\eta^1-N_2)$  et bidentate ( $\eta^5C_5H_5$ ) $_3M(\eta^2-N_2)$ , convergent vers une structure en symétrie  $C_{3v}$  et Cs respectivement. Les structure moléculaires optimisées ( $\eta^1-N_2$ ) et ( $\eta^2-N_2$ ) sont illustrées sur les figures 12 et 13 respectivement.



**Figure 12** : géométrie optimisée en  $C_{3v}$  du complexe  $(\eta^5C_5H_5)_3M(\eta^1-N_2)$



**Figure 13** : géométrie optimisée en  $C_s$  du complexe  $(\eta^5C_5H_5)_3M(\eta^2-N_2)$

Nous reportons dans les tableaux 6 et 7, les résultats de l'optimisation des paramètres structuraux des différents complexes, à savoir pour les deux modes de coordination ( $\eta^1-N_2$ ) et ( $\eta^2-N_2$ ). Nous avons également reporté dans les deux tableaux les valeurs d'énergies de liaisons TBE (eV).

Il apparait selon ces résultats, que les complexes d'uranium ( $\eta^1-N_2$ ) et ( $\eta^2-N_2$ ), ont l'énergie la plus stable (plus négative) comparés aux homologues du Th, Ce et du Zr. Cela, peu signifié que la molécule d'azote présente des interactions plus forte avec l'ion d'uranium.

**\*Structure monodentate ( $\eta^1-N_2$ ) :**

Étant donné la différence dans les rayons ioniques des quatre éléments  $Zr^{+3}$ ,  $Ce^{+3}$ ,  $Th^{+3}$  et  $U^{+3}$  seules les distances M-N et les angles Cp-M-Cp peuvent être comparés. La distance N-N dans le gaz libre est égale à 1.097 Å. Comparée à celle de la molécule complexée, le complexe du thorium montre la plus forte élongation (augmentation de la distance). En outre, l'angle de

pyramidalisation Cp-U-N, calculé le plus important (118.3°), révèle une plus forte interaction de la molécule  $N_2$  avec le métal central d'U(III).

**Tableau 6** : distances (Å) et angles (°) de liaisons optimisés en  $C_{3v}$  pour les complexes  $Cp_3M$  ( $\eta^2-N_2$ ).

$Cp_3M$ ( $\eta^1-N_2$ )	<i>Distances (Å) et angle (°)</i>					<i>énergie</i>
<i>Ion <math>M^{+3}</math></i>	<i>M-Cp</i>	<i>M-C</i>	<i>M-N</i>	<i>N-N</i>	<i>Cp-M-Cp</i>	<i>TBE (eV)</i>
<i>Zr</i>	2.419	2.703	2.172	1.148	117.3	-209.124
<i>Ce</i>	2.570	2.842	2.613	1.120	112.6	-210.491
<i>Th</i>	2.661	2.869	2.427	1.156	117.2	-210.735
<i>U</i>	2.512	2.789	2.371	1.139	118.3	-211.896

**\*Structure bidentate ( $\eta^2-N_2$ ) :**

Dans le cas de la forme bidentate  $Cp_3M$  ( $\eta^2-N_2$ ), comparée à la forme monodentate  $Cp_3M$  ( $\eta^1-N_2$ ), globalement les géométries sont plus stables pour cette dernière avec des barrières d'énergie relativement faibles. A titre d'exemple, la différence d'énergie entre les deux formes pour le complexe d'uranium est de l'ordre

$$\Delta E = (-211.896 - (-211.680)) = 0.21 \text{ eV (5 kcal/mol)}.$$

Ce qu'il faut en outre noter, c'est les valeurs de la distance N-N complexée et comparée à la forme monodentate. Elles sont sensiblement plus grandes et semblent traduire.

**Tableau 7:** distances ( $\text{Å}$ ) et angles ( $^\circ$ ) de liaisons optimisés en  $C_{3v}$  pour les complexes  $Cp_3M$  ( $\eta^2\text{-N}_2$ )

$Cp_3M$ ( $\eta^2\text{-N}_2$ )	<i>Distances (<math>\text{Å}</math>) et angle (<math>^\circ</math>)</i>					<i>énergie</i>
<i>Ion <math>M^{+3}</math></i>	<i>M-Cp</i>	<i>M-C</i>	<i>M-N</i>	<i>N-N</i>	<i>Cp-M-Cp</i>	<i>TBE (eV)</i>
<i>Zr</i>	2.495	2.770	2.441	1.161	111.8	208.727
<i>Ce</i>	2.565	2.835	2.996	1.125	118.0	-210.172
<i>Th</i>	2.605	2.848	2.643	1.174	115.8	-211.037
<i>U</i>	2.503	2.779	2.586	1.153	116.8	-211.680

### 3.2.2. Analyse Mulliken

Nous avons effectué une analyse de population Mulliken pour les états 1 (Les résultats de cette analyse sont reportés dans le tableau 8) et les états 2 (Les résultats de cette analyse sont reportés dans le tableau 9). Dans ces tableaux figurent les charges nettes ( $M^{+3}$ ). Les populations atomiques d et f ainsi que les populations de recouvrement M-N pour chaque déférente complexe de lanthanides et d'actinides et les métaux de transitions.

La charge nette porté par  $M^{+3}$  est plutôt faible comparé à l'état d'oxydation +3 des ions lanthanides et d'actinides ; ceci s'explique par la donation  $N \rightarrow M^{+3}$ . cette donation est important pour le complexe d'uranium.

Les populations atomiques sont essentiellement inchangées de leurs valeurs formelles dans tous les cas. En revanche, il y a des augmentations de l'autre population orbitales au-dessus de leurs valeurs formelles, qui peuvent être pris comme évidence de la participation de ces orbitales dans la liaison covalente avec les ligands. Les populations atomiques de f ne changent pas.

On remarque que la population de f pour l'U est plus grande que pour les lanthanides (Ce), ceci suggère cela tandis que des augmentations dans la covalence selon la nature du métal .les complexes d'actinide sont plus covalentes que leurs de lanthanide à cause de la plus grande participation des orbitales 5f au-dessus des orbitales 4f.

Les populations de recouvrement peuvent être considérées comme nombre d'électrons en covalence collant entre deux atomes ou groupes d'atomes. On remarque que la population de recouvrement M-N dans le cas de l'uranium est négatif qui traduit l'effet de retro-donation de  $U^{+3} \rightarrow N$ , et d'autre part l'effet de retro-donation  $U^{+3} \rightarrow N$  de complexe de l'uranium est faible comparé des autres, Car l'uranium présente un effet de retro-donation  $U^{+3} \rightarrow N$  important. Le caractère covalent plus prononcé de la coordination U-L que celui de la coordination Ce-L, semble être dû à la contribution plus importante des orbitales 5f dans le cas d'uranium par rapport les autres métaux

**Tableau 8 :** Analyse de population Mulliken pour les complexes  $Cp_3M$  ( $\eta^1-N_2$ )

Structure ( $\eta^1-N_2$ )	Dens. spin métal	Population orbitalaire métallique					Population de recouvrement	
		s	p	d	f	$M^x$	M-Cp	M-N
$Cp_3ZrN_2$	0.39	2.12	6.44	2.27	-	1.14	0.261	0.279
$Cp_3CeN_2$	0.88	2.00	6.07	1.3	1.25	1.26	0.114	0.121
$Cp_3ThN_2$	0.40	2.27	6.15	1.74	0.82	1.08	0.268	0.236
$Cp_3UN_2$	2.69	2.26	6.09	1.71	3.12	0.76	0.193	0.230

**Tableau 9** : Analyse de population Mulliken pour les complexes  $Cp_3M$  ( $\eta^2-N_2$ )

Structure ( $\eta^2-N_2$ )	Dens. spin métal	Population orbitale métallique					Population de recouvrement	
		s	p	d	f	$M^x$	M-Cp	M-N
$Cp_3ZrN_2$	0.34	2.13	6.45	2.30	-	1.07	0.119	0.148
$Cp_3CeN_2$	0.88	2.09	6.10	1.32	1.25	1.22	0.115	0.063
$Cp_3ThN_2$	0.31	2.42	6.23	2.23	0.77	0.32	0.118	0.085
$Cp_3UN_2$	2.65	2.25	6.12	1.77	3.11	0.74	0.194	0.091

### 3.2.3 Diagramme des OM

Nous avons représenté les diagrammes des OM des états 1 et 2 des complexes  $Cp_3Th N_2$  respectivement dans les figures 14. On remarque sur le diagramme pour les deux états que les spin-orbitales moléculaire  $\alpha$  et  $\beta$  immédiatement inférieures à la SOMO, sont de manière générale de même composition. Elles présentent le même caractère covalent significatif des liaisons métal-ligands.

La densité de spin est délocalisée de manière équivalente entre les spins des OM  $\alpha$  et  $\beta$ . Pour les niveaux liants plus bas, l'OM  $5a_2$  dans le cas monodentate  $\eta^1$ , traduit la donation  $Cp_3 \rightarrow Th$ . D'autre part, les OM  $19A''$  et  $20A''$  dans le cas bidentate  $\eta^2$  traduisent la donation  $Cp_3 \rightarrow Th$ .

Les interactions de retro-donation  $N_2 \rightarrow Th$  sont quant à elles traduites par les OM SOMO  $16E$  dans le cas de la forme monodentate et  $21A''$  pour la forme bidentate.

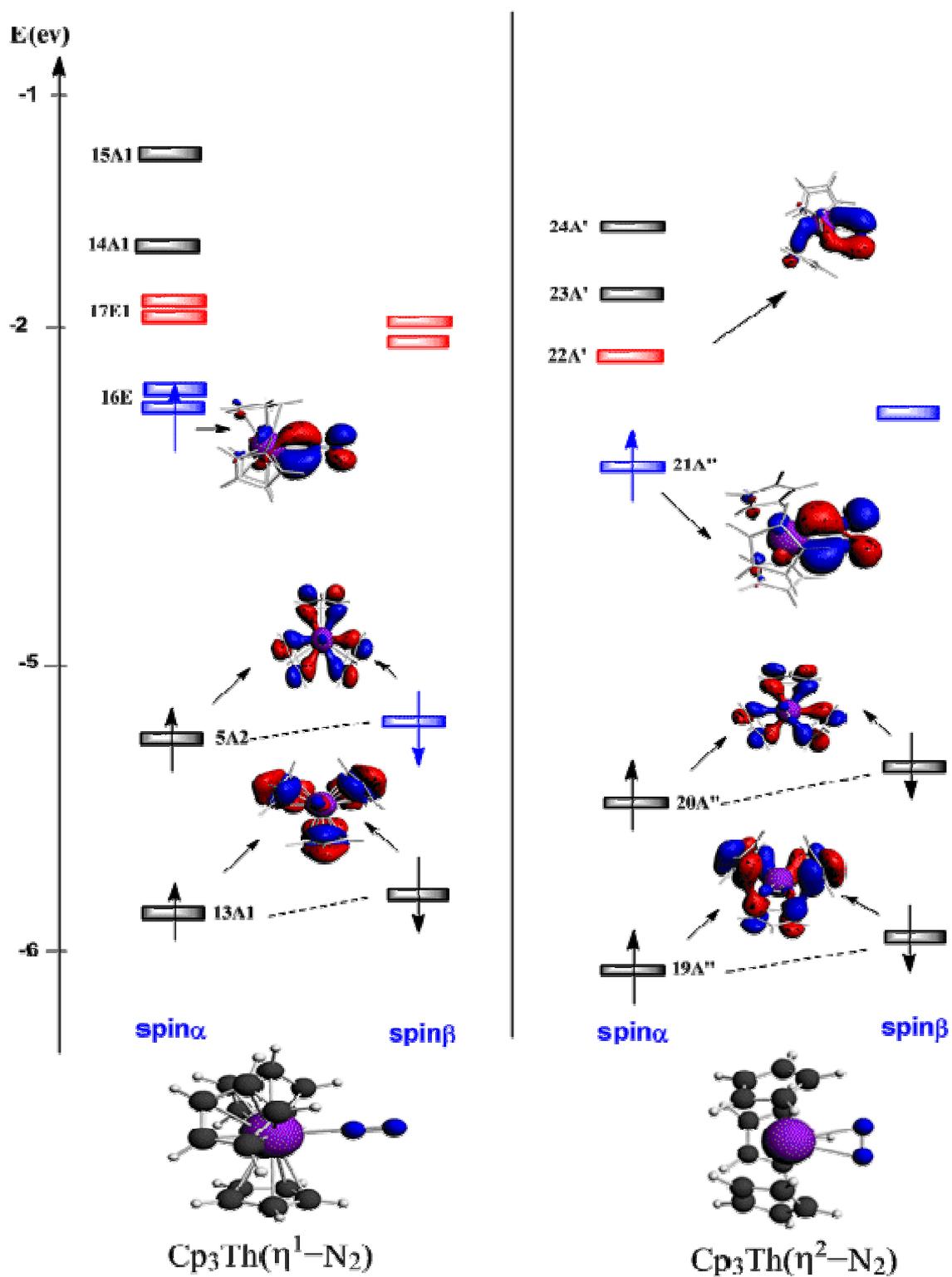


Figure 14: Diagramme des OM du complexe  $Cp_3ThN_2$  pour les deux modes  $\eta^1-N_1$  et  $\eta^2-N_2$

## 4. Conclusion

L'étude DFT entreprise sur la série des complexes tris(cyclopentadiényles)  $(\eta^5-C_5H_5)M$  et  $(\eta^5-C_5H_5)ML$  ( $M^{+3} = Zr, Ce, Th$  et  $U$ ;  $L = CO$  et  $N_2$ ) au moyen de la technique relativiste ZORA/TZP/BP86, a permis de confirmer le caractère covalent de l'interaction Cp-M et son mode de coordination  $\eta^5$  qui permet de stabiliser la charge nucléaire +3 de l'ion. L'analyse de population de Mulliken entreprise pour l'ensemble de nos composés, révèle des charges métalliques  $x$  de  $M^x$  calculées plutôt faibles comparées à l'état d'oxydation formel +3, ce qui met en lumière des effets de forte donation  $(\eta^5-C_5H_5) \rightarrow M^{+3}$  et rétro-donation  $M^{+3} \rightarrow (\eta^5-C_5H_5)$ , et donc la capacité des ligands Cp à stabiliser la forte charge nucléaire des ions actinides.

Dans le cas des structures  $Cp_3M$ , leur existence unique aux éléments f est attribuée au rôle des orbitales 5f notamment qui conduisent dans le cas des actinides, à des liaisons M-Cp de nature covalente prédominante. Que le mode de coordination pour les trois Cp est exclusivement pentagonale  $\eta^5$ . Alors que pour le métal de transition Zr, ce mode semble exister pour deux Cp uniquement dû aux contraintes de symétrie et d'orbitales.

Nous avons pu montrer que pour les structures  $Cp_3ML$  ( $L = CO$  et  $N_2$ ), la formation de ces complexes est assurée par un mode de coordination de type rétro-donneur entre le métal central et le ligand. Un mode préférentiel est toutefois de type  $\eta^1$  pour la molécule d'azote  $N_2$ . Cette molécule est loin d'être inerte et des études récentes ont montré que sa réactivité pose encore de nombreuses questions.

## 5. Références

- [1] B. E. Bursten, L. F. Rhodes, R. J. Strittmatter, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 2756- 2758.
- [2] W. Lukens, R. A. Andersen, *Organometallics*, 1995, 14, 3435-3439.
- [3] B. E. Bursten, A. Fang, *J. Amer. Chem. Soc.* (1983) 105, 6495-6496.
- [4] B. E. Bursten, R. J. Strittmatter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1991) 30, 1069-1085.
- [5] M. Ephritikhine, *Dalton Trans* ; 2006, 2501-2516.
- [6] P. Maldivi, *C. R. Chimie* (2007).
- [7] T. Mehdoui et al ; *Dalton Trans* ; 579-590 ; (2004).
- [8] L. Belkhiri;Thèse de Doctorat en Chimie ; Université Mentouri Constantine(2005).
- [8] L. Petit, P. Maldivi, C. Adamo, *Journ. Chem. Theor. And Comput*, **2005**, 1(5), 953-962
- [9] L. Petit; These de Doctorat en Chimie Physique, Universté Joseph Fourier de Grenoble 2007
- [10] E. J. Palmer ; These de Doctorat en Chimie, The Ohio State University 2005
- [11] F. G. N. Cloke et P. B. Hitchcock, *J. Am. Chem. Soc.*2002, 124, 9352.
- [12] N. Kaltsoyannis *Chem. Soc. Rev.*, 2003, 32, 9–16

# Conclusion générale

Dans le contexte de l'étude théorique de la structure électronique et moléculaire de complexes comportant des éléments lourds, de transition et d'actinides, nous avons entrepris des calculs en méthode DFT relativistes afin d'analyser les modes de liaison métal-ligand, le rôle des orbitales nd par rapport aux orbitales 5f et leur effets sur la géométrie et la stabilité de ses systèmes.

Dans tous les cas, l'application de la technique de calcul ZORA/BP86/TZP, à savoir les fonctionnelles d'échange et de corrélation de Becke et Perdew (BP86), les bases d'orbitales triple zêta polarisées (TZP) associées à l'Approximation Régulière d'Ordre Zéro (ZORA) pour la prise en compte des effets relativistes, a conduit à des structures géométriques en bon accord avec les données expérimentales. Ceci, nous a permis de valider notre approche DFT en vue de l'analyse de la structure électronique de l'état fondamental.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons une étude détaillée de la structure électronique des complexes  $\text{MO}_2^{+2}$  a été effectuée en vue de comprendre l'origine relativiste de la forme géométrique linéaire ou coudée de cette entité. Nous avons ciblé deux familles de complexes de métaux de transition  $M = \text{Mo}$  et  $\text{W}$  et d'actinides  $\text{An} = \text{Th}$  et  $\text{U}$ . L'étude de la série iso-électronique  $\text{UO}_2^{+2}$  et  $\text{ThO}_2$  d'actinyle et le trace des courbes d'énergie totale en fonction de la variation de l'angle O-An-O, montre déjà des différences structurales notables. Le calcul relativiste montre qu' $\text{UO}_2^{+2}$  adopte une géométrie linéaire, contrairement à  $\text{ThO}_2$  dont la géométrie est coudée tout à fait en accord avec les structures expérimentales. Le calcul non-relativiste donne des formes contraires à l'expérience. La comparaison avec les composés  $\text{MoO}_2^{+2}$  et  $\text{WO}_2^{+2}$ , permet de confirmer que les effets relativistes ne sont significatifs qu'à partir de la sixième période.

Le troisième chapitre quant à lui, concerne une étude de la structure électronique et moléculaire de complexes bis (cyclopentadiényle) de formule  $M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{X}_2$  ( $M^{+4} = \text{Th}, \text{U}, \text{W}, \text{Zr}$  et  $\text{Mo}$ ;  $\text{X} = \sigma$  donneur et/ou  $\pi$  accepteur) et dont la structure cristalline est bien connue. L'analyse de population de Mulliken effectuée pour l'ensemble des composés étudiés, révèle des charges métalliques  $M^x$  beaucoup plus faibles que celle de leur état d'oxydation formel +4, ce qui est un effet de la donation  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2^{-2} \rightarrow M^{+4}$  et  $\text{X}_2^{-2} \rightarrow M^{+4}$ . Lorsque le co-ligand est un  $\pi$

accepteur, des effets de retro-donation  $M^{+4} \rightarrow X_2^{-2}$  peuvent exister et renforcer le complexe notamment dans le cas de l'uranium, où les orbitales 5f semblent manifester une plus grande participation.

Nous avons pu traiter dans ce chapitre, les propriétés redox d'une série de complexes d'uranium +4  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{UX}_2$  ( $X = \text{OH}, \text{SH}$  et  $\text{CN}$ ). La capacité de donation de chaque ligand permettant de stabiliser les états redox du métal ont été discutés. En effet, nos résultats ont pu montrer que les effets de donation  $X \rightarrow U^{+4}$  sont globalement similaires. Le ligand hydroxyle  $\text{OH}$ , interagit selon un mode  $\sigma$  au niveau de la liaison U-O alors que les deux autres ligands  $\text{SH}$  et  $\text{CN}$ , semblent adopter un mode  $\pi$  de et forment des liaisons multiples avec le métal central. Ces résultats se corrèlent bien avec les données structurales calculées pour ces complexes.

Le dernier chapitre de ce mémoire traite des complexes tris (cyclopentadiényle) trivalent de formule générale  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{M}$  et  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ML}$  ( $M^{+3} = \text{Zr}, \text{Ce}, \text{Th}$  et  $\text{U}$ ;  $L = \text{CO}$  et  $\text{N}_2$ ) beaucoup plus connus que leur homologues bis (cyclopentadiényle)  $\text{Cp}_2\text{AnX}_2$ . Cette étude a permis de confirmer le caractère covalent de l'interaction  $\text{Cp-M}$  et son mode de coordination  $\eta^5$  qui stabilise la charge nucléaire +3 de l'ion métallique.

Dans le cas des structures  $\text{Cp}_3\text{M}$ , leur existence unique aux éléments f est attribuée essentiellement au rôle des orbitales 5f qui conduisent dans le cas des actinides, à des liaisons  $\text{An-Cp}$  de nature covalente prédominante. Nous avons pu démontrer en accord avec la littérature, que le mode de coordination pour les trois Cp est exclusivement pentagonale  $\eta^5$ . Alors que pour le métal de transition  $\text{Zr}$ , ce mode semble exister pour deux Cp uniquement.

Nous avons pu montrer également que pour les structures  $\text{Cp}_3\text{ML}$  ( $L = \text{CO}$  et  $\text{N}_2$ ), la formation de ces complexes est assurée par un mode de coordination de type rétro-donneur entre le métal central et le ligand en question. Un mode préférentiel de type  $\eta^1$  est toutefois obtenu pour la molécule d'azote  $\text{N}_2$ . Cette molécule est loin d'être inerte et des études récentes ont montré que sa réactivité pose encore de nombreuses questions.

Ces deux dernières décennies, ont été marquées par une évolution remarquable de la chimie organoactinide comparée à celle des métaux de transition. Ceci est dû à la mise en évidence du rôle clé des orbitales f dans la découverte de molécules nouvelles et leur potentiel d'application dans le domaine de la physique, de la chimie et plus récemment de la biologie. Les méthodes modernes de la chimie quantique et notamment la DFT, grâce au développement de la puissance des ordinateurs, sont devenues des outils indispensables pour comprendre la structure électronique des systèmes moléculaires complexes et interpréter leurs propriétés.

Pour notre part, et en perspective nous comptons poursuivre nos recherches dans ce domaine, et aborder également l'étude quantitative des propriétés chimiques, physiques et spectroscopiques, des systèmes de complexes organo-actinides récemment synthétisés ou ceux non encore connus.

# Annexe

**Les propriétés des éléments f**

## 1. Introduction

### 1.1. Origine et utilisation des terres rares

Historiquement, les lanthanides et les actinides sont regroupés sous le nom terres rares, cette dénomination est liée à la difficulté que les chimistes avaient à les isoler sous une autre forme que l'oxyde, très réfractaire (anciennement qualifié de terre en chimie). Leur «rareté» provient de leur faible concentration dans les minerais, mais leur abondance dans l'écorce terrestre n'est toutefois pas négligeable.

Les premiers minerais contenant des lanthanides sont découverts dès la fin du XVIII<sup>e</sup> Siècle en suède, mais il faut attendre 1907 pour que leur composition soit véritablement élucidée. Même si M.H.Klaproth isole l'uranium dès 1789, la caractérisation des actinides se fait essentiellement au XX<sup>e</sup> siècle .En effet, à l'exception de l'actinium, les actinides n'existent pas à l'état naturel, et sont donc générés artificiellement par réactions nucléaires [1].

La véritable compréhension de ces deux nouvelles familles chimiques, lanthanides et actinides, est obtenue suite aux travaux respectifs de N.Bohr in 1918 et de G.T.Seaborg en 1944.Tous deux montrent que ces deux familles sont issues du remplissage progressif des orbitales f : 4f pour les lanthanides, 5f pour les actinides. Les terres rares sont alors également appelées éléments f en référence au remplissage de leur couches électroniques. Dans la classification périodique, telle que présentée sur la figure 1, les éléments f se situent dans les deux dernières périodes, chacune comptant 15 éléments. La série des lanthanides s'étend du lanthane au lutétium, celle des actinides de l'actinide de l'actinium au lawrencium.

La présence d'électrons f confère aux terres rares des propriétés chimiques très intéressantes qui expliquent leur utilisation croissante à l'échelle industrielle [2]. Historiquement, la première application des éléments f concernent la production de lumière, notamment avec l'invention à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle d'une lampe à incandescence basée sur le chauffage d'un mélange lanthanide-zirconium, et utilisée pour l'éclairage urbain. De nos jours, les applications sont extrêmement variées. Dans le domaine médical par exemple, le gadolinium lanthanide possédant 7 électrons 4f, est utilisé pour l'imagerie par résonance

magnétique (IRM). Son principe est d'étudier la relaxation des spins nucléaires de l'hydrogène qui entre dans la composition de l'eau suite à une stimulation par un champ magnétique. Afin d'améliorer la sensibilité et le gadolinium trivalent, qui parvient à diminuer le temps de relaxation des protons environnants [3]. Dans la pratique, les agents de contraste sont injectés avant les examens d'IRM : ils vont alors se localiser préférentiellement au niveau des tumeurs ou des angiomes et faciliter leur visualisation en augmentant le contraste. Une autre application des terres rares concerne la mise au point de

**Figure1:** Classification périodique des éléments de Mendeleïev. Les éléments f (lanthanides et actinides) sont situés dans les deux périodes (6 et 7)

Classification périodique des éléments de Mendeleïev colorée par blocs. Les blocs sont : Alcalins (gris), Alcalino-terreux (orange), Métaux de transition (bloc d) (jaune), Non-métaux (bleu), Semi-métaux (orange clair), Gaz nobles (jaune clair), Lanthanides (vert), et Actinides (rouge). Les éléments f (lanthanides et actinides) sont situés dans les deux périodes (6 et 7).

s		d										p					
1	2											13	14	15	16	17	18
H	He											B	C	N	O	F	Ne
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar
11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
Na	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112				116	118	
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt	110	111	112				116	118	
		f															
		Lanthanides															
		Actinides															
		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

matériaux luminescents à base de lanthanides trivalents, l'euprium (+III) et le terbium (+III) sont en effet connus pour leur émission dans le visible (rouge pour  $\text{Eu}^{3+}$ , vert pour  $\text{Tb}^{3+}$ ) et sont notamment utilisés en optoélectronique ou pour la génération des couleurs dans les écrans de télévision [4]. En fin, soulignons l'importance actuelle de l'uranium, exploité comme source énergétique dans les centrales nucléaires.

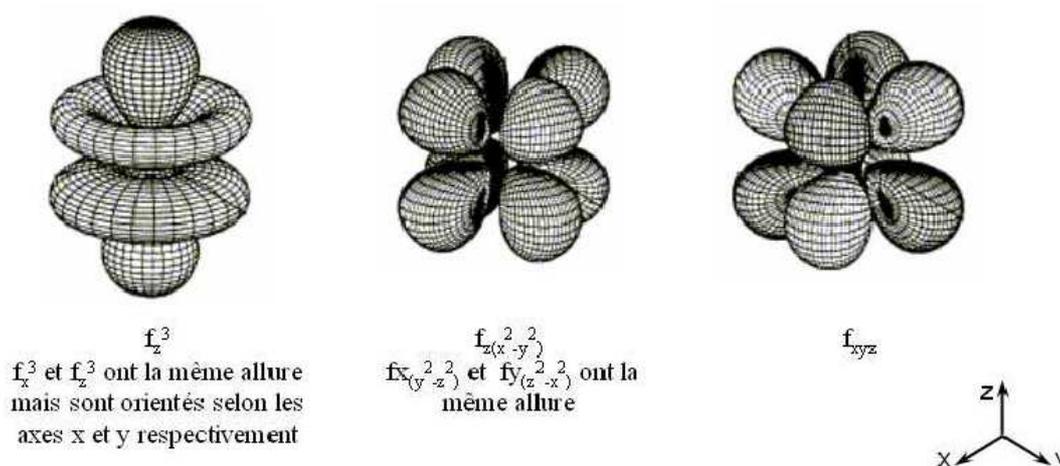
## 2. Quelques propriétés des éléments f

### 2.1. Configuration électronique

La configuration électronique des lanthanides et actinides est donnée au tableau 1 à la fin de annexe [1- 3]. Les deux séries sont caractérisées par le remplissage progressif des orbitales f, 4f pour les lanthanides, 5f pour les actinides.

Nous avons également représenté l'allure de ces orbitales sur la figure 2. Il en existe sept au total, avec trois formes distinctes. Comme nous le constatons au tableau 1 la répartition des électrons dans les orbitales de valence s'effectue pas de la même manière pour les deux séries de métaux. Les calculs relativistes de J.P. Desclaux [4]

**Figure 2:** Représentation en symétrie cubique des orbitales f



Sur les énergies orbitales dans les terres rares (atomes) permettent de comprendre ces différences, Dans le cas des lanthanides, les orbitales 4f sont en effet beaucoup plus contractées que les orbitales 5d et 6s. Les électrons vont donc prioritairement peupler les niveaux 4f, comme nous l'observons au tableau 1. Ces orbitales étant très profondes, elles participent assez peu à la liaison chimique. Toutefois, en début de série comme pour le cérium par exemple, les orbitales f sont plus diffuses.

Le cas des actinides est assez voisin de celui des lanthanides, en particulier pour les éléments de la fin de série (Cm-Lr) dont les orbitales f sont également assez profonds.

On parle de comportement 'lanthanidique' car elles interagissent peu avec leur environnement. Dans le cas des actinides 'légers' au contraire, les orbitales 5f sont proches des niveaux d. Les électrons peuvent alors aisément passer sur les orbitales 6d, conférant aux actinides 'légers' des propriétés chimiques voisines de celles rencontrées pour les éléments de transition. Les actinides 'légers' sont également plus réactifs, et leurs orbitales 5f participent plus facilement à la liaison chimique.

Dans tous les cas, l'interaction des orbitales f avec leur environnement reste limitée et l'effet du champ cristallin f est généralement faible. Ce ci explique d'une part que la configuration électronique haut-spin soit la plus courante dans les complexes de terres rares, et d'autre part que les orbitales f soient quasi-dégénérées. Dans les diagrammes d'orbitales moléculaires, les orbitales f se distinguent aisément : il s'agit d'un groupe de 14 spin-orbitales très proches énergies, centrées sur le métal, et qui se situent parmi les orbitales frontières.

## 2.2. Degré d'oxydation

Le Degré d'oxydation de terres rares est une conséquence directe de la contraction de leur orbitales f. Dans le cas des lanthanides, il degré III domine (tableau 1, réf [5]). En effet, au fur et à mesure que les électrons de valence sont enlevés, les orbitales atomiques sont stabilisées. En particulier, pour les niveaux 4f, l'énergie diminue fortement dès que le premier électron est retiré (degré +III), empêchant de ce fait toute ionisation supérieure pour quelques éléments cependant, des degrés d'oxydation plus élevés sont obtenus sous certaines conditions. Par exemple, les orbitales 4f du cérium sont plus diffuses que pour les autres lanthanides et le cérium s'oxyde donc aisément au degré +IV avec un potentiel redox

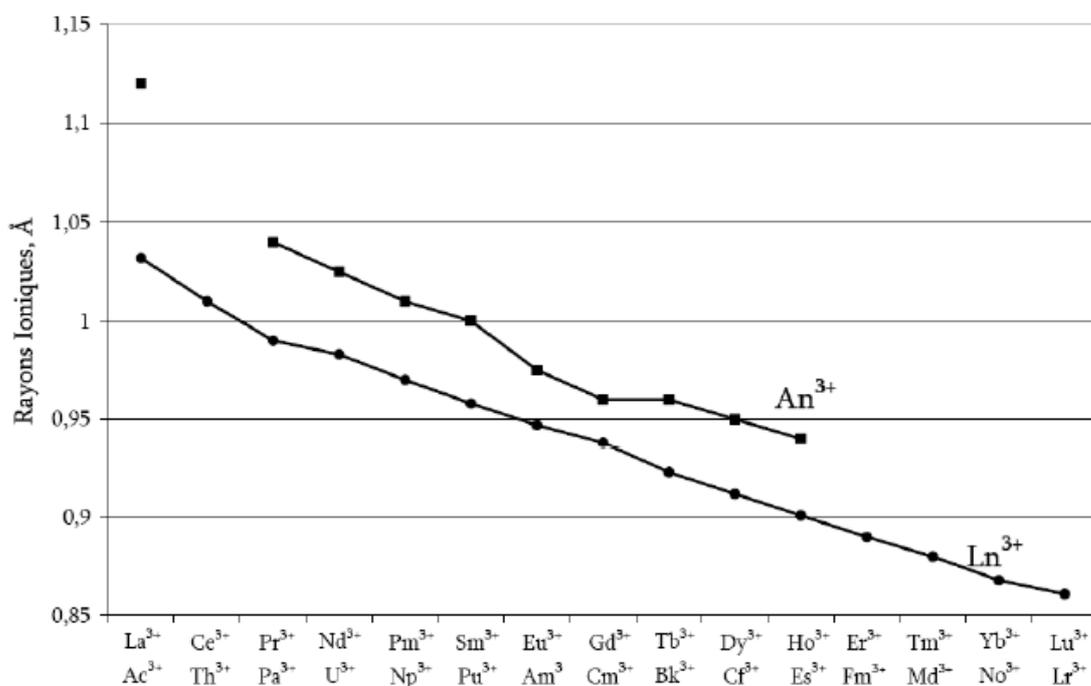
$E(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})=1.17\text{eV}$ . Les actinides présentent une gamme de degré d'oxydation bien plus riche que les lanthanides [1] (voir tableau 1) qui n'est pas sans rappeler la diversité des degrés d'oxydation rencontrée pour les éléments de transition.

Les cas du neptunium et du plutonium sont éloquentes, avec cinq degrés d'oxydation possible, Comme indiqué auparavant, leurs électrons de valence (5f.6d.7s) sont en effet moins fortement liés et donc plus stable est le degré +III.

### 2.3. Contraction Lanthanidique et Actinidique

La charge élève du noyau des terres rares affecte fortement leurs propriétés chimiques. Une des conséquences est la contraction progressive des rayons ioniques le long de la série des lanthanides et des actinides, appelée respectivement contraction lanthanidique et contraction actinidique [1]. La figure 3 représente ainsi l'évolution des rayons ioniques des cations trivalents pour les deux familles. Cette contraction orbitalaire s'explique en fait par deux effets apposés :

**Figure 3** : Evolution des rayons ioniques des cations trivalent pour les lanthanides ( $\text{Ln}^{3+}$ ) et les ( $\text{An}^{3+}$ ), d'après réf



-D'un part, les orbitales f telles que représentées sur la figure 1 possèdent de nombreux plans nodaux qui réduisent leur pouvoir d'écrantage. Le remplissage progressif des orbitales f ne réussit donc pas à compenser l'augmentation de la charge effective du noyau. Les orbitales de valence ressentent donc une attraction renforcée, et se contractent en conséquence

-D'autre part, les effets relativistes, qui augmentent avec la charge du noyau, ont tendance à déstabiliser les orbitales f et d, point que nous détaillerons au paragraphe suivant.

L'écrantage et la relativité ont donné des effets contraires sur les énergies des orbitales f et d dans les éléments f comme le montre la figure 2, c'est l'écrantage qui est l'effet prédominant, et qui explique la contraction des rayons ioniques le long de la série des lanthanides et actinides

#### 2.4. Relativité et conséquences orbitales

Les propriétés électroniques des éléments f dépendent fortement des effets relativistes qui agissent sur leurs niveaux orbitales. Dans sa théorie de la relativité restreinte, Albert Einstein établit que la masse d'une particule évoluant à la vitesse  $v$  est reliée à sa masse au repos  $m_0$  par la relation :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

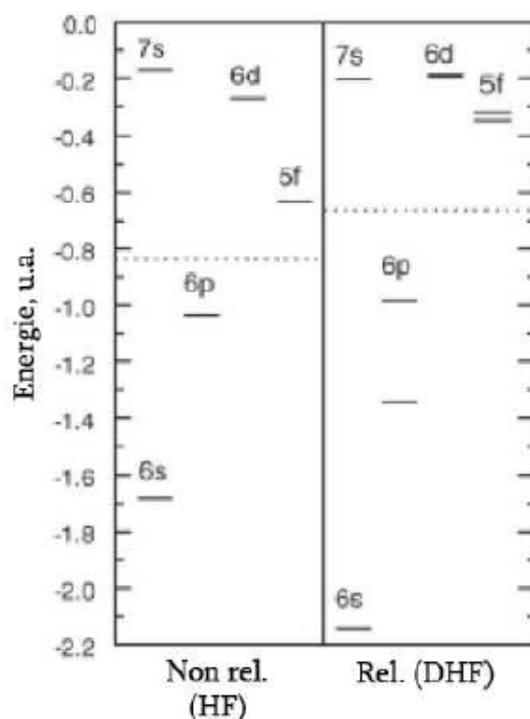
Dans le cadre du modèle de Bohr, la vitesse moyenne des électrons 1s d'un élément est proportionnelle à la charge  $z$  de son noyau. Ainsi, plus les noyaux ne sont lourds, plus la vitesse et donc la masse des électrons 1s est importante. Du point de vue théorique, on estime généralement que ces effets peuvent être négligés jusqu'à l'atome de cuivre, ou d'argent, et qu'ils deviennent indispensables au-delà, et donc en particulier pour les calculs sur les éléments f. De nombreux articles ont montré que les effets relativistes modifiaient profondément leurs propriétés chimiques.

#### \*Contraction / Expansion relativiste des orbitales

Le rayon de Bohr  $r = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2$  des électrons de cour diminue avec l'augmentation de leur masse, et donc de la charge nucléaire. La conséquence immédiate des effets relativistes est donc une contraction des orbitales s et p situées près du noyau. Afin de respecter l'orthogonalité entre les orbitales de même nombre quantique  $l$ , les énergies de tous les niveaux s et p sont globalement abaissées, les orbitales d et f, dont le maximum de la densité de probabilité de présence est plus éloigné du noyau, ne sont pas atteintes directement. En revanche, la contraction des orbitales s et p provoque un meilleur écrantage de la charge nucléaire, déstabilisant les orbitales d et f. Ceci explique notamment le caractère plus diffus des niveaux 5f des actinides par rapport aux niveaux 4f des lanthanides, la stabilisation des orbitales s et p, et la déstabilisation

des orbitales d et f sont illustrées figure 4. Dans le cas de l'uranium ou les niveaux énergétique sont comparés pour des calculs relativistes et non relativistes.

**Figure4.** Niveaux énergétiques des orbitales de valence de l'uranium pour des calculs relativistes (Dirac-Hartree-Fock) et non relativistes (Hartree-fock)



## 2.5. Couplage spin orbital

Les électrons possèdent tous, de par leur mouvement, un moment magnétique orbitalaire et un moment magnétique intrinsèque lié au spin. Dans la pratique, ces deux moments magnétiques sont couplés, entraînant une levée de dégénérescence des énergies orbitales : c'est le *couplage spin-orbite*. L'amplitude du couplage dépend de nombreux facteurs, mais augmente en particulier avec la charge du noyau. Du point de vue théorique, le couplage spin-orbite entre en compétition avec l'interaction électrostatique, et selon que l'un ou l'autre est considéré comme

prédominant, l'éclatement des états propres électroniques sera différent. Deux approches limites sont alors possibles (pour plus de détails)

Pour les atomes légers, l'interaction électrostatique est majoritaire, l'interaction spin-orbite est alors traitée selon le formalisme de Russel-samders, encore appelé couplage *LS*.

Pour les atomes lourds, la situation inverse apparaît désignée sous le nom le couplage *J-J*.

Dans la pratique, même si le couplage spin-orbite est fort pour les éléments f son traitement selon le schéma *J-J* n'est pas satisfaisant car l'interaction électrostatique reste importante. Le comportement est en fait souvent intermédiaire entre les deux approches de couplage. Il existe alors une méthode de couplage dite « intermédiaire » dans laquelle *LS*, puis on considère que les états de même valeur de *J* peuvent à nouveau se mélanger entre eux.

**Tableau1** : Configuration électronique (atome et cation  $M^{3+}$ ) et Degrés d'oxydation stables des lanthanides et des actinides

lanthanide	Configuration atomique	Configuration $M^{3+}$	Degrés d'oxydation	actinides	Configuration atomique	Configuration $M^{3+}$	Degrés d'oxydation
<b>Lanthane, La</b>	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]	3	<b>Actinium, AC</b>	[Rn] 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn]	3
<b>Cérium, Ce</b>	[Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup>	3-4	<b>Thorium, Th</b>	[Rn] 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>1</sup>	2-3-4
<b>Praséodyme, Pr</b>	[Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>	3-4	<b>Protactinium, Pa</b>	[Rn] 5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>2</sup>	3-4-5
<b>Néodyme, Nd</b>	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>	2-3-4	<b>Uranium, U</b>	[Rn] 5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>3</sup>	3-4-5-6
<b>Prométhium, Pm</b>	[Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>	2-3	<b>Neptunium, Np</b>	[Rn] 5f <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>4</sup>	3-4-5-6-7
<b>Samarium, Sm</b>	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>5</sup>	2-3	<b>Plutonium, Pu</b>	[Rn] 5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>5</sup>	3-4-5-6-7
<b>Europium, Eu</b>	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>	2-3	<b>Américium, Am</b>	[Rn] 5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>6</sup>	2-3-4-5-6
<b>Gadolinium, Gd</b>	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>	3	<b>Curium, Cm</b>	[Rn] 5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>7</sup>	3-4-5-6
<b>Terbium, Tb</b>	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup>	3-4	<b>Berkélium, Bk</b>	[Rn] 5f <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>8</sup>	3-4
<b>Dysprosium, Dy</b>	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup>	2-3-4	<b>Californium, Cf</b>	[Rn] 5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>9</sup>	2-3-4
<b>Holmium, Ho</b>	[Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup>	2-3	<b>Einsteinium, Es</b>	[Rn] 5f <sup>11</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>10</sup>	2-3-4
<b>Erbium, Er</b>	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>11</sup>	3	<b>Fermium, Fm</b>	[Rn] 5f <sup>12</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>11</sup>	2-3
<b>Thulium, Tm</b>	[Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>12</sup>	2-3	<b>Mendélévium, Md</b>	[Rn] 5f <sup>13</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>12</sup>	2-3
<b>Ytterbium, Yb</b>	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>	2-3	<b>Nobélium, No</b>	[Rn] 5f <sup>14</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>13</sup>	2-3
<b>Lutétiem, Lu</b>	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup>	3	<b>Lawrencium, Lr</b>	[Rn] 5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>14</sup>	3

### **3. Références :**

- [1] N. Kaltsoyannis, P.Scott, *the f elements*, Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press, 1999.
- [2] N.E. Topp, *The Chemistry of the Rare-Earth Elements*, Elsevier, 1965
- [3] P.Caravan, J.J.Ellison, T.J.McMurry, R.B. Lauffer, *chem.Rev.*1999, 99,2293.
- [4] J.C.Bünzli, C.Piguet, *Chem.Soc.Rev.*2005, 34,1048.
- [5] D.L. Clark, *Los Alamos Science* 2000, 26,364.

# Résumé

## Résumé :

Le mémoire comprend un ensemble de travaux théoriques sur la base de la méthode DFT relativiste entrepris sur des complexes organométalliques d'actinides et lanthanides sans analogues avec les métaux de transition.

Les composés d'actinides à titre d'exemple, possèdent des propriétés structurales et électroniques particulières dues essentiellement à la présence des orbitales 5f et aux effets relativistes. Dans le cas des complexes actinyles  $AnO_2^{2+}$  ( $An^{+6} = Th, U$ ), la valeur de l'angle O-An-O peut dépendre considérablement de la pris en compte ou non des corrections relativistes. Pour des éléments plus légers nous avons constaté, sur l'exemple de plusieurs molécules renfermant W, Mo, que l'influence de la relativité sur les angles de liaison est faible mais non négligeable et que les constantes de force de déformation angulaire et les différences d'énergie entre conformations subissent des variations sensibles.

L'étude des complexes bis- et tris-cyclopentadiényle de forme  $Cp_2AnX_2$  ( $An=Th, U$  et W, Zr, Mo et  $X=Cl, CN, SH, OH$ ),  $Cp_3An$  et  $Cp_3AnL$  ( $An= Th, U$  et Ce, Zr et  $L = CO, N_2$ ) est intéressante et révèle le rôle déterminant des orbitales 5f dans la stabilité et la covalence de ces structures.

## ملخص

تحتوي هذه المذكرة على مجموعة من الأعمال النظرية في إطار الطريقة النسبية DFT الخاصة بمعقدات العضو معدنية للأكتينيدات واللنتنيدات الغير متماثلة مع المعادن الانتقالية.

معقدات الأكتينيد على سبيل المثال تملك خصائص بنيوية و إلكترونية مميزة بسبب تواجد المحطات الذرية 5f والتأثيرات النسبية.

قمنا بتحليل البنية الالكترونية لاكتينيل ( $MO_2^{n+}$  (M=Th, U) حيث القيمة المحسوبة للزاوية

O-M-O يمكن أن تعتمد كثيرا على الأ هتما م أو عدمه بالتصحيحات النسبية في عناصر خفيفة أكثر لاحظنا بدراسة جزيئات عديدة تحتوي على W, Mo وأن تأثير النسبية على الزوايا الرابطة ضعيف ولكن لا يمكن إهماله وثابت قوى تشويه الزوايا وفرق الطاقات بين الأمثالات تتغير.

دراسة المعقدات ذات الصيغة ( $Cp_2AnX_2$  (An=Th, U et W, Zr, Mo et X=Cl, CN, SH, OH) و ( $Cp_3An, Cp_3AnL$  (An= Th, U et Ce, Zr et L=CO, N<sub>2</sub>) مهمة و تحدد الدور الفاصل للمحطات الذرية 5f في استقرار وتكافؤ هذه المعقدات.

الحمد لله