

**REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ DES FRÈRES MENTOURI CONSTANTINE 1**

**FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES**

**DÉPARTEMENT DE CHIMIE**

**N°55/D3C/2022**

**Série13/Ch/2022**



En vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat 3ème Cycle (LMD)

Option :

**Chimie Théorique et computationnelle**

**THÈSE**

**INTITULÉE**



---

**Étude théorique DFT des propriétés magnétiques de complexes  
organométalliques d'actinides**

---

Présenté par :

**Seddik BOUCENINA**

**Soutenue le : 30 Juin 2022**

**Devant les jurys :**

Mr. Habib AISSAOUI	Professeur à l'Université Frères Mentouri - Constantine 1	Président
Mme. Barkaham ANAK	Professeur à l'Ecole ENS Constantine	Examinatrice
Mr. Lotfi BELKHIRI	Professeur à l'Université Frères Mentouri - Constantine 1	Rapporteur
Mr. Samir MESKALDJI	Maître de Conférence B à l'Ecole ENSET- Skikda	Corapporteur

**2021-2022**

# Dédicace

*Louange à Dieu tout puissant, qui m'a permis de voir ce jour tant attendu*

**Je dédie cette thèse :**

***A mes Parents :***

*Grâce à Vous j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité. Je voudrais vous remercier pour votre amour, votre générosité et compréhension... votre soutien fut une lumière dans tout mon parcours. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour vous.*

*Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que vous avez déployés pour mon éducation et ma formation. Je vous aime et j'implore le tout-puissant pour qu'il vous accorde une bonne santé et une vie longue et heureuse.*

***A mes frères et mes sœurs :***

*A tous les moments d'enfance passés avec vous, en gage de ma profonde estime pour l'aide que vous m'avez apporté. Vous m'avez soutenu, réconforté et encouragé.*

*Puissent nos liens fraternels se consolider et se pérenniser toujours.*

***A toute ma famille***

*Aucun langage ne saurait exprimer mon respect et ma considération pour votre soutien et encouragements. Je vous dédie ce travail en reconnaissance de l'amour que vous m'offrez quotidiennement. Que Dieu le Tout Puissant vous garde et vous procure santé et bonheur*

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein de Laboratoire de Physique Mathématique et Subatomique (LPMS), l'équipe de Chimie Théorique & Computationnelle Moléculaire CTCM, sous la direction de Mr. Lotfi BELKHIRI, professeur à l'université des frères Mentouri Constantine 1, et la codirection de Mr. Samir MESKALDJI, Maître de Conférence B à l'école Normale Supérieure d'Enseignement Technologique (ENSET) de Skikda.

Je tiens tout d'abord à les remercier tout particulièrement d'avoir accepté d'encadrer mon travail de recherche, pour leurs patiences, leurs écoutes, leurs esprit critique, leurs efforts et leurs conseils qui m'ont été très utiles, qui m'ont permis de parachever ma thèse de doctorat. Je les remercie aussi pour leur disponibilité et les moments d'échange scientifique intense et productif, et pour beaucoup de choses que seuls nous les savons. Merci du fond de mon cœur pour toutes ces merveilleuses années.

J'exprime également mes remerciements à Mr. Habib AISSAOUI, Professeur à l'université des Frères Mentouri de Constantine 1 et Directeur du LPMS, de nous avoir accueilli au laboratoire et de nous avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse de Doctorat.

Je remercie également Mme. Barkahem ANAK, Professeur à Ecole Normale Supérieure ENS Constantine, de s'être intéressée à ce travail et qui a bien voulu accepter de le juger malgré ses multiples charges.

Je ne pourrais oublier de remercier en posthume, l'ex-Directeur du LPMS le défunt Professeur Noureddine MEBARKI, paix en son âme, décédé en septembre 2021 et qui nous a ouvert ses portes et de nous avoir accueilli au laboratoire en 2016.

Je remercie tout particulièrement Mr. Abdou BOUCEKKINE, Professeur émérite à l'UMR 6226-CNRS, Université Rennes (France), pour son aimable collaboration scientifique et pour tout l'aide qu'il a pu fournir à notre groupe pour la réalisation de nos calculs théoriques.

Je remercie également le Professeur Majdi HOCHLAF, le Dr. Roberto LINGUERRI et Dr. Gilberte CHAMBAUD de laboratoire LISIS/COSYS/IFSTTAR, Université Gustave Eiffel Paris (France), pour leur collaboration scientifique et pour l'accueilli qu'ils m'ont accordé lors de ma formation PNE.

Je suis reconnaissant à tous mes amis du groupe CTCM du LPMS, pour leurs encouragements et leurs aides de près ou de loin. Je remercie Mr. Adel KRID toujours prêt à discuter de tout et de rien, de science comme de la vie. Que notre amitié perdure et dure. Sans oublier

## REMERCIEMENTS

de remercie ma grande sœur Mme. Sabah BERKANI pour toutes les conseils et l'encouragement qu'elle m'a donné.

Mes remerciements s'adressent aussi à tout le personnel administratif de notre département de chimie et de la faculté des sciences exactes, pour leurs gentillesse et leurs disponibilités durant toutes ces années d'études.

Enfin, il ne reste plus que toi, mon toi à moi, toi qui sais tout de moi, toi qui es en moi. Toi qui fais que je suis moi.

# SOMMAIRE

---

## Remerciement

## Sommaire

<b>Introduction générale : contexte de l'étude</b>	1
<b>CHAPITRE I : Aspect théorique &amp; méthodologique.</b>	
<b>I.</b> Introduction à la chimie quantique relativiste	3
<b>I.1.</b> Equation de Dirac	3
<b>I.2.</b> Les effets relativistes	3
<b>I.2.a.</b> Variation de la masse relativiste avec la vitesse	4
- Contraction des orbitales s et p	5
- Expansion radiale des orbitales d et f	5
<b>I.2.b.</b> Couplage Spin-Orbite	6
<b>I.2.c.</b> Terme de Darwin	7
<b>II.</b> La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) relativiste	7
<b>II.1.</b> Densité électronique	8
<b>II.2.</b> Principe de DFT (formalismes mathématique)	9
<b>II.3.</b> Théorème de Hohenberg et Kohn	9
<b>III.</b> Les différentes classes des fonctionnelles LDA, GGA et hybrides	10
<b>III.1.</b> L'approximation de la densité locale (LDA)	11
• L'échange $\epsilon_x$	11
• L'échange $\epsilon_c$	12
<b>III.2.</b> Fonctionnelles GGA dépendant du gradient de la densité $\nabla\rho(r)$ :	12
<b>III.3.</b> Nomenclature des fonctionnelles : l'exemple de B3LYP	14
<b>III.4.</b> Limites de la DFT : cas des systèmes à couches ouvertes et quasi-dégénérescence	14
<b>IV.</b> L'approche de l'Hamiltonien à deux composantes ZORA (Zero-Order Regular Approximation)	15

V.	Références	17
----	------------	----

## **CHAPITRE II : Magnétisme moléculaire. Concept général**

I.	Introduction au magnétisme moléculaire	19
II.	Interaction d'échange	19
II.1.	Théorie des champs moléculaires	20
II.1.a.	Ferromagnétisme	20
II.1.b.	Antiferromagnétisme	21
II.1.c.	Ferrimagnétisme	21
II.1.d.	Héli-magnétisme	22
II.1.e.	Paramagnétisme	22
II.1.f.	Diamagnétisme	24
III.	Les différentes approches	24
III.1.	Approche des orbitales moléculaires (modèle de Hay-Thibeault-Hoffmann)	25
III.2.	Approche de la liaison de valence (modèle de Kahn-Briat)	32
III.3.	Approche de la fonction d'onde de symétrie brisée (Broken symmetry)	36
IV.	Méthodes & techniques de calculs	39
V.	Références	42

## **CHAPITRE III : Etude DFT relativiste du couplage magnétique dans les complexes diuranium U(IV)-U(IV) ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid**

I.	Introduction	46
II.	Résultats et discussion	48
II.1.	Etude structurale et géométrique	48
II.2.	Etude énergétique des états HS et BS	49
II.3.	Etude de la densité de spin	50
II.4.	Etude orbitale des interactions magnétiques	54
III.	Conclusion	57

IV.	Références	59
-----	------------	----

**CHAPITRE IV : Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide.**

I.	Introduction	63
II.	Détails de calcul	65
II.1.	Optimisations de la géométrie	65
II.2.	Évaluation du couplage d'échange	66
III.	Calcul DFT/ZORA	68
III.1.	Géométries optimisées	68
III.2.	Analyse de structure électronique	71
III.3.	Analyse des orbitales moléculaires	72
IV.	Propriétés magnétiques	75
IV.1.	Evaluation de la constante de couplage d'échange J	75
IV.2.	Densité de spin	78
V.	Conclusion	80
VI.	Références	84
	<b>Conclusion &amp; perspective</b>	89

**Articles**

**Annexes**

## LISTE DES TABLEAUX

---

### CHAPITRE I

Tableau 1	La différence d'énergie entre les orbitales du cœur et ceux de valence pour l'atome d'uranium	6
-----------	---	---

### CHAPITRE II

Tableau 1	Déterminant de Slater des spin-orbitales	27
Tableau 2	Déterminant de Slater de l'état singulet fondamentale	28
Tableau 3	Les Déterminant de Slater des état Hs et BS	36

### CHAPITRE III

Tableau 1	Distances (Å), angles (°) des complexes ethynediyl-bispyrazine (Cs) et imino-amido quinoid (NoSym) à l'état triplet HS et paramètres expérimentaux disponibles.	49
Tableau 2	Paramètres d'énergies HS et BS et valeurs de $\langle S^2 \rangle$ en B3LYP et PBE0	50
Tableau 3	Densité naturelle de spin et charge atomique du complexe ethynediyl-bispyrazine des états HS et BS calculées en NBO.	52
Tableau 4	Densité naturelle de spin et charge atomique du complexe imino-amido quinoid des états HS et BS calculées en NBO.	53

### CHAPITRE IV

Tableau 1	Distances moyennes pertinentes des liaisons optimisées ZORA/BP86 (Å) et angles (°) pour les complexes modèles $[[Cp_3U^V]_2(\mu-L)]$ (L = stilbène- et naphthalène-diimide) dans leur état triplet HS.	68
Tableau 2	Calcul ZORA/B3LYB NPA des charges atomiques nettes (q en C), des ordres de liaison Mayer et NM moyennes U–N, N–C et C=C des complexes U2-stilbène et U2-naphthalène pour les états HS/BS	71
Tableau 3	Calcul ZORA/B3LYP des TBE (eV) pour les états HS et BS, différences d'énergie $\Delta E$ (HS–BS) ( $cm^{-1}$ ), valeurs HS/BS $\langle S^2 \rangle$ , et constante de couplage d'échange $J(cm^{-1})$ pour les complexes U2-naphthalène et U2-stilbène diimide.	75
Tableau 4	Calcul ZORA/B3LYP/NPA et MDC des populations de spin naturel atomique, numéroté sur la figure 3, des états HS/BS des complexes modèles U2-naphthalène et U2-stilbène diimide.	80

## LISTE DES FIGURES

---

### CHAPITRE II

Figure 1	Diagramme énergétique moléculaire de dihydrogène	26
Figure 2	Le passage des OM simples à des OM orthogonales	30

### CHAPITRE III

Figure 1	Couplages ferromagnétique et antiferromagnétique	48
Figure 2	Géométries optimisées (P) ethynediyl-bispyrazine, (B) imino-amido quinoid	48
Figure 3	Distributions de densité de spin des états HS et BS des complexes ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid (couleur bleu présente une densité positive et couleur rouge présente une densité négative), les surface isolobales correspondent à la valeur $0.0025 \text{ e.bohr}^{-3}$ .	51
Figure 4	La numérotation des atomes entre les centres métalliques dans le complexe ethynediyl-bispyrazine et qui est en équivalente avec le tableau 4.	53
Figure 5	La numérotation des atomes entre les centres métalliques dans le complexe imino-amido quinoid et qui est en équivalente avec le tableau 5.	53
Figure 6	Diagramme des OM des états HS et BS calculées en méthode ZORA/B3LYP pour le complexe ethynediyl-bispyrazine (Cs).	55
Figure 7	Diagramme des OM des états HS et BS calculées en méthode ZORA/B3LYP pour le complexe imino-amido quinoid (Nosym).	56

### CHAPITRE IV

Figure 1	Structure des complexes $U_2$ -naphthalene and $U_2$ -stilbene $[Cp_3U^V]_2(\mu-L)$ (L = stilbene- et naphthalene-diimide).	64
Figure 2	Représentation schématique du couplage ferro- et antiferromagnétique (a) stilbene-diimide (b) naphthalene-diimide.	65
Figure 3	Structures moléculaires optimisées des complexes modèles $U_2$ -stilbène (en haut) et $U_2$ -naphthalène (en bas). La numérotation des atomes et les principaux paramètres géométriques (en rouge) tels répertoriés dans le tableau 1.	68
Figure 4	Spectre IR simulé DFT/ZORA de $U_2$ -naphthalene.	69
Figure 5	Spectre IR simulé DFT/ZORA de $U_2$ -stilbene.	69
Figure 6	Diagramme B3LYP Frontier MO du $U_2$ -naphthalène dans ses états HS/BS.	73

	Les MO occupés sont en bleu et rouge et les virtuels sont en cyan et marron.	
Figure 7	Diagramme B3LYP des OM frontière du U2-stilbène dans ses états HS/BS. Les OM occupées sont en bleu et rouge et les virtuels sont en cyan et marron.	74
Figure 8	Structures de résonance des complexes (a) U2-stilbène et (b) U2-naphtalène. Les groupes Cp ne sont pas représentés.	77
Figure 9	Surfaces isodensité de spin pour l'état HS triplet et BS de U2-naphtalène (en haut) et U2-stilbène (en bas) (couleur bleu/rouge : densité de spin positive/négative). Les isodensités correspondent à $0.0025 \text{ e bohr}^{-3}$ .	79

## LISTE DES ABREVIATIONS ET ACRONYMES

---

DFT : (Density functional theory) La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

HF : Hartree-Fock.

ZORA : (Zero Order Regular approximation) l'Approximation Régulière d'Ordre Zéro.

LDA : (Local Density approximation) l'Approximation de la densité locale.

GGA : (generalized gradient approximation) L'approximation des gradients généralisée.

BP86 : Becke perdew 1986.

B3LYP : Becke - 3 paramètres - Lee, Yang, Parr.

PBE0 : la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof

HS : Haute Symétrie.

BS : (Broken Symmetry) Symétrie brisée

F & AF : ferromagnétique et antiferromagnétique.

SMM : (Single Molecule Magnet) aimants moléculaires singuliers

ADF : Amsterdam Density functional.

AMS : Amsterdam Modeling suite.

OMs : Orbitales Moléculaires.

OAs : Orbitales Atomique.

SOMO : (Single Occupied Molecular Orbital) Orbitale moléculaire à occupation singulier.

HOMO : (Highest Occupied Molecular Orbital) l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée.

LUMO : (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) l'Orbitale Moléculaire la plus basse en énergie vacante.

---

---

# **INTRODUCTION GENERALE**

---

---

## INTRODUCTION GENERALE

**D**urant les deux dernières décennies, les études des complexes f-organométallique contiennent des élément lanthanides (4f) et actinides (f) ont été étudiés de manière intense, tant sur le plan expérimental que théorique. Les complexes d'actinides bimétalliques présentant des propriétés structurales et électroniques intéressantes, et tout particulièrement des propriétés magnétiques dont l'intérêt est en pleine croissance du fait de leur application technologique en tant qu'aimant moléculaire singulier ou de l'acronyme anglais SMM (Single Molecule Magnet).

En effet, fondamentalement ces complexes se caractérisent par des interactions d'échange magnétique entre deux ou plus de métaux porteurs de spin pontés par un ligand souvent de type  $\pi$  aromatique. L'un des objectifs est de comprendre les facteurs électronique et/ou structural qui contrôlent et affectent les interactions d'échange magnétique. Pour cela il nous faut connaître la structure électronique de tels systèmes souvent de taille importante, rendant leur étude computationnelle ardue du fait de la présence de deux métaux lourds souvent de l'uranium tétra- ou pentavalent et des états multiplet de spin dégénérés. Ce qui rend les calculs SCF extrêmement laborieux. Sur le plan théorique, l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT sous sa formulation relativiste, permet justement un traitement quantique satisfaisant de tels systèmes organométalliques.

Dans cette thèse de Doctorat, nous nous sommes intéressés à l'application de la DFT relativiste pour l'étude de complexes organométalliques bimétalliques d'uranium (IV) et (V) de formule générale  $[X_3U]_2(\mu-L)$ , où X est un co-ligand anionique et L le pont aromatique. L'objectif est de comprendre le rôle des orbitales de valence 6d et 5f d'uranium dans les interactions d'échange et la nature de la liaison métal-ligand en vue de rationaliser leur comportement magnétique, qu'il soit de type Ferro ou antiferromagnétique.

A cet effet, la quantification de la constante de couplage spin-spin  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) dans ces complexes diuranium (IV) et (V), reste un challenge pour les méthodes quantiques, *ab initio* multiconfiguratonnelles ou DFT.

Pour cela, nous avons mis en œuvre pour calculer la constante d'échange magnétique, la méthode relativiste DFT/ZORA couplée à l'approche de symétrie brisée ou de son acronyme BS (Broken Symmetry), introduite initialement en 1981 par Noodleman et al. Cette méthode DFT/ZORA/B3LYP/BS s'est avérée fiable pour la modélisation des interactions d'échange magnétique et l'estimation de la constante de couplage  $J$  qui s'évalue à  $10^{-4}$  eV ou à quelques  $\text{cm}^{-1}$ .

## INTRODUCTION GENERALE

En effet, la constante  $J$  est généralement extraite de la différence d'énergie des états à haut spin (HS) et ceux des états BS. Cette technique DFT-BS, a été utilisée avec succès en combinaison avec la fonctionnelle hybride B3LYP notamment. Nous avons utilisé le code ADF (Amsterdam Density Functional) qui est bien adapté au traitement de gros systèmes organométalliques. L'analyse Mulliken de la structure électronique et moléculaire des composés modèles considérés, nous permettra de valider notre approche théorique.

Le manuscrit présente, une introduction générale et une conclusion générale, il est composé de quatre chapitres. Le premier chapitre intitulé « Aspect théorique et méthodologique », porte sur les aspects théoriques et méthodologique de la chimie quantique, incluant les corrections relativistes importants pour le cas de nos composés de métaux lourds. Le deuxième chapitre est consacré au concept général du magnétisme moléculaire, qui rappelle l'origine de l'interaction d'échange entre deux centres porteurs de spin.

Dans le troisième et quatrième chapitre, constituent l'essentiel des résultats obtenus dans le cadre de cette thèse de doctorat. Dans le chapitre 3, intitulé « étude DFT relativiste de couplage magnétique dans les complexes diuranium U(IV)-U(IV) ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoïde », nous nous sommes intéressés à étudier le caractère magnétique ferro ou antiferromagnétique des composés moléculaires diuranium U(IV) tétravalent de configuration  $5f^2-5f^2$  liés par deux types de pont aromatique : imino- et amido-quinoïde. Il s'agit de modèles de complexes synthétisé diuranium ethynediyl-bispyrazine  $[\text{Cp}_3\text{U}]_2(\text{ethyne-1,2-diyl})\text{bis}(\text{pyrazi-4-ide})$ , dont le comportement antiferromagnétique calculé est en accord avec expérimentale.

Le dernier chapitre intitulé est la synthèse d'une publication internationale intitulée « Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes naphthalène-diimide et stilbène-diimide diuranium(V) pontés ». Il s'agit des deux complexes paramagnétiques naphthalène-diimide  $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_3\text{U}^{\text{V}}]_2(\mu\text{-1,5-N}_2\text{C}_{10}\text{H}_6)$  et stilbène-diimide  $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_3\text{U}^{\text{V}}]_2(\mu\text{-1,2-(4-NC}_6\text{H}_4)_2\text{-C}_2\text{H}_2)$ , et qui n'ont fait l'objet d'aucune étude théorique systématique. L'étude théorique de ces systèmes pentavalent de configuration  $5f^1-5f^1$ , a permis de rationaliser un résultat expérimental obtenu par Rosen et al. en 1990, démontrant un caractère antiferromagnétique de l'interaction de superexchange U(V)--L--U(V).

Enfin, les conclusions générales de ce travail et les perspectives attendues seront ensuite présentées.

---

---

## **CHAPITRE I :**

### **Aspect théorique et méthodologique**

---

---

## I. INTRODUCTION À LA CHIMIE QUANTIQUE RELATIVISTE

### I.1. Equation de Dirac :

En 1928, Paul Dirac proposa une formule dans le cadre de sa théorie quantique relativiste de l'électron, qui était basée sur la relativité restreinte appliquée aux modèles quantiques linéaire reliant la masse de l'électron à son impulsion  $p = mv$  [1]. L'équation de Dirac est une reformulation de l'équation de Schrödinger sous sa forme constante, indépendante du temps, pour permettre une description du comportement de particules élémentaires de spins demi-entiers, comme les électrons et se présente sous la forme suivante :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(x, t) = \left( mc^2 \alpha_0 - i\hbar c \sum_{j=1}^3 \alpha_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right) \psi(x, t) \quad (1)$$

avec  $m$  : la masse de la particule,  $c$  la vitesse de la lumière,  $\hbar$  la constante de Planck,  $x$  et  $t$  sont les coordonnées dans l'espace et dans le temps et  $\psi(x, t)$  la fonction d'onde à quatre composantes. Aussi,  $\alpha_j$  ( $j= 0, 1, 2, 3$ ) sont des matrices de dimension  $4 \times 4$  appelée aussi matrices  $\psi_i$  de Dirac.

Selon des matrices  $\vec{\alpha}$  de Pauli, on peut écrire les matrices de Dirac, sous la forme :

$$\alpha_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad (2)$$

En écrivant l'opérateur quantité de mouvement  $\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$  l'équation (1) s'écrit sous la forme :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(p, t) = (mc^2 \alpha_0 + c \vec{\alpha} \cdot \vec{p}) \psi(p, t) \quad (3)$$

### I.2. Les effets relativistes :

Les effets relativistes, issus de la mécanique quantique relativistes [2], sont importants pour l'étude et la description physicochimique de composés d'éléments lourds, tels que les lanthanides (4f) et actinides (5f) ayant un nombre d'électrons élevés atteignant parfois la vitesse relativiste proche de celle de la lumière [3,4].

Ces effets relativistes sont considérés comme des perturbations ou des corrections à la théorie non relativiste de la mécanique quantique, et agissent notamment sur le mouvement des particules à grande vitesse, en rappelant l'alloation de Dirac en 1920 [5,6].

« These give rise to difficulties only when high-speed particles are involved, and are therefore of no importance in the consideration of atomic and molecular structure and ordinary chemical reactions, in which it is, indeed, usually sufficiently accurate if one neglects relativity variation of mass with velocity and assumes only Coulomb forces between the various electrons and atomic nuclei ».

*Paul Adrien Maurice Dirac*—

### I.2.a. Variation de la masse relativiste avec la vitesse :

L'un des résultats les plus importants de la relativité, est que la masse ( $m$ ) de l'électron croît avec la vitesse selon l'équation :

$$m_{rel} = \frac{m_e}{\sqrt{1-(v_e/c)^2}} \quad (5)$$

$m_e$  : masse de l'électron au repos ;  $v_e$  : vitesse de l'électron ;  $c$  : vitesse de la lumière.

Son impact sur le rayon de Bohr ( $a_0$ ) se traduit par la relation suivante :

$$a_0 = \frac{\hbar}{m_e c \alpha} a \quad (6)$$

$\hbar$  : constante de Planck réduite ;  $\alpha$  : constante de structure fine (une correction relativiste du modèle de Bohr) ;  $c$  : vitesse de la lumière.

La constante de structure fine selon Sommerfeld sera :  $\alpha \approx 1/137$  pour un électron 1s de l'atome d'hydrogène où le rayon orbitaire est 52.9 pm. Cela signifie que l'électron 1s aura une vitesse environ égale à  $(1/137)Z$  de la vitesse de la lumière [7]. Dans le cas d'un atome plus lourd, l'or Au avec  $Z = 79$ , en utilisant l'expression  $v \approx (Z/137)c$  pour l'électron 1s ( $v$  est sa vitesse radiale), on aura  $\alpha \approx 79/137 \approx 0.58$  qui signifie que l'électron 1s de l'or se déplace avec 58% de la vitesse de la lumière. Sa masse relativiste sera aussi égale à  $m_{rel} = 1.22 m_e$  avec rayon diminué de 22 %.

Après le remplacement de la masse relativiste dans l'équation de rayon de Bohr, aura :

$$a_{rel} = \frac{\hbar \sqrt{1-(v_e/c)^2}}{m_e c \alpha} \quad (7)$$

Il s'ensuit que :

$$\frac{a_{rel}}{a_0} = \sqrt{1 - (v_e/c)^2} \quad (8)$$

Cette dernière équation relativiste, donnant le rapport des rayons de Bohr relativistes et non relativistes, montre que l'augmentation de la vitesse entraîne une diminution du rayon.

## CHAPITRE I : Aspect théorique & méthodologique.

### - Contraction des orbitales s et p :

Les contractions radiales, sont liées principalement aux électrons ns et np du cœur, sachant que la vitesse et rayon de Bohr d'un électron près du noyau est donnée par les équations suivantes :

$$v = \frac{K^2 4\pi^2 e^4 Z^2}{\hbar^2} \quad (9)$$

$$a_0 = (4\pi\epsilon_0) \frac{\hbar^2}{me^2} \quad (10)$$

L'équation ci-dessous prouve que le rayon de Bohr est inversement proportionnel à la masse de l'électron. Par conséquent, une augmentation de vitesse mènera à une augmentation de la masse et une contraction du rayon ou « réduction de la distance électron-noyau ».

D'autre part, l'expression relativiste de l'énergie d'une particule de masse au repos  $m_0$  et d'impulsion  $p$  est :

$$E = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} \quad (11)$$

Le développement limité de  $E$  en puissance de  $c^{-1}$  donne :

$$E = m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m_0} - \frac{p^4}{8m_0^3 c^2} + \dots \quad (12)$$

Le terme correctif  $\frac{-p^4}{8m_0^3 c^2}$  : est stabilisant, dit masse-vitesse

D'après Ziegler et al. [8] et Pyykkö et Snijders [9,10], la contraction noyau – électron ou contraction radiale, ceux sont les électrons qui deviennent plus lourds près du noyau, donc leur énergie cinétique augmente et les noyaux peuvent se rapprocher.

Cette diminution se traduit par des énergies orbitales plus basses et des potentiels d'ionisation plus élevés.

### - Expansion radiale des orbitales d et f :

- Dans les orbitales (n-1)d et (n-2)f, les électrons ont des moments angulaires élevés,  $l = 2$  et  $l = 3$ , respectivement, et qui sont loin du noyau formant un écran vis-à-vis des autres électrons ns et np avec  $l = 0$  et  $l = 1$ .

- Dans le tableau suivant, est illustrée la différence d'énergie entre les orbitales du cœur ns et np et ceux de valence pour l'atome d'uranium issus d'un calcul DFT relativiste :

## CHAPITRE I : Aspect théorique & méthodologique.

Orbitale	Occupation	E(eV) relativiste	E(eV) non relativiste
1s	2.00	-115532.7378	-114236,2260
2s	2.00	-21602.6806	-28087,3731
2p	6.00	-17968.6550	-26025,3003
3s	2.00	-5456.3282	-11013,0335
3p	6.00	-4447.0432	-9548,1975
3d	10.00	-3565.4543	-8402,8127
4s	2.00	-1389.7046	-4147,1691
4p	6.00	-1060.2090	-3213,8671
4d	10.00	-726.1715	-2720,1402
4f	14.00	-371.0232	-1929,9441
5s	2.00	-307.9661	-884,8208
5p	6.00	-206.1978	-473,0951
5d	10.00	-98.3482	-328,4046
6s	2.00	-47.5376	-148,8529
6p	6.00	-23.2338	-49,8743
7s	2.00	-4.3406	-24,3681
5f	3.00	-3.1262	-11,2127
6d	1.00	-2.4594	-3,0901
7p	0.00	-0.7543	-0,2611

### I.2.b. Couplage Spin-Orbite :

La qualification de toute interaction entre le spin d'une particule et son mouvement est l'interaction spin-orbite en mécanique quantique, et comme un exemple très connu sur cette interaction on prend le décalage dans les niveaux d'énergie électroniques (que l'on observe par la séparation des raies spectrales) causant à l'interaction entre le spin d'électron et le champ électrique nucléaire dans lequel il se déplace.

Un autre exemple sur le décalage dans les niveaux d'énergie dans les couches de noyau en raison de l'interaction entre le moment angulaire et la force nucléaire forte qui se produit par les mouvements des protons et neutrons dans ce noyau.

Dans les semi-conducteurs et autres matériaux les effets spin-orbite en spintronique sont étudiés et utilisés technologiquement.

### I.2.c. Terme de Darwin :

Pour que  $\Psi(0) \neq 0_{ns}$ , le terme de Darwin n'affecte que les électrons de type s et prend en compte d'un caractère non local de l'interaction entre l'électron et le potentiel électrostatique du noyau, où l'électron est pris comme une distribution de charge et pas comme un point matériel [11].

### II. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) Relativiste :

Au début de ce siècle, l'une des méthodes les plus fameuses pour le traitement des calculs quantique, et l'étude des structures électronique de manière exacte est la DFT, pour raison de son application possible sur des systèmes multi-atomiques.

Selon la méthode DFT, on peut appliquer des formules basées sur les lois fondamentales de l'électromagnétisme et de la mécanique quantique.

La cause que ces techniques sont appelées calculs ab-initio, est que les résultats obtenus ne dépendent jamais d'aucun paramètre empirique modifiable, même si les études expérimentales ont besoin de quelques approximations.

Cette théorie est basée sur deux théorèmes :

- Chaque densité électronique donnée correspond à une seule fonction d'onde.
- L'énergie fonctionnelle de densité électronique soumise au principe variationnel.

Ces deux théorèmes sont les théorèmes de Hohenberg et Kohn, qui nous ont aidés à déterminer la densité électronique d'un système électronique pour découvrir son état, et aussi avec la minimisation de l'énergie d'un système on peut obtenir sa densité électronique de l'état fondamentale.

Le remplacement de la densité électronique comme une quantité de base pour le calcul à la place de la fonction d'onde multiélectronique (Hartree-fock) est l'objectif le plus important de la DFT ; Car en HF la fonction d'onde est à  $4N$  variable (les coordonnées des  $N$  électrons et leurs spins), alors qu'en DFT le nombre se réduit à 4 variables ( $x, y, z$  et spin).

Le plus intéressant dans la DFT est que la densité électronique de l'état fondamental d'un système peut déterminer les valeurs moyennes des observables, tel-que l'énergie.

La fin des années 1920, Thomas et Fermi créaient les origines de la DFT dans son modèle développé, mais il fallut attendre les années 1960 où Hohenberg, Kohn et Sham ont contribués à la création de formalisme théorique sur lequel basé la méthode actuelle.

## CHAPITRE I : Aspect théorique & méthodologique.

« Les lois physiques fondamentales nécessaires à la théorie mathématique d'une grande partie de la physique et de la totalité de la chimie sont ainsi complètement connues, et la difficulté est seulement que l'application exacte de ces lois mène à des équations beaucoup trop complexes pour être résolues ».

*« The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble » [6].*

*Paul Adrien Maurice Dirac 1920—*

### II.1. Densité électronique :

La probabilité de trouver un électron d'un système qui a N électrons dans un volume  $dv$  autour de la position  $r$ , se donne comme :  $\rho(r)\overline{dr}$

$\rho(r)$  : la densité de probabilité de présence d'électron qui définit comme :

$$\rho(r) = N \int |\Psi(X_1, X_2, \dots, X_N)|^2 dX_1 dX_2 \dots dX_N \quad (13)$$

Où  $X_i \equiv r_i, S_i$

La densité de probabilité a des propriétés particulièrement importantes :

- $\rho(r)$  penche vers 0 si  $r$  tend vers l'infinie et qui a une intégrale sur tout l'espace donne le nombre d'électron N, sans oublier que  $\rho(r)$  est une fonction positive de trois variables et qui peut se mesurer expérimentalement par la diffraction X.

$$\left. \begin{array}{l} \lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0. \\ \int \rho(r) dr = N \end{array} \right\} \quad (14)$$

- La discontinuité de gradient de  $\rho(r)$  est présente toujours sur chaque site atomique :

$$\lim_{r_{i,a} \rightarrow 0} [\nabla_a + 2Z_a] \rho(r) = 0 \quad (15)$$

- Pour une grande distance par rapport au noyau, L'asymptote exponentielle donner par :

$$\rho(r) \exp[-2\sqrt{2I}|r|] \quad (16)$$

I : l'énergie d'ionisation exacte.

## II.2. Principes de DFT (formalismes mathématique) :

L'équation :  $f(x)=y$  est une fonction où :

$x$  : une variable réelle.

$y$  : un scalaire réel.

$f$  est associée à  $x$  le scalaire  $y$ .

La fonctionnelle  $F$  associe un scalaire  $x$  à toute fonction  $f$  :  $F[f] = x$ .

On peut dire que  $x$  est une fonctionnelle de la fonction  $\sqrt{t}$  si :  $x = \int_0^1 \sqrt{t} dt$ .

## II.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

- **Premier théorème** : la densité électronique d'un système a une seule fonctionnelle universelle qui est l'énergie totale du système à l'état fondamentale :  $E = F[\rho(r)]$  [12].
- **Deuxième théorème** : on a toujours une fonctionnelle  $F[\rho(r)]$  valide pour tout potentiel externe et qui exprime l'énergie en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$ . L'énergie de l'état fondamentale du système réduit cette fonctionnelle, et la densité associée à cette énergie correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_0(r)$ , pour chaque potentiel et nombre d'électron donné [13].

L'énergie du système peut être divisée en différentes fonctionnelles comme suit :

$$E = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (17)$$

Où :

$T$  : est l'énergie cinétique.

$V_{Ne}$  : est l'énergie potentielle noyaux-électron.

$V_{ee}$  : est l'énergie potentielle électrons-électrons.

L'énergie ( $V_{Ne}$ ) est la seule qui peut être exprimée facilement ; la charge d'un volume élémentaire de coordonnées  $r_1$  étant  $\rho(r_1) dv_1$ , on a :

$$V_{Ne}[\rho] = \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{i,K} \frac{Z_K \rho(r_1) dv_1}{R_{iK}} \quad (18)$$

Les énergies  $T[\rho]$  et  $V_{ee}[\rho]$  sont inconnues ; une partie de  $V_{ee}[\rho]$  peut s'exprimer sous forme de la répulsion des charges  $\rho dv$  placées en deux points :

## CHAPITRE I : Aspect théorique & méthodologique.

$$J[\rho] = \iint_{-\infty}^{+\infty} \sum_{i,K} \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \quad (19)$$

L'énergie d'échange n'est pas non plus incluse, et le terme de répulsion électronique classique est décorrélé, car le produit des densités de probabilité être modulé en fonction de  $r_{12}$ .

Généralement la densité s'exprime par le déterminant de Slater constitué d'orbitales moléculaires mono-électroniques est ces orbitales dites orbitales de Kohn-Sham  $\phi_i$  qui ne sont pas identiques aux orbitales SCF, aussi sont des orbitales d'un système imaginaire d'électrons sans interaction qui possédé la même densité que le système réel, qui permet de décrire sans approximation les termes  $V_{Ne}$  et  $J$ .

Pour ce système l'énergie cinétique est donnée par :

$$T_0 = \frac{-1}{2} \sum_i \langle \phi_i | \Delta | \phi_i \rangle \quad (20)$$

Cette énergie est différente de l'énergie cinétique de système réel.

On regroupe le reste des termes dans l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  qui donne :

$$E = \frac{-1}{2} \sum_i h_{ii} + \sum_i \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{i,j>i} \frac{Z_K |\phi_i(r_i)|^2 dv_1}{R_{iK}} + \sum_{i,j>i} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |\phi_i(r_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_j(r_2)|^2 dv_1 dv_2 + E_{xc}[\rho(r)] \quad (21)$$

Avec :  $h_{ii} = \langle \phi_i | \Delta | \phi_i \rangle$

L'expression d'énergie d'échange-corrélation présente une difficulté principale de la méthode DFT car elle dépend directement au  $r_1$  et  $r_2$ .

La méthode SCF itérative est utilisée pour résoudre les équations de Kohn-Sham parce que l'énergie réduite et exprimée en fonction des orbitales de KS est inconnue, cette situation est analogue à celle de Hartree-Fock qui utilise le traitement SCF.

### III. Les différentes classes des fonctionnelles LDA, GGA et hybrides :

Comme indiqué ci-dessus la théorie DFT est absolument précise dans la règle où la densité qui réduit l'énergie est exactement la densité du système à N électrons en interaction, à la partie des équations de Kohn-Sham. La DFT n'est pas applicable au potentiel d'échange-corrélation qui reste inconnu ; Donc, il nous faut une approche ou une approximation de ce potentiel d'échange-corrélation. Les approximations existent à ce jour sont : *l'approximation de la densité locale* ou LDA et *l'approximation du gradient généralisé* ou GGA et hybrides.

## CHAPITRE I : Aspect théorique & méthodologique.

Pour l'approximation hybride, la fonctionnelle la plus fameuse est la B3LYP. Ainsi que les méthodes dérivées basées sur une approche non locale.

### III.1. L'approximation de la Densité Locale (LDA) :

On peut dire que cette approche est la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation et basée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons, on peut décrire tout ça comme suit :

$$E_{xc}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad (22)$$

$\varepsilon_{xc}(\rho)$  : l'énergie d'échange-corrélation d'une particule de gaz homogène d'électrons. On peut donc décomposer la fonction  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  en deux contributions, un d'échange  $\varepsilon_x(\rho)$  et l'autre de corrélation  $\varepsilon_c(\rho)$ :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xc}(\rho) &= \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \\ E_{xc}(\rho) &= \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r}))] d\vec{r} \end{aligned} \quad (23)$$

Pour quelques systèmes,  $\varepsilon_x$  et  $\varepsilon_c$  sont connus.

- **L'échange  $\varepsilon_x$ :**

Au niveau de l'approximation LDA, on peut dire que la contribution de l'échange électronique est bien connue, et vient de la fonctionnelle d'énergie d'échange de la formulation de Dirac [14].

$$\varepsilon_x(\rho(\vec{r})) = \frac{-3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{3/4} d^3\vec{r} \quad (24)$$

De manière générale l'approximation LSDA (local spin density approximation) tenant en compte le spin d'électron dans la formulation de l'expression de la fonctionnelle de l'approximation LDA. Cette approche a été proposée par John Slater qui peut résoudre quelques problèmes dans LDA [15], surtout pour traiter les systèmes où les effets relativistes sont importants et les systèmes soumis à des champs magnétiques. Dans ce qui suit en tenant en compte LSDA et ça donne :

$$\varepsilon_x(\rho(\vec{r})) = -2^{1/3} \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho_\alpha(\vec{r})^{3/4} \cdot \rho_\beta(\vec{r})^{3/4} d^3\vec{r} \quad (25)$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des significations des spins *up* et *down* successivement.

- **L'échange  $\epsilon_c$  :**

Les calculs Monte Carlo quantique faisant par Ceperley [16] et Ceperley et Alder [17], donnent des résultats à valeurs précises pour l'énergie de corrélation et qui sont vérifiés afin d'obtenir une forme analytique. Concernant l'énergie d'échange il y a aussi plusieurs travaux qui donnent des paramètres utilisables : Hedin-Lundqvist [18], Perdew-Zunger [19], Volkov-Wilkes-Nusair [20].

« L'approximation LSD est ainsi une approximation "first-principle", dans le sens où ses paramètres ne sont pas interpolés empiriquement à des résultats calculés ou expérimentaux autres que ceux pour lesquels sa forme est exacte. » [21].

*J. Perdew et al, 1996 —*

L'approximation LDA est une approche simple en théorie et qui permet d'obtenir des bons résultats, la compensation des erreurs peut expliquer le succès relatif de la méthode LDA. Cette dernière peut surestimer la valeur de l'énergie de corrélation alors qu'elle sous-estime la valeur de l'énergie d'échange, ce qui permet au final d'obtenir des bons résultats de l'énergie d'échange-corrélation.

### III.2. Fonctionnelles GGA dépendant du gradient de la densité $\nabla\rho(r)$ :

L'approximation LDA supposait une densité électronique uniforme, donc elle se basait sur le modèle de gaz d'électron, alors que la majorité des systèmes moléculaires ou atomiques diffèrent d'un gaz homogène, cela veut dire que ce sont des inhomogènes et que la densité électronique dans ce cas a une variation spatiale.

Et si on parle sur les méthodes non locales ou les méthodes GGA qui ont été prises en compte dans son développement la variation de la densité électronique pour exprimer les énergies d'échange-corrélation en fonction de cette densité mais aussi de son gradient  $\nabla\rho(r)$  (dérivée première). Et dans la GGA l'énergie d'échange-corrélation définie par :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r})) = \int \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (26)$$

En tenant en compte le spin d'électron dans l'expression de la fonctionnelle :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r})) = \int \epsilon_{xc}[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3r \quad (27)$$

## CHAPITRE I : Aspect théorique & méthodologique.

Une autre génération de fonctionnelles, qui est un développement en série de Taylor du gradient de la densité  $\nabla\rho(r)$  et qui appelées GEA (*Gradient Expansion Approximation*) exprimé par la relation :

$$E_{xc}^{GEA}(\rho) = \int \epsilon_{xc}^{GEA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) + \int \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \frac{\nabla\rho(\vec{r})}{\rho^{3/4}} d\vec{r} \quad (28)$$

Alors que  $\epsilon_{xc}^{GEA}$  ne satisfait pas toutes les conditions aux limites qui donnent à l'approximation LDA un certain sens physique. Cette génération de GEA nous oblige à respecter les conditions aux limites importants, ont été testées expérimentalement sur un ensemble de calculs des propriétés pour un groupe spécifique de molécules.

Cette partie a perfectionnée considérablement les performances de la méthode GGA est aussi une partie claire et spécifique de terme en  $\nabla\rho$  dans  $V_{xc}$ .

Pour la fonctionnelle, l'énergie d'échange donnée par l'expression suivante :

$$E_x^{GGA} = E_x^{LDA} - \int F(s) \rho^{3/4}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (29)$$

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

$S(r)$  : le gradient de densité réduite (une quantité sans dimension).

On a deux fonctions de  $F(s)$  qui sont plus appliquée pour l'échange [22] :

- Fonctions appropriées de l'énergie d'échange de gaz rares, précisément connues, Comme la fonction de Becke (1988) :

$$F^{B88} = \frac{\beta s^2}{1+6\beta s \sinh^{-1}s}; \beta = 0.0042 \quad (30)$$

Cette fonctionnelle corrige le gradient de l'énergie d'échange LDA.

- Évolution et correction en fonctions rationnelles des puissances de  $s$ , comme la fonction de Perdew (1986) :

$$F^{P86} = \left[ 1 + 1.296 \left(\frac{s}{p}\right)^2 + 14 \left(\frac{s}{p}\right)^4 + 0.2 \left(\frac{s}{p}\right)^6 \right]^{\frac{1}{15}} \text{ Avec : } p = (24\pi^2)^{1/3} \quad (31)$$

Cette fonctionnelle corrige le gradient de l'énergie de corrélation LDA.

On peut conclure que la fonctionnelle BP86 que on utilise dans ce travail est une combinaison des deux corrections Becke et Perdew par l'approximation GGA. On peut dire qu'il est bien

## CHAPITRE I : Aspect théorique & méthodologique.

démontré dans la chimie organométallique d'actinides les performances de ces groupes de fonctionnelles, mais il existe aussi d'autres corrections comme de Perdew-Wang (PW91) [23].

Il y a aussi d'autre classe de correction différente que LDA et GGA cette classe appelée la fonctionnelle hybride, et l'exemple le plus populaire dans cette classe est la fonctionnelle B3LYP. Dans cette classe on peut introduit par le calcul Hartree-Fock un pourcentage exact de l'échange. Il y a aussi des fonctionnelles qui ont été conçus pour le calcul de certaines propriétés tel que la CAM-B3LYP pour les propriétés spectroscopiques par l'utilisation de la TD-DFT et pour l'optique non linéaire (ONL).

### III.3. Nomenclature des fonctionnelles : l'exemple de B3LYP

On prend comme un exemple la fonctionnelle LYP qui a été créé et développée par trois auteurs : Lee, Yang et Parr ; donc on peut remarquer que ses trois alphabets initiaux sont utilisés pour symboliser cette fonctionnelle et de même façon pour la majorité des fonctionnelle dans ce domaine ont été nommés par les initiales des noms des auteurs et l'année de sa création.

D'autre exemple, la fonctionnelle d'échange-corrélation qui a été composé par la combinaison de ces deux fonctionnelles (fonctionnelle de l'échange et fonctionnelle de corrélation), et son nom vient de l'ajout des symboles de ces deux derniers par un ordre successif.

Et pour la partie des fonctionnelle hybride, on trouve que le nombre des paramètres impliqués est mentionné dans le nom de la fonctionnelle, comme l'exemple de la B3LYP qui est la plus utilisée dans la DFT, qui est déjà développée par la combinaison des fonctionnelles d'échange-corrélation de la GGA et de l'échange de Hartree-Fock, et la B3LYP pris dans sa nomenclature les significations suivantes : Becke, 3 paramètres, Lee, Yang, Parr, l'expression suivantes décrit la B3LYP [24] :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (32)$$

### III.4. Limites de la DFT : cas des systèmes à couches ouvertes et quasi-dégénérescence

Dans le cas d'un composé, ces fonctionnelles ont un comportement pathologique.

Si la description mono-déterminant est virtuel, l'approche Kohn-Sham peut-elle décrire tous les états électroniques, même celles qui exprimés par déterminants combinés ? Parfois la DFT ne peut donner une description exacte des états à couche ouverte, le calcul CSF diverge généralement ; et pour corriger cette imperfection ou ce défaut, on propose une occupation sur les niveaux quasi-

## CHAPITRE I : Aspect théorique & méthodologique.

dégénéré par la méthode de l'occupation fractionnée, ce qui est équivalent au calcul HF multi-configurationnel.

Et si on parle du cas des couches fermes (closed-shell), où on trouve deux états d'occupation :  $\varphi_1^2\varphi_2^0$  et  $\varphi_1^0\varphi_2^2$ , le critère qui peut déterminer l'état fondamental correct décrit par Janak dans son théorème : « la densité de l'état fondamental est associée à l'occupation des spin-orbitales par ordre d'énergie  $\epsilon_n$  croissant »<sup>31</sup>. Où il ne faut pas trouver un trou dans l'enchaînement des orbitales occupées et les configurations  $\varphi_1^2\varphi_2^0$  et  $\varphi_1^0\varphi_2^2$  correspondent à  $\epsilon_1 < \epsilon_2$  et  $\epsilon_2 < \epsilon_1$  successivement.

L'état quantique de l'énergie la plus basse se rejoint à une distribution électronique entre plusieurs représentations irréductibles, c'est-à-dire toutes les configurations qui concernent l'état fondamental.

Dans le cas où la théorie de Janak est vérifiée, c'est le cas des croisements évités qui peut contrôler les enchaînements orbitaux de KS.

### IV. L'approche de l'Hamiltonien à deux composantes ZORA (Zero-Order Regular Approximation) :

Dans cette partie on va parler sur l'approximation de ZORA (l'approximation régulière d'ordre zéro) que nous avons utilisés sur nos systèmes et qui est aussi utilisée avec succès par plusieurs théoriciens, a été développée par Snijders, Ziegler et al [25], et qui est intégrée dans le code ADF. Cette approximation a un hamiltonien combinée par deux composants scalaires : terme de Darwin  $h_D$  et terme de masse-vitesse  $h_{mv}$ , mais il y a aussi d'autres approximations comme de l'hamiltonien relativiste de Dirac en chimie quantique et qu'elles sont de type ab-initio ou DFT, et la méthode DFT/ZORA peut décrire approximativement les équations de Dirac-Kohn-Sham à quatre composantes [26].

L'approximation DFT quasi-relativiste (QR) ou DFT scalaire, se rejoint à l'équation de Kohn-Sham non relativiste et les trois corrections scalaires ou relativistes sont : terme de Darwin, terme de masse-vitesse et le troisième composant scalaire est le terme de couplage spin-orbite  $h_{so}$  qui agit comme une perturbation.

Ces derniers composants relativistes ont un sens physique [27] :

- Terme masse-vitesse  $h_{mv}$  : opérateur d'énergie cinétique.
- Terme de Darwin  $h_D$  : opérateur de potentiel non relativistes.

## CHAPITRE I : Aspect théorique & méthodologique.

- Terme de couplage spin-orbite  $h_{so}$  est généralement efficace pour les électrons de valence et la négligence de ce terme rentre dans le cadre de l'approche relativiste scalaire, ce qui nous avons pris en compte dans nos calculs d'optimisation géométriques. En tient en compte ce dernier terme pour effectuer des calculs à géométrie fixe.

Dans le code ADF on peut remarquer ce qui suit :

- Au début des calculs *ab-initio* (HF et Post-HF) ou les calculs DFT qui sont basés sur la fonction d'onde, le programme utilise l'approche du cœur gelé (frozen core) en parallèle avec le pseudo potentiel relativiste (Relativistic Core Potential) RCP ou le pseudo potentiel effectif relativiste (Relativistic Effective Core potential) RECP.
- Le programme sépare le traitement de la densité électronique du cœur et le potentiel qui lui associé par la solution des équations relativistes à quatre termes du sous-programme de Dirac.

Dans nos calculs, on a utilisé la base triple zeta polarisées (TZP) sur les orbitales atomiques dans la description des électrons de valence, concernant donc les orbitales de Slater (STO) où en ajoutant une fonction de polarisation pour tous les atomes.

Baerends et Van Lenthe ont été ajoutés dans le code ADF une approche pour éliminer les équations relativistes, qui sont les singularités à l'origine en raison de potentiel coulombien [28].

L'Hamiltonien effectif de ZORA prend en considération que les composantes relativistes scalaires, le terme de Darwin et le terme de variation masse vitesse [29] :

$$H^{ZORA} = V + \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} = V + \vec{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \vec{p} + \frac{c^2}{(2c^2 - V)^2} \vec{\sigma} (\vec{\nabla} V \cdot \vec{p}) \quad (33)$$

Et dans me cas des valeurs propres, L'équation de ZORA donner comme :

$$H^{ZORA} \Phi^{ZORA} = \left( V + \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \right) \Phi^{ZORA} = E^{ZORA} \Phi^{ZORA} \quad (34)$$

### V. Références :

- [1] Augustin JE (2008) Encyclopædia Universalis, Égypte – étrusques, Paris, Encyclopædia Universalis, 8, 118.
- [2] Kleppner D (1999) Modern Physics Rev, 71, 2, 78.
- [3] Kaldor U, Wilson S (2003), Dordrecht, Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 2.
- [4] Thayer JS, Barysz M, Ishikawa Y (2010) Relativistic Methods for Chemists, 64.
- [5] Swirles B (1935), Physical and Engineering Sciences, 152 (877), 625–649.
- [6] Dirac PAM (1929), Physical and Engineering Sciences, 123 (792), 714.
- [7] Norrby LJ (1991), Journal of Chemical Education, 68 (2), 110-113.
- [8] (a) Baerends EJ, Ellis DE, Ros P (1973), Chem Phys, 2, 41.  
(b) Versluis L, Ziegler TJ (1988), Chem Phys, 88, 322.  
(c) te Velde G, Baerends EJ (1992), J Comput Phys, 99, 84.  
(d) van Lenthe E, Snijders JG, Baerends EJ (1996), J Chem Phys, 105, 6505.  
(e) van Lenthe E, Ehlers AE, Baerends EJ (1999), J Chem Phys, 110, 8943.
- [9] (a) Fermi E (1927), Rend Acad Naz Lincei, 6, 602.  
(b) Thomas LH (1927), Proc Cambridge Phil Soc, 23, 542.  
(c) Wigner E (1934), Phys Rev, 46, 1002.
- [10] Hohenberg P, Kohn W (1964), Phys Rev A, 136, 864.
- [11] Meskaldji S (2012), thèse PhD, Étude théorique des propriétés physicochimiques de complexes d'éléments f, université frères Mentouri Constantine 1, Algérie.
- [12] Hohenberg P (1964), Phys Rev, 136 (3B), 864-871.
- [13] Kohn W (1965), Phys Rev, 140 (4A), 1133-1138.
- [14] Martin RL, op cit, 120.
- [15] Slater JC (1951), Phys Rev, 81 (3), 385-390.
- [16] Ceperley DM (1978), Phys Rev B, 18 (7), 3126-3138.
- [17] Ceperley DM, Alder BJ (1980), Phys Rev Lett, 45 (7), 566-569.
- [18] Martin RL, op cit, 479.
- [19] Perdew JP, Zunger A (1981), Phys Rev B, 23 (10), 5048-5079.
- [20] Vosko SH, Wilk L, Nusair M (1980), Can J Phys, 58 (8), 1200-1211.
- [21] Ref nécessaire : LSD is thus a first-principle approximation, in the sens that its parameters are not fitted empirically to calculated or experimental results other than one in which its form is exact
- [22] Janak JF (1978), Phys Rev B, 18, 7165.

## CHAPITRE I : Aspect théorique & méthodologique.

- [23] (a) Becke AD (1986), *J Chem Phys*, 84, 4524.  
(b) Becke AD (1988), *Phys Rev A*, 38, 3098.  
(c) Perdew JP (1986), *Phys Rev B*, 33, 8882.  
(d) Perdew JP (1986), *Phys Rev B*, 33, 7406.  
(e) Perdew JP (1986), *Phys Rev B*, 33, 8822.
- [24] (a) Robert GP, Yang W (1989), Oxford University Press, 350 (ISBN 0-19-509276-7).  
(b) Eberhard KUG, Reiner MD (1995), Springer. (ISBN 0-306-44905-6).  
(c) Norman HM (1997), Elsevier Science & Technology Books, 339. (ISBN 0-12-470525-1).  
(d) Fiolhais C, Nogueira F, Marques M (2003), Springer, 256. (ISBN 3-540-03083-2).  
(e) Martin RM (2004), Cambridge University Press, 648. (ISBN 0-521-78285-6).  
(f) Jones RO (2015), *Mod Phys Rev*, 87 (3), 897-923.
- [25] (a) te Velde G, Bickelhaupt FM, van Gisbergen SAJ, Fonseca GC, Baerends EJ, Snijders JG, Ziegler TJ (2001), *Comput Chem*, 931.  
(b) Fonseca GC, Snijders JG, te Velde G, Baerends EJ (1998), *Theor Chem Acc*, 391.  
(c) AMS2021.104, SCM; Theoretical Chemistry, Vrije University: Amsterdam, the Netherlands. <http://www.scm.com>
- [26] Engel E, Dreizler RM (1996), *Topics Curr Chem*, 181, 1.
- [27] Schreckenbach G, Hay PJ, Martin RL (1999), *J Comput Chem*, 20, 70- 90.
- [28] (a) van Lenthe E, Baerends EJ, Snijders JG (1993), *J Chem Phys*, 99, 4597.  
(b) van Lenthe E, Baerends EJ, Snijders JG (1994), *J Chem Phys*, 101, 9783.  
(c) van Lenthe E, van Leeuwen R, Baerends EJ (1996) *Int J Quantum Chem*, 57, 281.  
(d) van Lenthe E, Ehlers A, Baerends EJ (1999), *J Chem Phys*, 110, 8943.
- [29] Van Lenthe E (1996), thèse PhD ; the zora equation, Université Vrije d'Amsterdam, pays bas.

---

## **CHAPITRE II :**

### **Magnétisme moléculaire. Concept général**

---

### I. Introduction au magnétisme moléculaire :

La compréhension des propriétés magnétiques au niveau moléculaire, est nécessaire et se retrouve au croisement de la chimie inorganique [1], de la physique [2,3] et de chimie bio-inorganique [4]. Dans les composés contenant un ou plusieurs centres porteurs de spin ou paramagnétiques tels que les comme les métaux de transition nd, la nature de l'état fondamental de ces composés est très variable sous l'effet de perturbation extérieure [5,6,7].

Dans les structures polymétalliques, il existe deux types de couplage de nature magnétique entre les états de spin des sites magnétiques isolés ; dans le cas d'un couplage parallèle de spin ( $\uparrow\uparrow$ ), on parle de couplage ferromagnétique, au contraire, dans le cas antiparallèle ( $\uparrow\downarrow$ ), le couplage est dit antiferromagnétique.

Dans le cas des structures aimants moléculaires singuliers ou de l'anglais « Single Molecule Magnet » (SMM) [8], le phénomène est beaucoup plus complexe avec une grande partie de composés antiferromagnétiques. En réalité, lorsque la liaison se forme, les électrons créent naturellement un doublé de Lewis, il est difficile donc d'obtenir des composés ferromagnétiques. Les SMM ont été élaborés dans le but d'inscrire l'information à l'échelle microscopique.

La modélisation de l'interaction d'échange au niveau moléculaire a été développée essentiellement grâce à trois modèles complémentaires introduits par la théorie de Hey-Thibeault-Hoffmann (1975) [9], la théorie de Kahn et Briat (1976) [10] et la celle de Noodleman (1981) [11].

En plus de ces trois modèles, le phénomène d'échange magnétique a connu des études basées sur les interactions de configuration, telles que celles entreprises par Malrieu et al. [12] dont le modèle est basé sur les orbitales moléculaires, et la théorie de Solomon et Tuzek [13], qui est basée quant à elle sur le modèle de la liaison de valence.

### II. Interaction d'échange :

Pour deux sites magnétiques A et B en interaction, portant chacun un spin local  $S_a = S_b = 1/2$ , les interactions donneront un spin total  $S_T = 0$  (singlet) ou  $S = 1$  (Triplet), selon que les deux où les spins locaux sont antiparallèles ( $\uparrow\downarrow$ ) ou parallèles ( $\uparrow\uparrow$ ).

L'énergie d'échange  $J$  est définie comme la différence entre l'état de spin singlet ( $S = 0$ ) d'énergie  $E_S$  et l'état triplet ( $S = 1$ ) d'énergie  $E_T$ . Dans le cas où le singlet est plus stable que le triplet, l'interaction ( $J < 0$ ) sera de type antiferromagnétique (AF). Dans le cas inverse ( $J > 0$ ), l'interaction est dite ferromagnétique (F).

## CHAPITRE II : Magnétisme moléculaire. Concept général.

L'interaction d'échange peut être composée de ces deux types de contributions  $J_F$  et  $J_{AF}$ :

$$J = E_S - E_T = J_F + J_{AF} \quad (1)$$

L'Hamiltonien phénoménologique de Heisenberg, Dirac et Van Vleck [14-16] de formule :

$$H_{HDVV} = -J_{SA}S_B = \frac{-J(S^2 - S_A^2 - S_B^2)}{2a} \quad (2)$$

### II.1. Théorie des champs moléculaires :

#### II.1.a. Ferromagnétisme :

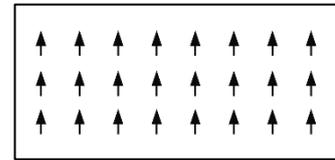
Weiss a apporté une contribution significative à la théorie du ferromagnétisme grâce à ses travaux. Son modèle vient de la théorie de Langevin qui explique les comportements diamagnétiques et paramagnétiques.

$$H_m = W \cdot M \quad (3)$$

$H_m$  : champ moléculaire de Weiss [17].

$M$  : l'intensité d'aimantation locale.

$W$  : constante indépendante de la température.



Les principes de base de la théorie de Weiss sont les suivants [18] :

- Chaque molécule subit une action égale à celle d'un champ uniforme de toutes les molécules qui l'entourent, correspond à leur orientation et de même direction. Ce champ est appelé le champ moléculaire
- Le champ moléculaire dépend seulement à l'interaction entre les molécules. La rotation des molécules dans les matériaux ferromagnétiques ne crée jamais une énergie potentielle, de même façon dans un liquide.

Par conséquent, il donne l'équation suivante qui régit le comportement de l'intensité d'aimantation :

$$M = \frac{a \cdot \gamma \cdot T}{\mu \cdot N} \quad (4)$$

$a$  : une constante proportionnelle, au champ moléculaire et au champ exigé par la formule de Langevin.

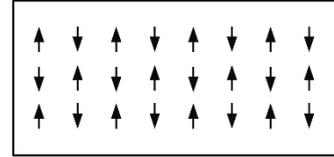
$\mu$  : le moment magnétique d'une molécule.

$\gamma, T$ : deux fois la force vive d'un degré de liberté de la molécule.

$N$ : un champ uniforme proportionnel à l'intensité d'aimantation et de même direction.

### II.1.b. Antiferromagnétisme :

Néel s'intéresse aux matériaux qui contiennent un seul type d'ion magnétique dans l'application de sa théorie du champ moléculaire local [19], mais tenant compte d'un coefficient d'échange négatif. Il constate qu'à température, les atomes peuvent présenter un ordre magnétique antiparallèle, pour que l'aimantation macroscopique soit nulle. Le résultat est alors un comportement similaire au matériau antiferromagnétique : la susceptibilité indépendante de la température et quasiment nulle.

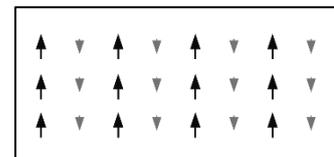


La susceptibilité est soumise à la loi de Curie-Weiss dans une température au-dessus de la température de transition antiferromagnétique, cette température appelée la température de Néel [20] où le matériau devient comme un paramagnétique :

$$X_m = \frac{C}{T - \theta} \quad (5)$$

### II.1.c. Ferrimagnétisme :

Après plus de dix ans de la naissance de l'antiferromagnétisme, Néel a créé sa nouvelle théorie qui compte exactement sur le champ moléculaire local [19], cette théorie appelée le ferrimagnétisme. Les matériaux ferrimagnétiques ont une aimantation où les moments magnétiques sont antiparallèles avec des intensités différentes pour donner une aimantation macroscopique non-nulle.



Les propriétés des matériaux ferrimagnétiques sont dépendantes de la température :

- A basse température : un exemple pour expliquer cette partie, on prend deux atomes A et B qui sont magnétisés, la différence des aimantations des deux atomes donne une aimantation inférieure à la somme des moments des ions.
- A haute température (supérieure à la température de Curie  $T_c$ ): cette région est paramagnétique, il faudra appliquer un champ magnétique extérieur pour que les matériaux se magnétisent à nouveau.
- Température de compensation : dans cette température l'aimantation de l'atome A égale à celle de l'atome B, qui donne une aimantation nulle.

### II.1.d. Héli-magnétisme :

La concurrence entre les interactions ferromagnétique et antiferromagnétique dans un même matériau donne le comportement qui s'appelle Héli-magnétique, où les moments magnétiques voisins sont arrangés en motif hélice considérant qu'ils sont arrangés en feuillets. Dans chaque feuillet, les spins des atomes sont parallèles.

Supposant que deux spins de deux feuillets voisins créent l'angle  $\phi$ , la définition de spin d'un atome à la position  $R_i$  est [21] :

$$\langle S_i \rangle = \eta \cdot e^{ik_0 \cdot R_i} \quad (6)$$

$\phi = k_0 \cdot d$ , où  $d$  est la distance entre les deux feuillets.

Supposant  $H_i$  le champ moléculaire agissant sur l'atome  $i$  :

$$H_i = \sum_j J_{ij} \cdot \langle S_j \rangle = \eta \cdot \sum_j J_{ij} \cdot e^{ik_0 \cdot R_j} = \eta \cdot e^{ik_0 \cdot R_i} \cdot \sum_j J_{ij} \cdot e^{ik_0 \cdot (R_j - R_i)} = H_0 \cdot e^{ik_0 \cdot R_i} \quad (7)$$

$H_0$  est une fonction de  $k_0$  est en mesure à la transformée de Fourier de l'intégrale d'échange.

Dans les systèmes Héli-magnétiques, les spins orientent vers toutes les directions qui donne une aimantation très faible ou nulle, et généralement cet état magnétique trouve à basse température et c'est courant pour les terres rares.

### II.1.e. Paramagnétisme :

Un comportement d'un composé qui n'a pas une aimantation spontanée, mais qui la possède sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, qui résulte une aimantation dirigée dans le même sens à celle de champ extérieur. La susceptibilité d'un composé paramagnétique est faiblement positive dans l'intervalle de  $10^{-5}$  et  $10^{-3}$ , dans les composés paramagnétique l'aimantation disparaît lorsque le champ extérieur est coupé, qui peut expliquer l'absence de l'hystérésis comme le ferromagnétisme.

Les conditions de la température qui peuvent donner le paramagnétisme d'un composé dans les champs appliqués sont les suivants :

- Pour les composés ferromagnétiques et ferrimagnétiques vont devenir paramagnétique au-dessus de la température de Curie.
- Pour les composés antiferromagnétiques, le matériau devient paramagnétique dans des températures supérieures à celle de Néel.

On peut aussi observer le paramagnétisme selon les règles suivantes [22] :

- Les composés qui contiennent un nombre d'électrons impairs où le total de moment cinétique ne s'annule pas.
- Les composés qui ont une couche électronique partiellement remplie comme le cas des éléments de transition et les actinides.
- Les métaux et quelques composés qui contiennent un nombre d'électrons pair comme le cas de dioxygène (O<sub>2</sub>).

L'idée que la somme des moments magnétiques des atomes dans un composé peut être le moment magnétique de ce composé, est présentée par Langevin en 1905. En fait, les composés paramagnétiques ont un moment magnétique non-nul.

Cependant, l'augmentation de la température au-dessus de la température de Curie conduit à l'agitation thermique, provoque une désorientation des moments magnétiques des atomes. Alors la somme des moments magnétiques est nulle dans l'absence de champ magnétique extérieur.

Par contre, avec l'application d'un champ magnétique sur le composé paramagnétique, les moments magnétiques des atomes prennent la même orientation de ce champ qui peut donner une aimantation observée, et l'aimantation dans ce cas décrit par :

$$M = Nm_0L(x) = M_sL(x) \quad (8)$$

$N$  : nombre des sites magnétiques.

$m_0$  : moment magnétique atomique.

$M_s$  : l'aimantation à saturation.

$L(x) = \coth(x) - (1/x)$  : la fonction de Langevin.

### II.1.f. Diamagnétisme :

Si un matériau est soumis à un champ magnétique extérieur, pour lequel il a créé une aimantation très faible, ça veut dire qu'il a induit un champ magnétique opposé au champ extérieur et là on parle d'un comportement diamagnétique. Ce phénomène est présent dans tous les composés atomiques, sauf qu'il disparaît généralement avec la présence d'autres effets, le paramagnétisme ou le ferromagnétisme s'ils existent avec lui dans le composé, car ces effets ont une plus grande intensité que le diamagnétisme.

## CHAPITRE II : Magnétisme moléculaire. Concept général.

Les composés diamagnétiques ont une susceptibilité constante, très faible et négative (entre  $-10^{-5}$  et  $-10^{-6}$ ) et dépend faiblement de la température, ce qui explique la création d'un champ magnétique très faible.

L'explication exacte de ce phénomène en quantique dépend du semi-classique :

On applique un champ  $B$  sur un système contenant un électron qui se déplace avec une vitesse  $v$  dans un orbitale de rayon  $r$ . la diminution de la vitesse  $v$  de l'électron conduit à une diminution de moment magnétique  $\vec{m}$ , de l'amplitude :

$$\Delta m = \frac{e^2 r^2}{4m_e} B \quad (9)$$

Pour un système contenant  $Z$  électrons autour de son noyau :

$$\Delta m = \frac{e^2 Z \langle r^2 \rangle}{6m_e} B \quad (10)$$

$\langle r^2 \rangle$  : La valeur moyenne des carrés des différentes orbitales de ce système.

La susceptibilité magnétique était découverte par Langevin en 1907 [23], qui se donne par la loi suivante :

$$\chi = \frac{\mu_0 e^2}{6m_e} \left( Z \frac{N}{V} \right) \langle r^2 \rangle \quad (11)$$

Où  $N$  nombre d'atomes sur unité de volume  $V$ .

### III. Les différentes approches :

Les premiers modèles admettant de justifier le couplage d'échange au niveau moléculaire sort à la lumière dans les années 1970 (sans oublier de dire qu'en 1960 Anderson introduit des modèles dans le domaine de solide qui sont rapportés à l'interaction [24]). Hoffman a introduit son modèle basé sur les orbitales moléculaires dans l'état triplet, qui apporte la variation de la contribution antiferromagnétique à l'écart énergétique des deux orbitales moléculaires simplement occupées SOMOs, et cette méthode appelée l'approche des orbitales moléculaires MO (Molecular Orbital).

Kahn avec son modèle qui autorise à relier cette variation de l'antiferromagnétique au recouvrement  $S$  entre les orbitales magnétiques qui portent un électron dans chacune. Qui ressemble à l'interaction entre deux sites magnétiques où chacun porte  $n$  électrons célibataires, Cette approche est l'approche de liaison de valence VB (Valence Bond).

Noodleman propose dans son modèle de combiner la symétrie brisée avec le magnétisme moléculaire, il donne une relation fondamentale qui peut être utilisée en DFT ou ab-initio qui permet de relier l'état de symétrie brisée aux états de spin purs, et là on parle de l'approche de symétrie brisée BS (Broken Symmetry).

Ces trois approches aident d'établir des expressions formules qui permettent de calculer la constante de couplage isotrope ou la constante d'échange  $J$ , ces expressions en termes d'énergies d'orbitales moléculaires ou/et d'intégrales de recouvrement entre les centres magnétiques. Dans notre travail, on applique ces approches sur des complexes bimétalliques pontés par un ou plusieurs ponts diamagnétiques qui ne possèdent aucun électron non apparié donc aucune activité magnétique dans ces ponts.

### III.1. Approche des Orbitales moléculaires (modèle de Hay-Thibeault et Hoffmann) :

Si on parle des orbitales moléculaire, vaut dire qu'ils sont obtenus en 1929 par la combinaison linéaire des orbitales atomiques sous l'impulsion de Lennard-Jones :

$$\phi = c_a \varphi_a + c_b \varphi_b \quad (12)$$

Nous allons utiliser une base d'orbitales atomiques 1s des atomes de l'hydrogène et en suivant les mêmes notations précédentes des orbitales atomiques  $\varphi_a$  et  $\varphi_b$  centrées sur les noyaux A et B. entant que l'hydrogène est homo-nucléaire  $\varphi_a = \varphi_b$ , avec les mêmes poids respectifs  $c_a = \pm c_b$ . Dans l'orbitale moléculaire, la normalisation de la fonction moléculaire dépend au recouvrement normalisé des orbitales atomiques  $S_{ab} = \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle$ , ça nous donne deux orbitales moléculaires :

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{ab})}} (\varphi_a + \varphi_b) \quad (13)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{ab})}} (\varphi_a - \varphi_b) \quad (14)$$

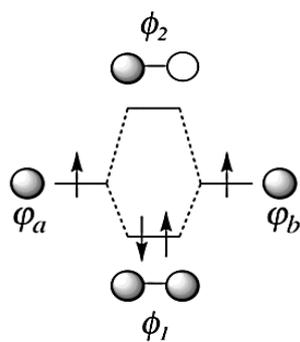


Figure 1

## CHAPITRE II : Magnétisme moléculaire. Concept général.

$\phi_1$  et  $\phi_2$  correspondent aux combinaisons liantes et anti liantes des OAs successivement.

Ces fonctions d'orbitales dépendent aux fonctions des spins pour créer les spin-orbitales mono-électroniques, chaque électron a deux fonctions différentes  $\alpha$  et  $\beta$  (fonction propre de l'opérateur du moment cinétique  $\hat{S}^2$ ) et si on compose selon Z sa donne :

$$\hat{S}_z \alpha = \frac{+1}{2} \hbar \alpha \hat{S}^2 \alpha = \frac{3}{4} \hbar^2 \alpha \quad (15)$$

$$\hat{S}_z \beta = \frac{-1}{2} \hbar \beta \hat{S}^2 \beta = \frac{3}{4} \hbar^2 \beta \quad (16)$$

Ça veut dire pour les orbitales moléculaire  $\phi_1$  et  $\phi_2$  on peut trouver 4 spin-orbitales :  $\phi_1(r_i)\alpha(r_i)$ ,  $\phi_1(r_i)\beta(r_i)$ ,  $\phi_2(r_i)\alpha(r_i)$  et  $\phi_2(r_i)\beta(r_i)$  où ( $r_i$  symbole de coordonnée de l'électron  $i$ ).

En 1930, Fock et Slater disent que L'idée de Hartree sur la création de la fonction d'onde poly-électronique basée sur le produit des spin-orbitales en 1927, ne respecte pas le principe de Pauli car  $\phi_1(r_1)\alpha(r_1) \phi_2(r_2)\beta(r_2) = \phi_1(r_2)\alpha(r_2) \phi_2(r_1)\beta(r_1)$ . Après, une formule de déterminant sous forme de produit de fonction mono-électronique, similaire au produit d'Hartree mais qui respecte le principe de Pauli, a été créée par Slater et prend son Nom (le déterminant de Slater) :

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1)\alpha(r_1) & \phi_1(r_1)\beta(r_1) \\ \phi_1(r_2)\alpha(r_2) & \phi_1(r_2)\beta(r_2) \end{vmatrix} \quad (17)$$

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(r_1)\alpha(r_1)\phi_1(r_2)\beta(r_2) - \phi_1(r_1)\beta(r_1)\phi_1(r_2)\alpha(r_2)] \quad (18)$$

Cette combinaison linéaire est antisymétrique à la permutation de deux électrons, et respect les principes de Pauli car l'échange de deux électrons se présente par l'échange de deux lignes du déterminant qui change de signe.

Si deux électrons possèdent la même spin-orbitale, le déterminant devient nul par la présence de deux colonnes identiques dans sa formule.

On retrouve ainsi l'expression du principe de Pauli, qui interdit la définition de deux électrons ayant les mêmes nombres quantiques. Donc le déterminant de Slater sera :

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1)\alpha(r_1) & \phi_1(r_1)\beta(r_1) \\ \phi_1(r_2)\alpha(r_2) & \phi_1(r_2)\beta(r_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} |\phi_1\alpha\phi_1\beta| \quad (19)$$

Pour l'hydrogène, il a six déterminant de Slater avec les spin-orbitales et les deux électrons :

Tableau 1

$\phi_2$						
$\phi_1$						
Déterminant de Slater	$ \phi_{1\alpha} \phi_{1\beta} $	$ \phi_{2\alpha} \phi_{2\beta} $	$ \phi_{1\alpha} \phi_{2\alpha} $	$ \phi_{1\beta} \phi_{2\beta} $	$ \phi_{1\alpha} \phi_{2\beta} $	$ \phi_{1\beta} \phi_{2\alpha} $

Le modèle de Hay-Thibeault et Hoffmann ou HTH, un modèle très important pour l'explication des phénomènes liée au magnétisme. Ce modèle dépend aux travaux d'Anderson qui sépare l'interaction en deux contributions ferromagnétique et antiferromagnétique [25] :

$$J = J_F + J_{AF} \quad (20)$$

L'écriture des expressions de ces deux contributions était l'objectif principale de Hay, Thibeault et Hoffmann en 1975 [9]. Ce modèle a été obtenu avec certaines approximations impliquées dans le cas d'un composé bi-nucléaire symétrique. Mais l'importance est d'obtenir l'expression et les approximations dans le cas d'un complexe polynucléaire asymétrique. Pour cet objectif il est nécessaire de dépasser la formalisme Hartree-Fock et utiliser la théorie d'interactions de configurations CI (Configuration Interaction), Il s'agit d'intégrer une contribution des configurations excitées à l'optimisation de la fonction d'onde. L'application de cette méthode avec une base de données complète coût cher en informatique, mais correspond au calcul exact du système.

Malgré que le développement d'intégrales prouve qu'on ne peut pas mélanger toutes les configurations entre eux, et pour que la fonction d'onde de CI soit une combinaison linéaire des six déterminants qui sont dans le tableau 1, Hoffmann et al utilisent une base minimale équivalente à l'étude précédente.

On peut éliminer les fonctions de l'état triplet et les fonctions d'état singulet à couche ouverte est antisymétrique pour la fonction d'onde de l'état singulet, parce que la combinaison linéaire n'inclue que des fonctions de même état de spin et de même symétrie. Donc pour l'état précédente, la fonction d'onde est une combinaison de deux fonctions à couche fermée (tableau 2) et l'énergie de l'état singulet fondamentale donnée par :

Tableau 2

$\phi_2$	—	$\uparrow\downarrow$
$\phi_1$	$\uparrow\downarrow$	—
Déterminant de Slater	$ \phi_1\alpha \phi_1\beta $	$ \phi_2\alpha \phi_2\beta $

$${}^1\Psi_0 = c_1|\phi_1\alpha \phi_1\beta| + c_2|\phi_2\alpha \phi_2\beta| \quad (21)$$

$${}^1E_0 = H_{11} + H_{22} + \frac{1}{2}(J_{11} + J_{22}) - \frac{1}{2}\sqrt{(H_{11} - H_{22} + J_{11} - J_{22})^2 + 4K_{12}^2} \quad (22)$$

$H_{kk}$  : intégrale mono-électronique de cœur.

$J_{kk}$  ou  $J_{kl}$  : intégrale coulombienne présente la répulsion électronique entre un électron de l'orbitale  $k$  et un électron de l'orbitale  $l$ .

$K_{kl}$  : intégrale d'échange présente une inversion des coordonnées électroniques.

Dans le cas générale l'énergie donne par :

$$H_{kk} = \langle \phi_k(i) | \hat{h}_c(i) | \phi_k(i) \rangle \quad (23)$$

$$J_{kl} = \left\langle \phi_k(r_1)\phi_l(r_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_k(r_1)\phi_l(r_2) \right\rangle \quad (24)$$

$$K_{kl} = \left\langle \phi_k(r_1)\phi_l(r_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_l(r_1)\phi_k(r_2) \right\rangle \quad (25)$$

$$E = \sum_k H_{kk} + \sum_k \sum_{k>l} (J_{kl} - K_{kl}) \quad (26)$$

$$E({}^1\Psi_1) = {}^1E_0 = 2H_{11} + J_{11} \quad (27)$$

$$E({}^1\Psi_2) = {}^1E_2 = 2H_{22} + J_{22} \quad (28)$$

$$E({}^1\Psi_3) = {}^1E_1 = H_{11} + H_{11} + J_{12} + K_{12} \quad (29)$$

$$E({}^3\Psi) = {}^3E = H_{11} + H_{11} + J_{12} - K_{12} \quad (30)$$

Alors que pour l'état triplet et avec une base minimale, il n'y a qu'une fonction et elle n'est pas affectée par l'interaction de configuration.

On obtenue une interaction d'échange dans la méthode des orbitales moléculaires avec les interactions de configurations (MO-CI) égale à :

## CHAPITRE II : Magnétisme moléculaire. Concept général.

$$J = {}^1E_0 - {}^3E \quad (31)$$

$$J = \frac{1}{2}(J_{11} + J_{22}) - J_{12} + K_{12} - \frac{1}{2}\sqrt{(2H_{11} - 2H_{22} + J_{11} - J_{22})^2 + 4K_{12}^2} \quad (32)$$

Il est clair que cette expression est inconfortable et n'autorise pas une séparation facile entre les contributions antiferro et ferromagnétiques.

Restant toujours dans le cas général, on présentera les approches de Hoffman et al une par une :

- On considère que  $J_{11}$  et  $J_{22}$  sont égaux donc on peut négliger la différence dans la racine, causant de la faible interaction magnétique qui signifie un faible recouvrement entre les orbitales atomiques, et donc les orbitales moléculaires sont similaires.

- On indique que  $(H_{11} - H_{22}) \ll K_{12}$  pour qu'on peut écrire l'expression de développement en série de Taylor au premier ordre de forme  $(1+x)^{1/2} = 1+(1/2)x$ .

$$J = \frac{1}{2}(J_{11} + J_{22}) - J_{12} + K_{12} - \frac{1}{2}\sqrt{4(H_{11} - H_{22})^2 + 4K_{12}^2} \quad (33)$$

$$J = \frac{1}{2}(J_{11} + J_{22}) - J_{12} + K_{12} - \sqrt{K_{12}^2 \left(1 + \frac{(H_{11} - H_{22})^2}{K_{12}^2}\right)} \quad (34)$$

$$J = \frac{1}{2}(J_{11} + J_{22}) - J_{12} + K_{12} - K_{12}^2 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{(H_{11} - H_{22})^2}{K_{12}^2}\right) \quad (35)$$

$$J = \frac{1}{2}(J_{11} + J_{22}) - J_{12} - \frac{(H_{11} - H_{22})^2}{2K_{12}} \quad (36)$$

Le plus important est le passage aux énergies des orbitales moléculaires,  $e_1$  l'énergie de l'orbitale  $\phi_1$  et  $e_2$  de  $\phi_2$  :

$$e_1 = H_{11} + J_{12} - K_{12} \quad (37)$$

$$e_2 = H_{22} + J_{12} - K_{12} \quad (38)$$

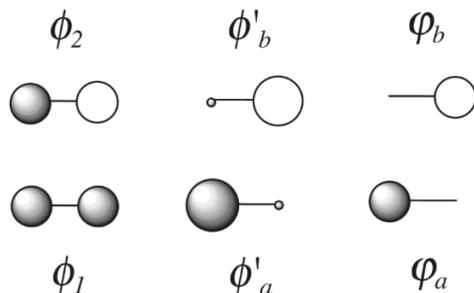
$$e_1 - e_2 = H_{11} - H_{22} \quad (39)$$

$$J^{HTH} = \underbrace{\frac{1}{2}(J_{11} + J_{22}) - J_{12}}_{J_F?} - \underbrace{\frac{(e_1 - e_2)^2}{2K_{12}}}_{J_{AF}} \quad (40)$$

Ces intégrales de type bi-électroniques sont positives, donc le dernier terme qui inclue la différence énergétique est participé négativement à  $J^{HTH}$ .

## CHAPITRE II : Magnétisme moléculaire. Concept général.

Dans le but de simplification cette écriture, Hoffmann et al décident une modification de base en passant des orbitales moléculaires  $\phi_1$  et  $\phi_2$  à des orbitales orthogonales,  $\phi'_a$  et  $\phi'_b$  qui sont créés par des combinaisons plus et moins de SOMOs :



**Figure 2**

$$\phi'_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2) \quad \phi'_b = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2) \quad (41)$$

Dans le cas d'un composé symétrique, ces orbitales sont très proche des orbitales atomiques, Comme même il y a une participation très petite de l'autre atome qui est important pour assurer l'orthogonalité de ces orbitales moléculaires.

Cet outil étant pratique dans ce modèle mais inconfortable lorsque l'on considère d'autres composés, on commencera le développement en commençant par les orbitales atomiques  $\varphi_a$  et  $\varphi_b$  non orthogonales, équivalentes aux méthodes de Heitler-London, pour comprendre l'intérêt de ces orbitales alternatives.

On n'envisage pas la simplification causée par la symétrie du dimère homo-nucléaire. Le terme des intégrales coulombiennes moléculaires se signifie par la fonction d'une somme d'intégrales différentes (intégrales coulombiennes, intégrales d'échanges et intégrales hybrides atomiques), pour ce terme on adoptera l'expression compacte de Dirac :

$$\langle \varphi_a \varphi_b | \varphi_a \varphi_a \rangle = \left\langle \varphi_a(r_1) \varphi_b(r_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_a(r_1) \varphi_a(r_2) \right\rangle \quad (42)$$

Remarquant la combinaison des intégrales coulombiennes moléculaire qui est positives, se démontrer la séparation des contributions des intégrales moléculaires :

$$J_{11} = \frac{1}{4(1+S_{ab})^2} \quad (43)$$

$$J_{11} = \frac{1}{4(1+S_{ab})^2} (J_{aa} + J_{bb} + 2J_{ab} + 4K_{ab} + 4\langle \varphi_a \varphi_b | \varphi_a \varphi_a \rangle + 4\langle \varphi_a \varphi_b | \varphi_b \varphi_b \rangle) \quad (44)$$

$$J_{22} = \frac{1}{4(1+S_{ab})^2} (J_{aa} + J_{bb} + 2J_{ab} + 4K_{ab} - 4\langle \varphi_a \varphi_b | \varphi_a \varphi_a \rangle - 4\langle \varphi_a \varphi_b | \varphi_b \varphi_b \rangle) \quad (45)$$

$$J_{12} = \frac{1}{4(1-S_{ab}^2)}(J_{aa} + J_{bb} + 2J_{ab} - 4K_{ab}) \quad (46)$$

$$J_F = \frac{1}{(1-S_{ab}^2)^2} \left( \frac{S_{ab}^2}{2} [J_{aa} + J_{bb} + 2J_{ab}] + 4S_{ab} [\langle \varphi_a \varphi_b | \varphi_a \varphi_a \rangle + \langle \varphi_a \varphi_b | \varphi_b \varphi_b \rangle] + 2K_{ab} \right) \quad (47)$$

Par l'utilisation des orbitales orthogonales  $\phi'_a$  et  $\phi'_b$ , l'expression de la constante de couplage est plus claire, car cela revient à regarder dans l'expression précédente où  $S_{ab} = 0$ .

Donc, si en tenant compte les intégrales bi-électroniques dans la base de  $\phi'_a$  et  $\phi'_b$ , ça nous donne l'expression originale de la constante de couplage pour un dimère homo-nucléaire

Pour trouver la formule originale de la constante de couplage pour un dimère homo-nucléaire, il nous faut tenir compte des intégrales biélectroniques dans la base des orbitales orthogonales  $\phi'_a$  et  $\phi'_b$ , ce qui nous oblige à considérer dans l'expression précédente  $S_{ab} = 0$ , où l'expression de la constante de couplage est très claire par l'utilisation de ces orbitales  $\phi'_a$  et  $\phi'_b$ . et là on peut conclure que la contribution ferromagnétique est deux fois l'intégrale d'échange entre  $\phi'_a$  et  $\phi'_b$ :

$$J_F = 2K_{ab} \quad (48)$$

$$K_{12} = \frac{1}{4}(J_{aa} + J_{bb} - 2J_{ab}) = \frac{1}{2}(J_{aa} - J_{ab}) \quad (49)$$

$$J^{HTH} = 2K_{ab} - \frac{(e_1 - e_2)^2}{J_{aa} - J_{ab}} \quad (50)$$

Si les orbitales orthogonales coïncident sont dégénérées, Le modèle de Hoffman, Hay et Thibeault devient une interaction ferromagnétique. De ce fait, le passage à ce type des orbitales est gênant si le système étudié est antisymétrique. Donc, lorsqu'on effectue des calculs ab-initio sur des systèmes réels utilisant des ligands, ce n'est pas facile d'imaginer une transformation pareille. Cependant, l'intéressant de ces orbitales doit être relativisée, car elles ne sont s'utilisées que pour simplifier l'écriture des expressions d'intégrales biélectroniques moléculaires, et on a observé que l'antiferromagnétique reste corrélée au carré de la différence d'énergies des orbitales  $\phi_1$  et  $\phi_2$ . Les intégrales biélectroniques ne sont pas calculer par la méthode où il concerne ce point principal du modèle Hoffmann et al, qui a été utilisé à l'origine avec la formule de Huckel étendu [9]. C'est pour ça, ce modèle a rarement été utilisé calculer l'interaction d'échange. Mais il est utilisé pour expliquer la transformation des constantes d'échange dans le cas où des intégrales biélectroniques seront égales.

La négligence des variations des intégrales biélectroniques conduit le modèle HTH à étudier les interactions d'échange qualitativement dans une même famille de composés et développer des liens entre la géométrie et les interactions magnétiques.

### III.2. Approche de la liaison de valence (modèle Kahn-Briat) :

Le premier modèle de la molécule de dihydrogène a été présenté en 1927 par Heitler et London [26]. Après Pauling vient pour compléter ses idées pour créer l'approche de la liaison de valence VB (valence bond). La formule d'Heitler-London (noté HL) montre une vue rapprochée de modèle de Lewis où les molécules sont des ensembles d'atomes liés entre eux par des électrons dans des liaisons localisées. Dans cette approche les molécules sont composées par des électrons de valence impliqués dans les liaisons et des cœurs atomiques, qui comprennent les noyaux et les électrons de cœur. Heitler et London faisaient un traitement, la fonction d'onde de l'état fondamental dépend à un produit des fonctions où les électrons localisent près de leurs noyaux.

Pour expliquer cette théorie, on considère une molécule dihydrogène, formée de deux atomes A et B de et deux électrons 1 et 2. Chacune de ces atomes à son orbitale atomique, l'orbitale  $\varphi_a$  de l'atome A et  $\varphi_b$  pour l'atome B. posant que ces fonctions sont des solutions de l'équation de Schrödinger de l'atome d'hydrogène isolé. Il nous faut préciser les notations choisis pour des différentes fonctions d'ondes. La lettre  $\varphi$  indique une orbitale atomique et la lettre  $\phi$  indique une orbitales moléculaire. Ces deux fonctions n'appartiennent pas la partie de spin. Alors que les majuscules  $\Phi$  et  $\Psi$  identifient des fonctions d'onde polyélectroniques (avec ou sans spin), respectivement.

Pour la création de la fonction d'onde, Heitler- London n'ont pas utilisés les orbitales moléculaires mais ils ont utilisé un produit de fonctions atomiques :

$f_1 = \varphi_a(r_1) \varphi_b(r_2)$  : un produit présente l'équivalent d'une structure covalente. De même façon pour le produit  $f_2 = \varphi_a(r_2) \varphi_b(r_1)$ , la combinaison linéaire de ces fonctions est la fonction d'onde initiale :

$$\Phi = c_1 f_1 + c_2 f_2 \quad (51)$$

Dans le cas de ce système homonucléaire la solution de l'équation scalaire donne deux énergies :

$$E_1 = \frac{H_{11}+H_{12}}{1+S_{12}} \quad \Phi_1^{HL} = \frac{f_1+f_2}{\sqrt{2(1+S_{12})}} \quad (52)$$

## CHAPITRE II : Magnétisme moléculaire. Concept général.

$$E_2 = \frac{H_{11}-H_{12}}{1-S_{12}} \quad \Phi_2^{HL} = \frac{f_1-f_2}{\sqrt{2(1-S_{12})}} \quad (53)$$

$f_1$  et  $f_2$ : des fonctions non orthogonales.

$S_{12}$ : recouvrement de ces fonctions.

$H_{ij}$  est une intégrale définie comme :  $\langle f_i | \hat{H} | f_j \rangle$ .

On a donc deux fonctions  $\Phi_1^{HL}$  et  $\Phi_2^{HL}$  qui dépendent des énergies de système scalaire.  $\Phi_1^{HL}$  est une fonction d'espace symétrique, mais il faut qu'elle se lie à une fonction de spin asymétrique pour qu'elle respecte le principe de Pauli et donc elle correspond à l'état singulet, alors que  $\Phi_2^{HL}$  correspond à un état triplet. Ainsi, dans les expressions des fonctions d'onde et sur la base atomique on écrit la partie d'espace de ces fonctions :

$$S_{12} = \langle f_1 | f_2 \rangle = \langle \varphi_a(r_1)\varphi_b(r_2) | \varphi_b(r_1)\varphi_a(r_2) \rangle = \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle^2 = S_{ab}^2 \quad (54)$$

$${}^1\Psi^{HL}(r_1, r_2) = \frac{\varphi_a(r_1)\varphi_b(r_2) + \varphi_b(r_1)\varphi_a(r_2)}{\sqrt{2(1+S_{ab}^2)}} \quad (55)$$

$${}^3\Psi^{HL}(r_1, r_2) = \frac{\varphi_a(r_1)\varphi_b(r_2) - \varphi_b(r_1)\varphi_a(r_2)}{\sqrt{2(1-S_{ab}^2)}} \quad (56)$$

De même façon, on peut écrire en base atomique la constante d'échange qui est la différence énergétique entre les deux fonctions d'onde :

$$H_{11} = H_{aa} + H_{bb} + J_{ab} \quad (57)$$

$$H_{12} = 2H_{ab}S_{ab} + K_{ab} \quad (58)$$

$$J^{HL} = {}^1E^{HL} - {}^3E^{HL} = \frac{2K_{ab} + 4H_{ab}S_{ab} - 4H_{aa}S_{ab}^2 - 2J_{ab}S_{ab}^2}{1-S_{ab}^4} \quad (59)$$

Rappelant que  $J_{ab}$  et  $K_{ab}$  sont les intégrales coulombienne et d'échange d'Hartree-Fock successivement. L'opérateur biélectronique accompagne des potentiels d'attraction entre le noyau et l'électron de l'atome voisine, comme le traitement d'Heitler-London qui considère des intégrales de cœur H monoatomiques :

$$H_{aa} = \left\langle \varphi_a \left| \frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1A}} \right| \varphi_a \right\rangle \quad (60)$$

$$H_{ab} = \left\langle \varphi_a \left| \frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1A}} \right| \varphi_b \right\rangle \quad (61)$$

$$J_{ab} = \left\langle \varphi_a \varphi_b \left| \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} \right| \varphi_a \varphi_b \right\rangle \quad (62)$$

$$J_{ab} = \left\langle \varphi_a \varphi_b \left| \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} \right| \varphi_b \varphi_a \right\rangle \quad (63)$$

On retrouve l'œuvre originale de Heisenberg, si l'on prend en compte l'état de l'atome d'hélium, dans lequel les deux centres A et B se fusionnent, et les deux orbitales deviennent des orbitales atomiques orthogonales. Dans ce cas le recouvrement  $S_{ab}$  s'annule et donc la constante d'échange égale le double de l'intégrale d'échange du traitement HL.

Maintenant on parle sur la transition qui conduit la liaison de valence pour la molécule de dihydrogène à l'approche développée par Kahn et Briat [1,10]. Elle basée sur l'approche des électrons actifs. Considérant comme un exemple l'acétate de cuivre, les orbitales d de l'atome de cuivre sont plus hautes énergétiquement que les orbitales doublement occupées des ligands. Ça veut dire, les électrons célibataires sont généralement localisés autour du métal sur une orbitale moléculaire proche de l'orbitale d de cuivre. Ces orbitales moléculaires localisées qui portent un électron célibataire, sont les orbitales magnétiques. Alors cette approximation considère donc les orbitales de cœur, aussi que les orbitales des ligands, communes aux états de spin. On compte seulement les électrons célibataires dans le phénomène d'échange et en négligeant l'effet des électrons appariés dans le magnétisme des composés. Donc c'est le même cas de la molécule de dihydrogène Car l'interaction des deux cations  $\text{Cu}^{\text{II}}$  se descend à un système de deux électrons chacun dans un orbitale.

Pour décrire l'interaction magnétique des cations métalliques, le modèle de Kahn-Briat se basé sur les fonctions de Heitler-London. Ils ont justifié son choix par le recouvrement faible présentant cette interaction, car les fonctions HL sont meilleures qualitativement que les fonctions d'onde initiales de l'approche des Orbitales moléculaires comme on a vue précédemment. Si un recouvrement faible  $S_{ab}$  considéré entre les orbitales magnétiques, cela conduit à une simplification dans l'expression de la constante d'échange :

$$J^{KB} \simeq 2K_{ab} - 4H_{aa}S_{ab}^2 + 4H_{ab}S_{ab} - 2J_{ab}S_{ab}^2 \quad (64)$$

Les intégrales  $J_{ab}$  et  $K_{ab}$  sont positives et  $H_{aa}$  est négative, alors qu' $H_{ab}$  est de signe opposé à  $S_{ab}$  [27]. Ce qui explique que les deux premiers termes correspondent à une contribution ferromagnétique alors que les deux derniers à une antiferromagnétique :

$$J_F^{KB} \approx 2K_{ab} - 4H_{aa}S_{ab}^2 \quad (65)$$

$$J_{AF}^{KB} \approx 4H_{ab}S_{ab} - 2J_{ab}S_{ab}^2 \quad (66)$$

Parlant des orbitales magnétiques  $\varphi_a$  et  $\varphi_b$ , que ce qu'elles présentent dans un système inorganique ?

Il est clair que ces orbitales sont très proche des orbitales de valence des métaux (les orbitales d pour les métaux de transitions et les orbitales f pour les métaux lourds comme les actinides et les lanthanides). Mais dans un mécanisme de super-échange, et sans la participation des orbitales du ligand, le recouvrement  $S_{ab}$  est absolument nul. Ces fonctions nommées les orbitales magnétiques naturelles de Kahn [10]. Ce type des orbitales sont définies comme des orbitales contenant un électron célibataire localisé sur le fragment métal-ligand (pont liant) sans interaction avec l'autre métal. Sauf que cette fragmentation en deux est injuste, et elle peut être construite en contractant l'orbitale moléculaire qui est occupée par l'électron célibataire, dans un fragment localisé autour de métal.

Cette définition précise l'utilisation des relations ci-dessus dans le cas où l'orbitale moléculaire calculée est localisé sur un seul métal, et c'est le défaut principal de l'exemple de Kahn-Briat. Cependant, le modèle Kahn-Briat se prouvé d'être un outil théorique très pratique. Ce modèle a créé une relation linéaire entre l'antiferromagnétique et le recouvrement des orbitales magnétiques naturelles. Et alors, lorsque le recouvrement par symétrie est fort au début, l'interaction sera antiferromagnétique forte [28]. Et si l'inverse, dans ce cas le recouvrement s'annule causant de la configuration électronique des deux cations, ce modèle prédit une interaction ferromagnétique équivalente à  $2K_{ab}$  [29,30].

Pour les chimistes, ce modèle démontré son efficacité, surtout pour les composés hétéronucléaires et aussi les composés qui contiennent le même pont liant mais avec la possibilité des différentes coordinations.

### III.3. Approche de la fonction d'onde de symétrie brisée (Broken Symmetry) :

L'étude des interactions d'échange dans le cas des complexes polymétalliques de couche ouverte par l'approche mono-déterminantale, est souvent confrontée à des incohérences. La venue des approches multi-configurationnelles (MC) a permis d'estimer les constantes d'échange avec un bon accord avec les mesures expérimentales. Cependant, ces méthodes MC ne peuvent pas traiter de gros systèmes et sont limités à des complexes de petites tailles.

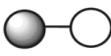
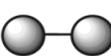
Il faut attendre les années 1980 pour que Noodleman proposa une alternative aux méthodes MC pour le traitement théorique de gros systèmes magnétiques [11,31,32]. Dans cette approche, la

## CHAPITRE II : Magnétisme moléculaire. Concept général.

partie de la fonction d'état bas spin intégrée est calculée avec une solution appelée la symétrie Brisée ou « broken symmetry » (BS). En effet, le modèle de Noodleman, considère le recouvrement des orbitales magnétique est nul au départ [32].

Le terme de symétrie Brisée ne convient que dans le cas de complexes binucléaires symétriques, où les configurations non restreintes de  $M_s = 0$  brisent la symétrie du complexe avec une fonction de spin atomique est différente comme illustrée dans le tableau 3 sur l'exemple de la molécule  $H_2$ . L'énergie de l'état de symétrie Brisée sera une combinaison linéaire des énergies de plusieurs états multiplets et qui permet de calculer la constante d'échange du complexe.

**Tableau 3**

Haut Spin			Bas Spin ou symétrie Brisée		
		$ \phi_{1\alpha} \phi_{2\alpha} $		$ \phi_a\alpha \phi_b\beta $	$ \phi_a\beta \phi_b\alpha $
$\phi_2$			$\phi_b$		
$\phi_1$			$\phi_a$		

Pour bien illustrer ce phénomène de symétrie Brisée, la configuration de couche ouverte de  $H_2$  peut être définie par un seul déterminant qui est l'état de haut spin (HS) triplet (tableau 3). Selon l'approche des orbitales moléculaire représentée ci-dessus, les deux configurations monodéterminantales  $|\phi_a\alpha \phi_b\beta|$  et  $|\phi_a\beta \phi_b\alpha|$  à couche ouverte et sont équivalentes à l'état  $M_s = 0$ , ne représentent pas le moment cinétique de spin et donc, ne seront jamais des fonctions propres de l'opérateur  $\hat{S}^2$ .

### Le modèle d'Ernest Ising

Dans le cas du théorème de Noodleman, les deux état fonctions BS  $|\phi_a\alpha \phi_b\beta|$  et  $|\phi_a\beta \phi_b\alpha|$ , ne sont pas des solutions du modèle du modèle de Heisenberg, Dirac et Van Vleck, mais sont des solutions du modèle d'Ernest Ising [33]. En effet, le modèle d'Ising est une alternative à celui d'Heisenberg, car on limite l'opérateur sur une seule direction au lieu de le considérer dans ses trois directions, cela signifie qu'on se limite dans le cas d'interaction anisotrope des spins [34]. L'hamiltonien effectif devient alors :

$$\hat{H}^{HDVV} = -\sum_{i>j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (67)$$

## CHAPITRE II : Magnétisme moléculaire. Concept général.

$$\hat{H}^{HDVV} = -\sum_{i>j} J_{ij} \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z \quad (68)$$

Ces fonctions de bas spin sont des fonctions propres de  $\hat{S}_z$  avec  $M_s = 0$  (la notation précédente  $\hat{S}^z$  est à cause des indices  $i$  et  $j$ ) mais connaissent un spin moyen entre 0 et 1. Parce que, pour trouver les fonctions à couche ouverte des états singulet et triplet, on a besoin d'écrire la combinaison linéaire des deux fonctions de symétrie brisée. C'est-à-dire qu'on peut aussi exprimer le déterminant de symétrie brisée par une combinaison linéaire des fonctions d'onde des états singulet et triplet :

$${}^1\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\phi_a\alpha \ \phi_b\beta\rangle - |\phi_a\beta \ \phi_b\alpha\rangle] \quad (69)$$

$${}^3\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\phi_a\alpha \ \phi_b\beta\rangle + |\phi_a\beta \ \phi_b\alpha\rangle] \quad (70)$$

$$\Psi^{BS} = |\phi_a\alpha \ \phi_b\beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [{}^1\Psi + {}^3\Psi] \quad (71)$$

En général, la fonction de symétrie brisée BS, peut être séparée en une combinaison linéaire de fonctions d'onde aux multiplicités définies, et l'énergie de cette fonction dans le cas de complexe dihydrogène équivalente à une combinaison linéaire des énergies des états singulet et triplet :

$$\Psi^{BS} = \sum_s c_s {}^s\Psi \quad (72)$$

$$E^{BS} = \langle \Psi^{BS} | \hat{H} | \Psi^{BS} \rangle = \sum_s c_s \langle {}^s\Psi | \hat{H} | {}^s\Psi \rangle \quad (73)$$

$$E^{BS} = \frac{1}{2} ({}^1E + {}^3E) \quad (74)$$

Cette énergie de la symétrie brisée, se peut utiliser pour calculer les constantes d'échanges, car la règle d'intervalles de Landé relie la constante d'échange et les états de multiplicité de spin définies, on est juste besoin d'intégrer la combinaison linéaire dans la règle de Landé :

$${}^1E - {}^3E = 2(E^{BS} - {}^3E) = J \quad (75)$$

L'énergie de l'état triplet est exactement la même énergie calculée de l'état haut spin, parce que la fonction d'onde associée et s'exprime par une solution monodéterminante. Donc l'approche de Noodleman concernant que les énergies de bas spin.

Mais comme on avait formulé au départ, qu'on est placé dans le cas de recouvrement nul pour écrire l'équation ci-dessus, où  $S_{ab}$  le recouvrement des fonctions d'onde de symétrie brisée entre eux mais ce cas est extrême, et on a remarqué déjà que le recouvrement nul entre les orbitales magnétiques signifie une interaction ferromagnétique.

## CHAPITRE II : Magnétisme moléculaire. Concept général.

Généralement, dans le cadre des interactions magnétiques le recouvrement ne sera pas nul mais sûrement dans certains cas il sera faible, et ça a besoin juste l'utilisation de la formule d'Hitler-London.

Noodleman avait conçu aussi sa formule dans le cas général et non orthogonale pour lier la fonction d'onde de la symétrie brisée aux fonctions des états singulet et triplet [32].

Le recouvrement  $S_{ab}$  de ces orbitales entre eux est démontré dans les équations suivantes et donc la constante d'échange sera :

$$J = \frac{2(E^{BS} - {}^3E)}{1+S_{ab}^2} \quad (76)$$

On trouve une formule résultante de l'approche des orbitales Moléculaire dans le cas limite de recouvrement nul. Cette expression présente aussi le cas limite des orbitales magnétiques où sont fortement délocalisée qui correspond à  $S_{ab} = 1$ , alors la fonction de la symétrie brisée rapproche à la fonction d'état singulet puis le dénominateur le coefficient de 2.

Mais les premiers résultats donnent des constantes d'échange antiferromagnétique presque double que les valeurs expérimentales. Pour les énergies des fonctions de symétrie brisée qui trouvent par le calcul DFT, En 1999 les résultats précédentes conduit à proposer une formule différente pour les complexes dinucléaires  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , cette formule remplaçant celle de Noodleman [35] :

$$J = E^{BS} - {}^3E \quad (77)$$

Ces détails sont importants et ont conduit certaines discussions [36-38]. Cette approche indique que l'énergie de la symétrie brisée qui est proche de l'énergie de l'état singulet et qui retrouver par un calcul DFT.

Il y a pas mal d'éditeurs qui ont étudiés la cause de ce phénomène, comme Predew qui en fait trouver que la fonction de la symétrie brisée exprime bien la densité électronique de l'état singulet et son énergie malgré que la distribution de spin soit virtuelle [39,40]. Les travaux de POLO et al montrent que la fonction de symétrie brisée a une partie de la corrélation statique, donc l'énergie obtenue avec un déterminant unique donne un résultat proche de l'état singulet polydéterminantale. Ce type de corrélation revient de l'erreur d'auto-interaction [36,41,42].

L'expression ci-dessus est facile à étendre à des systèmes qui contiennent plus d'un électron célibataire sur chaque centre métallique :

$$(2S_i S_j + S_{i<j})J = E^{BS} - E^{HS} \quad (78)$$

## CHAPITRE II : Magnétisme moléculaire. Concept général.

$S_i$  et  $S_j$  sont des spins sur chaque centre.

Pour corriger cette erreur d'auto-interaction, il faut qu'on utilise soit la méthode DFT qui conduit la correction de cette erreur par un traitement par la méthode de Perdew-Zünger [43]. Ou bien la méthode de Hartree-Fock qui ne contient pas ce type d'erreur. En utilisant l'expression de Noodleman après projection [36] :

$$(2S_i S_j)J = E^{BS} - E^{HS} \quad (79)$$

Par la présence d'un seul électron célibataire dans chaque centre métallique, on remarque de la différence entre ces deux dernières équations est très importante, et on peut trouver un facteur de 2 en eux. Du coup pour un système de plusieurs électrons célibataires, cette différence sera faible par rapport à celle d'un électron.

L'approche de la fonction de symétrie brisée et attribuée à Noodleman. Mais sans oublier de déclarer qu'au Japon, deux autres auteurs sont parvenus à développer une théorie équivalente après leurs études basées sur la fonction d'Hartree-Fock non restreintes. Ces deux sont Fukutome et Yamaguchi [44,45].

Pour conclure, il est impératif de parler de la contamination de spin, et Tant que les fonctions d'onde non restreintes de symétries brisée à couche ouverte. Equivalente au mélange de plusieurs états de spin. La valeur moyenne de  $\hat{S}^2$  calculée peut présenter ce mélange, un exemple qui peut expliquer cette partie, pour le composé dihydrogène la valeur de  $\hat{S}^2$  sera entre 0 et 2. Dans ce cas Noodleman propose ces équations qui contiennent des différents mélanges avec le recouvrement entre les orbitales magnétique, alors le modèle proposé par Yamaguchi est une correction de l'effet de contamination par une explication des valeurs moyennes de  $\hat{S}^2$  calculées :

$$J = \frac{(E^{BS} - E^{HS})}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}} \quad (80)$$

Cette équation est adaptée aux différentes fonctions de symétrie brisée avec la possibilité d'être facilement calculée. C'est pour ça qu'elle peut être utilisée pour étudier beaucoup des complexes bi-nucléaires [44,46-48]. Tant que cette équation est basée sur le spin total de composé, il est difficile de l'étendre pour l'étude de complexes polynucléaires, alors que la base les deux équations 78,79 est sur des interactions entre des paires de spin donc il est plus convenant pour l'étude de tels systèmes polynucléaires.

### IV. Méthodes et techniques de calculs :

L'Hamiltonien phénoménologique de Heisenberg, Dirac et Van Vleck (HDvV) décrit l'interaction magnétique entre deux spins atomiques et donné par [49,50]:

$$\hat{H} = -2J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad (81)$$

$\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$  : opérateurs de moment du spin.

- Les signes de la constante de couplage  $J$  peuvent se traduire le comportement de l'interaction magnétique, et l'alignement des spins :
- Le signe positif de  $J$  donne un comportement ferromagnétique et les spins alignent parallèle  $\uparrow\uparrow$ .
- Le signe négatif de  $J$  donne un comportement antiferromagnétique et les spins alignent antiparallèle  $\uparrow\downarrow$ .
- Notant que la valeur de  $J$  est souvent faible, et qui peut se résulter par le calcul de la différence d'état HS et BS ( $10 \text{ cm}^{-1}$ ) [51,52].

En utilisant des calculs plus avancés comme les calculs multi-configurationnels ou multi-déterminants de type post-Hartree-Fock pour préciser l'évaluation de la constante  $J$  [51,53,54] Même les calculs ab-initio pour les petits systèmes, nécessitent des moyens de calculs importants et sont très coûteux. Pour des systèmes aussi grands que nos complexes, nous devons souvent réduire ou utiliser des modèles moléculaires simplifiés [53]. L'utilisation de l'approche de la symétrie brisée BS qui étaient déjà proposée par Noodleman et al dans les calculs DFT peut se prendre comme une alternative. Au cours des deux dernières décennies, l'approche DFT/BS se démontre qu'il est l'un des outils les plus efficaces pour étudier les propriétés magnétiques de la transition ou des complexes métalliques mixtes d/5f [55-70].

L'utilisation de l'approche DFT/BS parallèlement avec la fonctionnelle hybride B3LYP, se démontre le bon accord entre les résultats théoriques et celles de l'expérimentales dans plusieurs cas [71,72]. Dans certains cas, l'amélioration significative de l'appréciation de la constante  $J$ , peut se traduire par la variante de la fonctionnelle DFT/B3LYP/BS, incluant un pourcentage entre 33 et 50% de l'échange Hartree-Fock comparé au 20% de la B3LYP [52].

Les résultats effectués dans ce chapitre ont été fait par le code AMS 2021.104 (Amsterdam Modeling Suite) [73], les corrections relativistes ont été introduites par l'hamiltonien scalaire en

## CHAPITRE II : Magnétisme moléculaire. Concept général.

utilisant l'approximation ZORA (Zero Order of Regular Approximation) qui s'inclut dans AMS et qui prend en compte les composantes scalaires des effets relativistes, C'est le contraste de la masse avec la vitesse et le terme de Darwin [74].

En négligeant les corrections de couplage spin-orbite, parce qu'il n'y a pas aucun changement de l'état d'oxydation des ions U(IV) dans le passage des états HS et BS, dans nos calculs on a été utilisé la fonctionnelle GGA Becke-Perdew (BP86) [75,76] pour les études structurales et celle de type hybride B3LYP et PBE0 [71,72] pour étudier les propriétés énergétiques et les comportements magnétique, pour tous les complexes, en utilisant les orbitales de valence triplet de type Slater (STO) supportés par un ensemble de fonctions de polarisation, selon la base ZORA/TPZ qui se inclue dans AMS.

Les calculs B3LYP ont été effectués en considérant tous les électrons (all electrons). Dans les calculs ZORA/BP86, on applique l'approximation du cœur gelé (frozen core) pour tous les atomes où la densité du noyau est obtenue à partir des calculs de Dirac-Slater à quatre composants. Les électrons 1s pour le Carbone et l'azote ont été gelés C[1s] et N[1s], pour l'Uranium c'est U[5d] avec les 14 électrons de valence 5f/6s/6p/6d/7s/7p.

Les travaux précédents de notre équipe [77-81], ont été prouvés que la méthode de calcul DFT/ZORA/BP86/TPZ, se donne les géométries moléculaires et les propriétés d'état fondamental des complexes d'éléments f.

**V. Référence :**

- [1] Kahn O, (1993) *Molecular magnetism*, VCH Publishers: New York.
- [2] Cleuziou JP, Wernsdorfer W, Bouchiat V, Ondarçuhu T, Monthieux M (2006) *Nat Nanotechnol*, 53-9.
- [3] Roch N, Florens S, Bouchiat V, Wernsdorfer W, Balestro F (2006) *Nature*, 453, 633–637.
- [4] Solomon E, Lowery M (1993) *Science*, 259, 1575–1581.
- [5] Kahn O, Launay JP (1988) *Chemtronics*, 3, 140–151.
- [6] Gutlich P, Hauser A (1900) *Coord. Chem. Rev*, 97, 1–22
- [7] Kahn O, Martinez CJ (1998) *Science*, 279, 44–48.
- [8] Wernsdorfer W (2001) *Adv. Chem. Phys*, 118, 99–190.
- [9] Hay PJ, Thibeault JC, Hoffmann R (1975) *J. Am. Chem. Soc*, 97, 4884–4899.
- [10] Kahn O, Briat B (1976) *J. Chem. Soc. Trans*, 72, 268–281.
- [11] Noodleman L (1981) *J. Chem. Phys*, 74, 5737–5743.
- [12] De Loth P, Cassoux P, Daudey JP, Malrieu JP (1981) *J. Am. Chem. Soc*, 103, 4007–4016.
- [13] Tuzek F, Solomon EI (1993) *Inorg. Chem*, 32, 2850–2862.
- [14] Heisenberg WZ (1928) *Phys*, 49, 619–636.
- [15] Dirac PAM (1947) *the principles of quantum mechanics*; Clarendon Press: Oxford.
- [16] Van Vleck JH (1932) *the Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*; Oxford University Press: Oxford.
- [17] Herpin A (1971) *Le champ moléculaire*, *Journal de Physique Colloques*, 2.
- [18] Weiss P (1907) *L’hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique*, *Journal de physique théorique et appliquée*.
- [19] Herpin A (1971) *Le champ moléculaire*, *Journal de Physique Colloques*, 6.
- [20] Simon SH (2012) *Lecture notes for Solid State Physics*.
- [21] Herpin A (1971) *Le champ moléculaire*, *Journal de Physique Colloques*, 7.
- [22] Kittel C (2005) *Introduction to Solid State Physics - 8th Edition*, John Wiley & Sons, 680.
- [23] Héritier M (2013) *Physique de la matière condensée : Des atomes froids aux supraconducteurs à haute température critique*, 640.
- [24] Anderson PW (1950) *Phys. Rev*, 79, 350–356.
- [25] Anderson PW (1959) *Phys. Rev*, 115, 2.
- [26] Heitler W, London F (1927) *Z. Phys*, 44, 455.
- [27] Rivail, JL (1999) in *Éléments de chimie quantique*, EDP Sciences, CNRS Éditions, 107.
- [28] Cano J, Alemany P, Alvarez S, Verdaguer M, Ruiz E (1998) *Chem. Eur. J*, 4, 476.

## CHAPITRE II : Magnétisme moléculaire. Concept général.

- [29] Kahn O, Galy J, Journaux Y, Jaud J, Morgenstern-badarau I (1982) *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 2165.
- [30] Cano J, Rodriguez-Forteza A, Alemany P, Alvarez S, Ruiz E (2000) *Chem. Eur. J.*, 327.
- [31] Noodleman L, Davidson ER (1986) *Chem. Phys.*, 109, 131.
- [32] Noodleman L, Case DA (1992) *Adv. Inorg. Chem.*, 38, 423.
- [33] Ising E (1925) Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus, *Z. Physik*, 31, 253–258.
- [34] Blundell S (2001) *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, Oxford.
- [35] Ruiz E, Cano J, Alvarez S, Alemany P (1999) *J. Comput. Chem.*, 20, 1391.
- [36] Ruiz E, Alvarez S, Cano J, Polo V (2005) *J. Chem. Phys.*, 123, 164110.
- [37] Adamo C, Barone V, Bencini A, Broer R, Filatov M, Harrison NM, Illas F, Malrieu JP, Moreira IDR (2006) *J. Chem. Phys.*, 124.
- [38] Ruiz E, Cano J, Alvarez S, Polo V (2006) *J. Chem. Phys.*, 124, 107102.
- [39] Perdew JP, Ernzerhof M, Burke K, Savin A (1997) *Int. J. Quantum Chem.* 61, 197.
- [40] Perdew JP, Savin A, Burke K (1995) *Phys. Rev. A*, 51, 4531.
- [41] Polo V, Kraka E, Cremer D (2002) *Mol. Phys.*, 100, 1771.
- [42] Polo V, Grafenstein J, Kraka E, Cremer D (2003) *Theor. Chem. Acc.*, 109, 22.
- [43] Perdew JP, Zunger A (1981) *Phys. Rev. B*, 23, 5048.
- [44] Yamaguchi K (1975) *Chem. Phys. Lett.*, 33, 330.
- [45] Fukutome H (1981) *Int. J. Quantum Chem.*, 20, 955.
- [46] Yamaguchi K, Tsunekawa T, Toyoda Y, Fueno T (1988) *Chem. Phys. Lett.*, 143, 371.
- [47] Yamanaka S, Kawakami T, Nagao H, Yamaguchi K (1994) *Chem. Phys. Lett.*, 231, 25.
- [48] Soda T, Kitagawa Y, Onishi T, Takano Y, Shigeta Y, Nagao H, Yoshioka Y, Yamaguchi K (2000) *Chem. Phys. Lett.*, 319, 223.
- [49] Caballol R, Castell O, Illas F, Moreira IP, Malrieu JP (1997) *J Phys Chem A*, 101, 7860.
- [50] Figgis BN, Hitchman MA, *Ligand Field Theory and its Applications*, Wiley, 2000.
- [51] Ciofini I, Daul CA (2003) *Coord Chem Rev.*, 187, 238-239.
- [52] Bencini A (2008) *Inorg Chim Acta*, 361, 3820.
- [53] Fouqueau A, Casida ME, Daku LML, Hauser A, Neese F (2005) *J Chem Phys.*, 122, 44110.
- [54] Neese F (2009) *Coord Chem Rev.*, 253, 526.
- [55] Rohmer MM, Strich A, Bénard M, Malrieu JP (2001) *J Am Chem Soc.*, 123, 9126.
- [56] Kiehl P, Rohmer MM, Bénard M (2004) *Inorg Chem.*, 43, 3151.

## CHAPITRE II : Magnétisme moléculaire. Concept général.

- [57] Lopez X, Huang MY, Huang GC, Peng SM, Li FY, Bénard M, Rohmer MM (2006) *Inorg Chem*, 45, 9075.
- [58] Huang GC, Bénard M, Rohmer MM, Li LAn, Chiu MJ, Yeh CY, Lee GH, Peng SM (2008) *Eur J Inorg Chem*, 1767.
- [59] Labéguerie P, Rohmer MM, Bénard M (2009) *J Chin Chem Soc*, 56, 22.
- [60] Ismayilov RH, Wang WZ, Lee GH, Yeh CY, Hua SA, Song Y, Rohmer MM, Bénard M, Peng SM (2011) *Angew Chem Int*, 50, 2045.
- [61] Adamo C, Barone V, Bencini A, Totti F, Ciofini I (1999) *Inorg Chem*, 38, 1996.
- [62] Adamo C, Barone V, Bencini A, Broer R, Filatov M, Harrison NM, Illas F, Malrieu JP, Moreira IDPR (2006) *J Chem Phys*, 124, 107101.
- [63] Atanasov M, Comba P, Daul CA (2006) *J Phys Chem A*, 110, 13332.
- [64] Atanasov M, Comba P, Daul CA (2008) *Inorg Chem*, 47, 2449.
- [65] Atanasova M, Comba P, Hausberg S, Martin B (2009) *Coord Chem Rev*, 253, 2306.
- [66] Comba P, Hausberg S, Martin B (2009) *J Phys Chem A*, 113, 6751.
- [67] Mitani M, Mori H, Takano Y, Yamaki D, Yoshioka Y, Yamaguchi K (2000) *J Chem Phys*, 113, 4035.
- [68] Takano Y, Kitagawa Y, Onishi T, Yoshioka Y, Yamaguchi K, Koga N, Iwamura H (2002) *J Am Chem Soc*, 124, 450.
- [69] Onishi T, Yamaki D, Yamaguchi K, Takano Y (2003) *J Chem Phys*, 118, 9747.
- [70] Shoji M, Koizumi K, Kitagawa Y, Kawakami T, Yamanaka S, Okumura M, Yamaguchi K (2006) *Chem Phys Lett*, 432, 343.
- [71] Becke AD (1993) *J Chem Phys*, 98, 5648.
- [72] Lee C, Yang W, Parr RG (1998) *Phys Rev B*, 37, 785.
- [73] AMS2021.104, SCM; Theoretical Chemistry, Vrije University: Amsterdam, The Netherlands. <http://www.scm.com>
- [74] Pyykkö P, *Relativistic Effects in Structural Chemistry* (1988) *Chem Rev*, 88, 563-594.
- [75] Becke AD (1988) *Phys Rev A*, 38, 3098.
- [76] Perdew JP (1986) *Phys Rev B*, 34, 7406.
- [77] Belkhiri L, Lissillour R, Boucekkine A (2005) *J Mol Struct THEOCHEM*, 757, 155.
- [78] El Kechai A, Meskaldji S, Boucekkine A, Belkhiri L, Bouchet D, Amarouche M, Clappe C, Hauchard D, Ephritikhine M (2010) *J Mol Struct THEOCHEM*, 954, 115.

## CHAPITRE II : Magnétisme moléculaire. Concept général.

- [79] Meskaldji S, Belkhiri L, Arliguie T, Fourmigué M, Ephritikhine M, Boucekkine A (2010) *Inorg Chem*, 49, 3192.
- [80] El Kechai A, Boucekkine A, Belkhiri L, Hauchard D, Clappe C, Ephritikhine M (2010) *C R Chimie*, 13, 860.
- [81] Teyar B, Boucenina S, Belkhiri L, Le Guennic B, Boucekkine A, Mazzanti M (2019) *Inorg Chem*, 58, 10097-10110.

---

## **CHAPITRE III :**

**Etude DFT relativiste du couplage magnétique des complexes diuranium U(IV)-U(IV) ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid**

---

## CHAPITRE III : Etude DFT relativiste du couplage magnétique des complexes diuranium

### U(IV)-U(IV) ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid.

#### I. Introduction :

La découverte du complexe magnétique mono-moléculaire du cœur  $\text{Cu}_2\text{Gd}$  en son étude en 1985 [1], cette nouvelle classe de de la chimie spécialement la classe des métaux de transition et les complexes contenant les métaux de deux classe actinides et lanthanides, continue d'attirer beaucoup l'attention des expérimentateurs et des théoriciens [2-11]. Les complexes qui ont un nombre fini de spin aux centres métalliques (exemple les ions paramagnétiques) reliant par un ligand pontant proposent des occasions idéales pour étudier les notions de base du magnétisme, comme les interactions de super-échange qui avaient déjà expiré par Kahn [12]. Constituant des complexes modèles pour le développement des aimants mono-moléculaires SMM (Single Molecule Magnet) et les matériels multifonctionnels [4-6].

D'un côté théorique, les calculs de constante de couplage d'échange  $J$  peuvent réaliser la quantification du couplage magnétique [9,13,14]. Dans le cadre de la DFT, généralement la constante  $J$  se retrouve par les calculs d'énergie des états HS et BS, cette méthode présentée pour la première fois par Noodleman et al [15-17], qui a été utilisée en combinaison avec la fonctionnelle hybride B3LYP avec succès, dans le cas des radicaux moléculaires et les complexes polynucléaires de transition d et mixtes 4f-d [7-11,18-21].

Dans les cas des complexes des actinides, il nous faut noter que l'intérêt pour certains systèmes bis- et trimétalliques qui peuvent présenter des propriétés magnétiques [22-25]. En effet, les études récentes ont été montré que ces systèmes peuvent être utilisés dans la production des SMM [23]. De plus, tels complexes présentent un intérêt fondamental grâce à la participation des électrons 5f des actinides dans les interactions du couplage et d'échange magnétique, qui sont meilleurs que les orbitales 4f des lanthanides [22,23]. Rinehart et al [25] ont été souligné un grand nombre d'exemple de ce type des complexes d'actinides, qui ont été montrés une empreinte très claire sur le couplage d'échange magnétique, mais ses études théoriques ont reporté parce qu'elles présentent toujours un défi pour les méthodes de la chimie quantique.

L'utilisation de ligand pontant de manière covalente a été une stratégie réussie pour améliorer les interactions entre les ions métalliques actinides. En fait, le couplage magnétique est accordé à des interactions d'échange indirectes entre les spins des centres métalliques reliés par des ponts ligands fonctionnalisées [23-26,40,41]. Ainsi, pour faciliter les interactions importantes électroniques et magnétique métal-métal, il nous faut utiliser un séparateur aromatique portant les deux centres métalliques fonctionnalisés et combinés à l'extension radiale des orbitales 5f. Et

### CHAPITRE III : Etude DFT relativiste du couplage magnétique des complexes diuranium

#### U(IV)-U(IV) ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid.

comme un exemple connu, la liaison pontant imido (imido = ligand phénylènediimido) a été la première utilisation dans le complexe diuranium U(V) para-imido [(MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>U]<sub>2</sub>(1,4-N<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) qui donne un couplage antiferromagnétique 5f<sup>1</sup>-5f<sup>1</sup> et qui a été synthétisé par Rosen et al [26].

Après, des nombreux systèmes binucléaires contiennent l'uranium U(III), U(IV) et U(V) ont été étudiés et synthétisés et leurs propriétés magnétiques sortent en lumière par des mesures expérimentales de susceptibilité [27-52]. Ces systèmes comprennent les complexes d'amide binucléaire [U(η<sup>8</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)]<sub>2</sub>[μ-η<sup>4</sup>:η<sup>4</sup>-HN(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH] [42], les ponts arénés des complexes diuranium U(III) comme [(Mes(<sup>t</sup>Bu)N)<sub>2</sub>U]<sub>2</sub>(μ-η<sup>6</sup>:η<sup>6</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) et [(Cp\*)<sub>2</sub>U]<sub>2</sub>(μ-η<sup>6</sup>:η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) [48], cyclooctatétraène (μ-η<sup>8</sup>:η<sup>8</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)U<sub>2</sub>[NC(<sup>t</sup>Bu)MesN]<sub>6</sub> (Mes = 2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>) [47], les complexes actinides trimétalliques contiennent l'uranium U(III) et U(IV) présentant une valence mixte [Cp\*<sub>2</sub>An{N=C(Bz)(tpy-An'Cp\*<sub>2</sub>)}<sub>2</sub>] (An=U<sup>IV</sup>, An'=U<sup>III</sup>) [51], et les complexes de diuranium(IV) pontés par le pyrazolate [U(Me<sub>2</sub>Pz)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (Me<sub>2</sub>Pz= 3,5-diméthylpyrazolate), sont également susceptibles de présenter des propriétés magnétiques intéressantes [34].

Des études récentes sur des synthèses des systèmes contenant des actinides paramagnétiques, indiquent que les ligands du kétimide (1,4-phénylèneiketimide) peuvent conduire à des comportements magnétiques divers et intéressants [37-40]. Par conséquent, le simple complexe binucléaire An<sup>IV</sup>-An<sup>IV</sup> (U, Th) bis(kétimide) [(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et)<sub>2</sub>(Cl)An]<sub>2</sub>(μ-{N=CMe-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-MeC=N}) a été synthétisé [38], dans le cas de l'uranium, une communication électronique métal-métal peut se produire entre les deux centres métalliques 5f<sup>2</sup>-5f<sup>2</sup> à travers le ligand pontant de type aromatique.

Dans ce travail nous nous intéressons à l'étude DFT théorique des deux systèmes moléculaires bimétalliques, le modèle ethynediyl-bispyrazine diuranium [Cp<sub>3</sub>U]<sub>2</sub>(ethyne-1,2-diyl)bis(pyrazi-4-ide) de type U(IV)-U(IV) avec une configuration 5f<sup>2</sup>-5f<sup>2</sup>, et le complexe imino-amido quinoid diuranium de type U(IV)-U(IV) qui est synthétisé par Hohloch et al [53], avec une configuration 5f<sup>2</sup>-5f<sup>2</sup>, dont le comportement antiferromagnétique dans les résultats de la synthèse. Il faut noter que pour ces deux complexes, aucune étude théorique systématique n'a été réalisée jusqu'à ce jour.

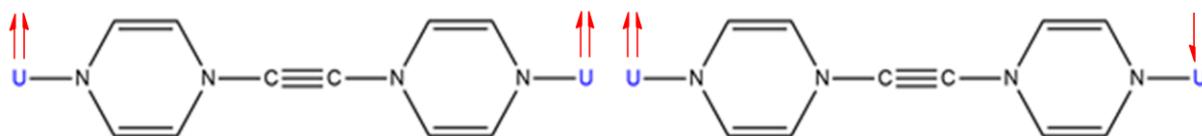
Pour ces deux cas, nous avons utilisés des calculs DFT pour comprendre et rationaliser l'origine du comportement magnétique pour chaque complexe, et analyser le rôle du ligand pontant et les orbitales 5f d'uranium pour chaque complexe, nous allons baser sur la méthode ZORA/B3LYP/BS et ZORA/PBE0/BS dans la démarche de nos travaux.

## CHAPITRE III : Etude DFT relativiste du couplage magnétique des complexes diuranium

### U(IV)-U(IV) ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid.

#### II. Résultats et discussion :

Les géométries des deux complexes ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid de la symétrie Cs et NoSym successivement, Ont été optimisés par ZORA/BP86/TZP, la figure 1 montre le cas du complexe ethynediyl-bispyrazine les structures ferromagnétiques (spin  $\alpha/\alpha$ ) et antiferromagnétiques (spin  $\alpha/\beta$ ) :

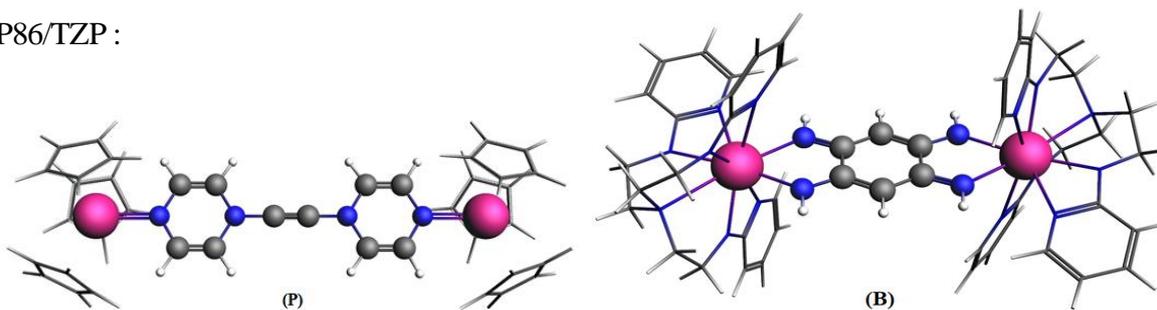


**Figure 1 :** couplage Ferro et antiferromagnétique

Le calcul (single point) peut nous aider à obtenir la valeur de l'énergie de l'état BS à partir de la géométrie optimisée en avant de l'état HS. La Broken symmetry BS est calculée à l'aide du mot-clé (spin flip) dans AMS [58], en utilisant aussi AMSview pour présenter les géométries moléculaires et les diagrammes d'orbitales moléculaires en 3D

#### II.1. Etude structurale et géométrique :

Dans ce qui suit en trouvant la figure 2 qui présente les structures moléculaires optimisées des deux complexes ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid au niveau DFT/ZORA/BP86/TZP :



**Figure 2 :** géométries optimisées (P) ethynediyl-bispyrazine, (B) imino-amido quinoid

Le tableau 1 montre les paramètres structuraux les plus importantes comme les longueurs des liaisons, distances interatomiques où ces deux sont en unité (Å) et les angles en (°), ces paramètres sont donnés par les calculs des optimisations géométriques au niveau de ZORA/BP86/TZP, une comparaison des paramètres avec les paramètres structuraux expérimentaux pour les deux complexes ethynediyl-bispyrazine (EDPZ) et imino-amido quinoid (IQA) : (M : métal, CL : Co-Ligand)

## CHAPITRE III : Etude DFT relativiste du couplage magnétique des complexes diuranium

### U(IV)-U(IV) ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid.

**Tableau 1** : distances (Å), angles (°) des complexes ethynediyl-bispyrazine (Cs) et imino-amido quinoid (NoSym) à l'état triplet HS et données RX disponibles.

Modèle	M-N	N-C	M-CP	C≡C	M-N-C	M-M
EDPZ	2.00	1.40	2.551	1.220	120.0	13.42
RX	2.02	1.36	2.38-2.94	-	119.5	13.60
Modèle	(M-N) <sub>pont</sub>	N-C <sub>pont</sub>	M-N <sub>CL</sub>	C=C	M-N-C	M-M
IQA	2.382	1.336	2.4 / 2.62	1.390	123.4	9.00
RX	2.497	1.312	2.35/2.58	1.363	121.07	8.90

Dans le tableau 1, on peut remarquer un bon accord entre les valeurs optimisées et celles des données RX [53,71,72] des structures expérimentales pour nos deux complexes. Les longueurs des liaisons U-N sont dans la gamme des données structurales RX, aussi que les coordinations linéaires U-N-C qui sont dans l'intervalle des données RX et qui associent les ponts dans les deux complexes U(IV), aussi ces caractéristiques sont capables à maximiser le contact magnétique et électronique entre les centres métalliques pour les deux complexes. On peut dire que nos résultats indiquent que les orbitales 5f d'U(IV) pour l'ethynediyl-bispyrazine et le imino-amido quinoid sont responsables de la géométrie désignée, et aussi prendre un rôle important dans les interactions magnétiques avec les contributions des liaisons simples et doubles du chaque pont dans ces deux complexes. Et on expliquera ce point dans la partie d'analyse des diagrammes électroniques des OM.

### II.2. Etude énergétique des états HS et BS :

Nous allons étudier la partie énergétique de nos deux complexes ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid, cette étude nous a amené à l'estimation de l'effet de la contamination de spin dans les deux états HS et BS. Dans les travaux précédents [59-65,70], cette contamination est plus importante dans l'état BS (la valeur exacte de  $\langle S^2 \rangle = 0$  pour les deux complexes) que dans l'état HS (la valeur exacte  $\langle S^2 \rangle = 4$  pour l'ethynediyl-bispyrazine et  $\langle S^2 \rangle = 4$  pour le imino-amido quinoid), on peut aussi remarquer que ces valeurs calculées sont plus élevées en B3LYP et PBE0 qu'en BP86.

Le tableau 2 présente les différents paramètres énergétiques des états HS et BS pour les deux complexes, ces paramètres sont calculés par les deux fonctionnelles B3LYP et PBE0 :

## CHAPITRE III : Etude DFT relativiste du couplage magnétique des complexes diuranium

### U(IV)-U(IV) ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid.

**Tableau 2** : paramètres d'énergies HS et BS et valeurs de  $\langle S^2 \rangle$  en B3LYP et PBE0

EDPZ							
Méthode	TBE <sub>HS</sub> (eV)	TBE <sub>BS</sub> (eV)	$\Delta E$ (eV)	$\Delta E$ (cm <sup>-1</sup> )	$\langle S^2 \rangle_{HS}$	$\langle S^2 \rangle_{BS}$	J (cm <sup>-1</sup> )
<b>B3LYP</b>	-614.0427	-614.0484	-0.0057	-45.970	6.28	2.29	-11.54
<b>PBE0</b>	-662.9476	-662.9504	-0.0028	-22.582	6.19	2.20	-5.66
IQA							
Méthode	TBE <sub>HS</sub> (eV)	TBE <sub>BS</sub> (eV)	$\Delta E$ (eV)	$\Delta E$ (cm <sup>-1</sup> )	$\langle S^2 \rangle_{HS}$	$\langle S^2 \rangle_{BS}$	J (cm <sup>-1</sup> )
<b>B3LYP</b>	-910.1314	-910.1393	-0.0079	-63.7135	6.02	2.02	-15,94
<b>PBE0</b>	-980.8568	980.8630	-0.0062	-50.003	6.02	2.02	-12.51

Après ces résultats dans le tableau précédent nous pouvons remarquer la présence d'un caractère antiferromagnétique dans le cas de ethynediyl-bispyrazine dans les deux fonctionnelles B3LYP et PBE0, cette dernière fonctionnelle nous a donné une valeur de J stable à celle de la B3LYP, et une énergie de l'état BS plus stable que l'énergie de l'état HS. De ce fait, dans le cas de complexe imino-amido quinoid le caractère est antiferromagnétique avec des valeurs de J calculées en B3LYP (-15.94 cm<sup>-1</sup>) et PBE0 (-12.51 cm<sup>-1</sup>), et qui sont dans l'intervalle de l'échelle magnétique de ce type des complexes bimétalliques avec un ligand pontant, et en même temps correspondent aux résultats expérimentaux [53].

Les méthodes ZORA/B3LYP et ZORA/PBE0 couplées avec l'approche Broken Symmetry BS donne exactement le caractère antiferromagnétique des deux complexes. La méthode ZORA/PBE0/BS donne un résultat stable que la méthode ZORA/B3LYP/BS mais avec une différence qui est dans l'échelle toujours.

### II.3. Etude de la densité de spin :

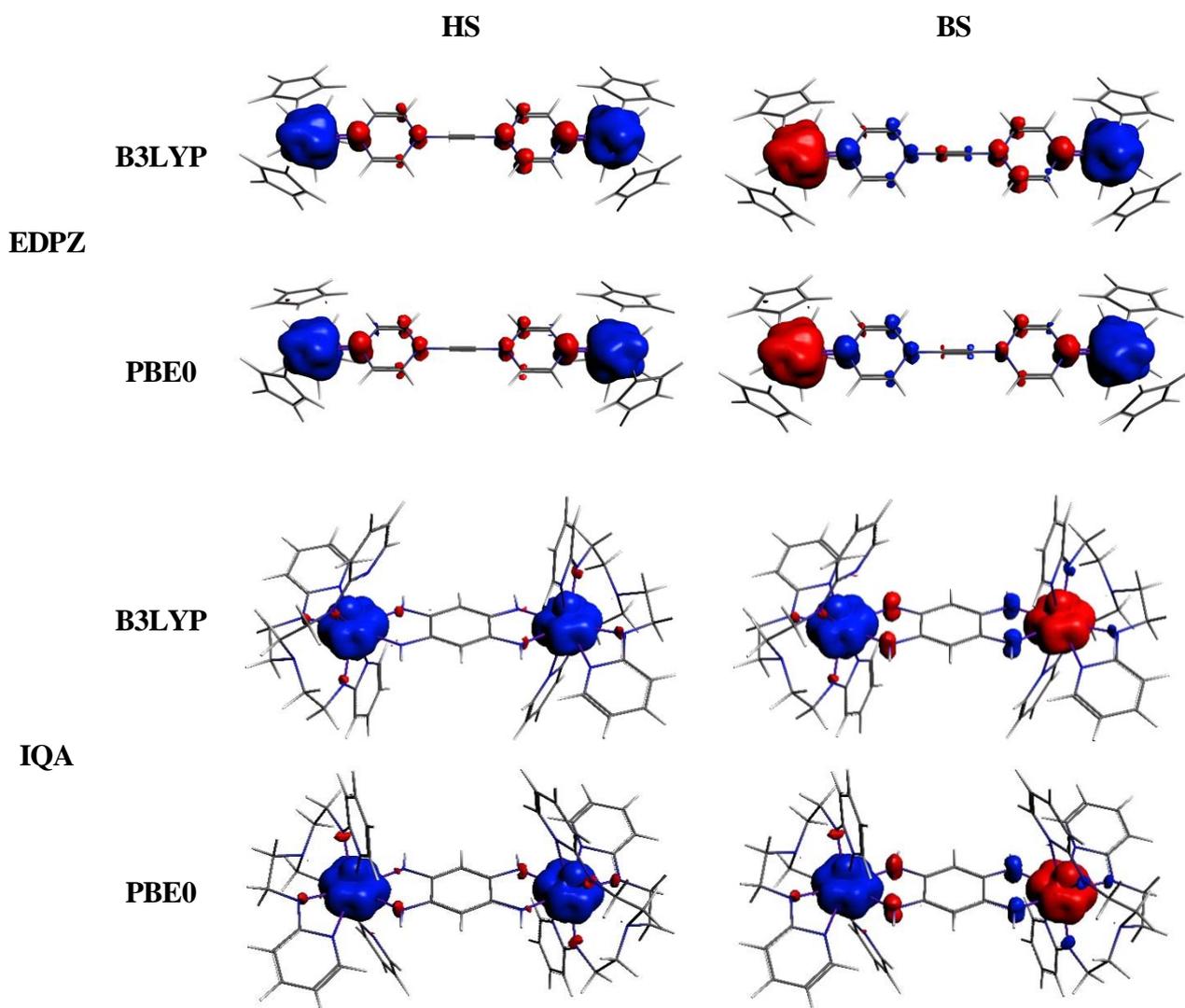
Dans cette partie, nous nous intéressons à comprendre et rationaliser le caractère antiferromagnétique des deux complexes ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid. Donc nous pouvons utiliser les densités de spin des états HS et BS pour décrire la nature et le comportement des interactions d'échange magnétique [25,66-69]. L'explication de ces interactions entre les deux centres métalliques, celle de la polarisation et la délocalisation du spin dans ce type

### CHAPITRE III : Etude DFT relativiste du couplage magnétique des complexes diuranium

#### U(IV)-U(IV) ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid.

des complexes est compté sur des mécanismes qui ont été proposé par plusieurs auteurs [54-56,57,66-69].

La figure 3 montre les distributions de densité de spin (la différence entre spin  $\alpha$  et  $\beta$ ) calculées avec les deux fonctionnelles B3LYP et PBE0 des deux complexes étudiés.



**Figure 3 :** distributions de densité de spin des états HS et BS des complexes ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid (couleur bleu présente une densité positive et couleur rouge présente une densité négative), les surfaces isolobales correspondent à la valeur  $0.0025 \text{ e.bohr}^{-3}$ .

Nous avons déjà dit que ces distributions sont obtenues par les deux fonctionnelles B3LYP et PBE0 avec une valeur de  $0.0025 \text{ e.bohr}^{-3}$ . Dans l'état HS même avec la diminution de cette valeur nous trouverons une coupure dans les contributions et reste localisées sur les deux centres métalliques avec une contribution quasi-nulle sur le long chemin du ligand pontant pour les deux complexes. Alors que dans l'état BS et avec la diminution de la valeur d'échelle la contribution sera

### CHAPITRE III : Etude DFT relativiste du couplage magnétique des complexes diuranium

#### U(IV)-U(IV) ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid.

présentée sur les ligands pontant d'une façon significative, ce qui traduit le comportement antiferromagnétique entre les deux ions U(IV)-U(IV) du ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid.

Après cette analyse, nous pouvons dire que les deux fonctionnelles B3LYP et PBE0 peuvent décrire exactement le mécanisme de délocalisation et polarisation de spin pour nos résultats, ce qui démontrent l'interaction antiferromagnétique qui est en accord avec les résultats observés expérimentalement. Notant que les ligands cyclopentadiényle (Cp) sont négligés totalement dans ce mécanisme d'échange, parce que leurs densités de spin sont nulles.

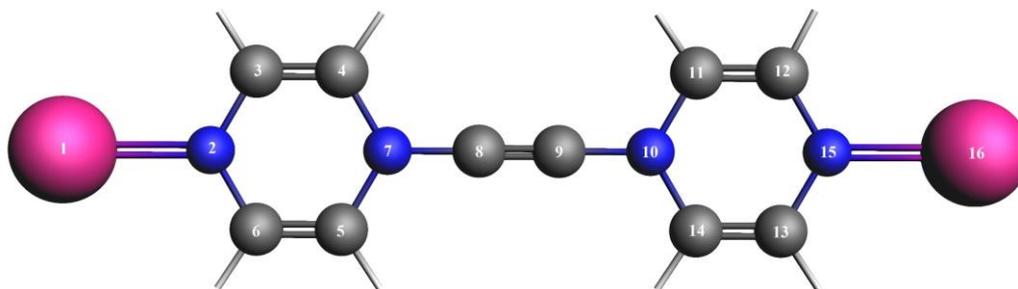
Dans les deux tableaux 4 et 5, on va expliquer le comportement antiferromagnétique qui favorise par le mécanisme de délocalisation et polarisation de spin dans les deux complexes, ces tableaux présentent les densités naturelles de spin (NSD Natural Spin Density) (différence entre spin  $\alpha$  et spin  $\beta$ ), et les charges q (MDC-q Multipole Derived Charge) (spin  $\alpha$  + spin  $\beta$ ), dans les états HS et BS calculées en NBO pour les deux complexes :

**Tableau 3 :** densité naturelle de spin et charge atomique du complexe ethynediyl-bispyrazine des états HS et BS calculées en NBO.

EDPZ				
Atome	NSD		MDC	
	HS (S=2)	BS	HS (S=2)	BS
U1	2.25524	2.29834	1.16246	1.16145
N2	-0.09021	-0.08442	-0.43568	-0.43520
C3	0.00092	0.01661	0.08858	0.08987
C4	-0.03085	-0.03525	-0.08539	-0.08520
C5	-0.01885	-0.02124	-0.09829	-0.09801
C6	-0.00609	0.00760	-0.03108	-0.02916
N7	-0.05248	-0.02468	-0.02217	-0.02054
C8	-0.02056	0.03400	-0.04795	-0.04726
C9	-0.00833	-0.02732	-0.04973	-0.04873
N10	-0.06750	0.05298	-0.01875	-0.01734
C11	-0.03080	0.03231	-0.08935	-0.08940
C12	-0.00611	-0.00134	0.08183	0.08305
C13	0.00620	-0.01381	-0.02072	-0.01945
C14	-0.05051	0.05206	-0.08944	-0.08943
N15	-0.11576	0.11165	-0.42546	-0.42517
U16	2.37317	-2.39458	1.16214	1.16138

### CHAPITRE III : Etude DFT relativiste du couplage magnétique des complexes diuranium

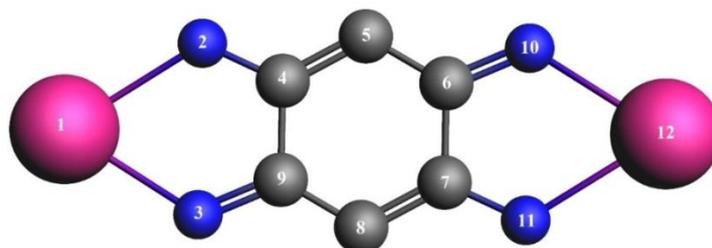
#### U(IV)-U(IV) ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid.



**Figure 4 :** la numérotation des atomes entre les centres métalliques dans le complexe ethynediyl-bispyrazine et qui est en équivalente avec le tableau 3.

**Tableau 4 :** densité naturelle de spin et charge atomique du complexe imino-amido quinoid des états Hs et BS calculées en NBO.

IQA				
Atome	NSD		MDC	
	HS (S=2)	BS	HS (S=2)	BS
<b>U1</b>	2.58749	2.56821	1.16160	1.16237
<b>N2</b>	-0.05635	-0.06569	-0.54855	-0.54851
<b>N3</b>	-0.04851	-0.02967	-0.47990	-0.48028
<b>C4</b>	0.02454	0.00623	0.16548	0.16513
<b>C5</b>	-0.04905	-0.01509	-0.10512	-0.10597
<b>C6</b>	0.02203	-0.01034	0.19508	0.19521
<b>C7</b>	0.02448	-0.00618	0.16910	0.16867
<b>C8</b>	-0.04870	0.01545	-0.10496	-0.10580
<b>C9</b>	0.02192	0.01025	0.19404	0.19413
<b>N10</b>	-0.04885	0.02978	-0.48961	-0.48996
<b>N11</b>	-0.05638	0.06641	-0.56125	-0.56131
<b>U12</b>	2.58915	-2.56990	1.16102	1.16176



**Figure 5 :** la numérotation des atomes entre les centres métalliques dans le complexe imino-amido quinoid et qui est en équivalente avec le tableau 4.

Pour l'explication de cette partie, et dans le tableau 4 nous avons remarqués que les ions U(IV) dans le complexe ethynediyl-bispyrazine ont une charge positive +1.61 dans les deux états

### CHAPITRE III : Etude DFT relativiste du couplage magnétique des complexes diuranium

#### U(IV)-U(IV) ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid.

HS et BS qui sont totalement inférieure à leurs états d'oxydation (+2), la même remarque pour le complexe imino-amido quinoid dans le tableau 5 qui montre que les ions U(IV) portent une charge positive égale à +1.16 pour les deux états HS et BS et qui est inférieure aussi à son état d'oxydation (+2), ceci due à la donation électronique des ligand de nos deux complexes envers les métaux sous la forme d'une transfert de charge.

Les densités naturelles de spin de complexe ethynediyl-bispyrazine, sur les ions U(IV) (2.255 et 2.373) dans l'état HS et (2.298 et -2.394) dans l'état BS sont différentes de la valeur 4 des ions U(IV) à l'état libre et ces valeurs sont élevés dans l'état BS comparées avec les valeurs obtenues dans de l'état HS. Pour le complexe imino-amido quinoid les ions U(IV) ont (2.587 et 2.589) dans l'état HS, alors que dans l'état BS (2.568 et -2.569), ces valeurs sont différentes de la valeur de 2 des ions U(IV) dans l'état libre. Ces valeurs de l'état BS pour les deux complexes sont stables que les valeurs de l'état HS, grâce à la stabilisation de l'état BS.

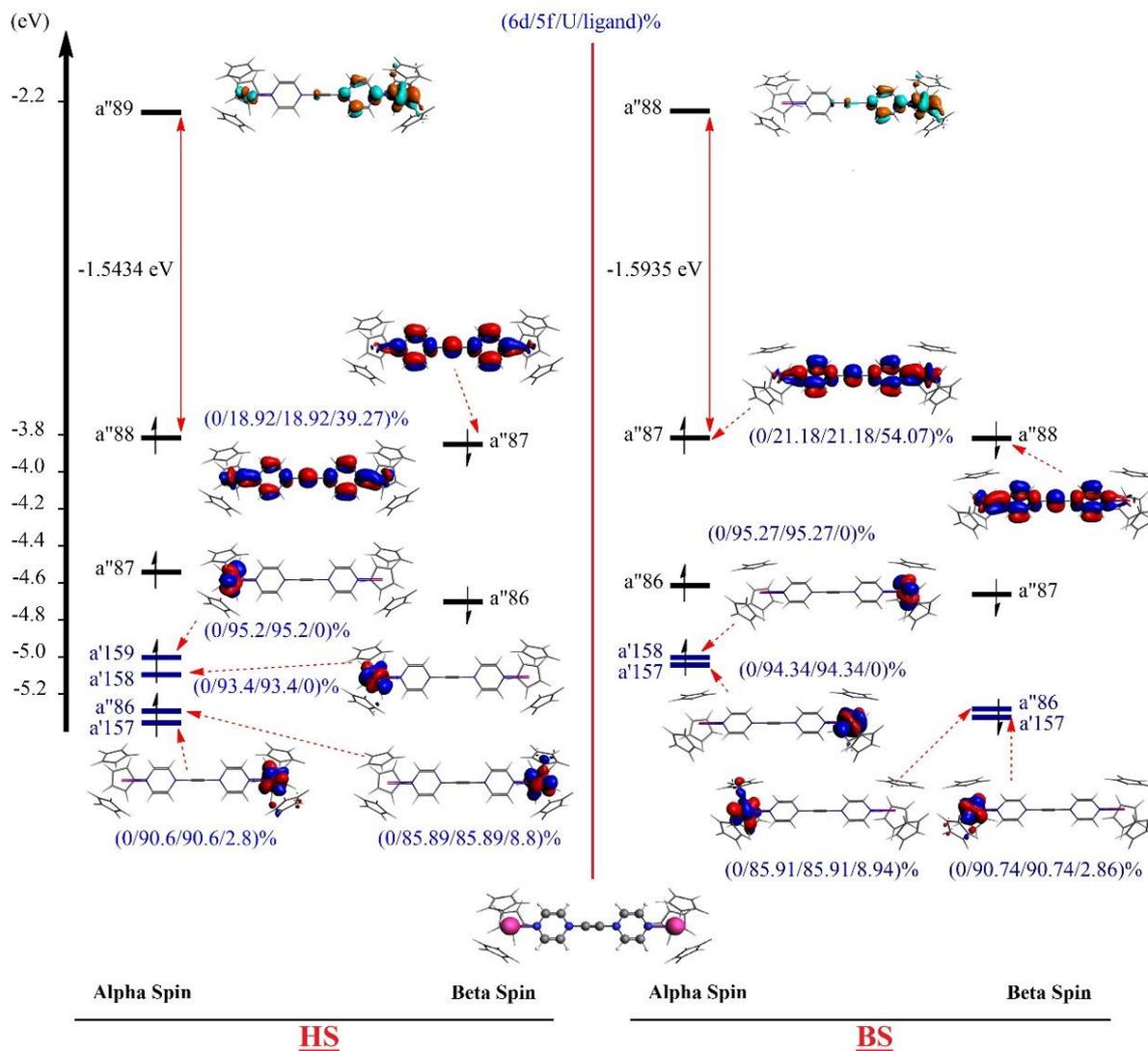
#### II.4. Etude orbitalaire des interactions magnétiques :

La délocalisation de spin génère un mécanisme préfère une interaction entre les deux ions magnétiques qui passera par le ligand pontant. Cette préférence est également due à des interactions fortement liantes entre les orbitales 5f d'uranium U(IV) et les systèmes  $\pi$  du ligand [1,1-(ethyne-1,2-diyl)bis(pyrazine)] dans le cas du complexe ethynediyl-bispyrazine, et les interactions liantes entre les orbitales 5f de l'uranium U(IV) et les systèmes  $\sigma$  du ligand imino-amido quinoid.

Les figures 5 et 6 montrent les diagrammes des OM des deux complexe ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid respectivement calculés avec la fonctionnelle B3LYP, sur les diagrammes les OM mono-occupées sur la gauche de ces figures montrent l'état HS, alors que les OM à droite montrent l'état BS. L'écriture (6d/5f/U/ligand) % représente la participation des orbitales atomiques 6d, 5f, les ions métalliques et le ligand pontant dans les créations de l'OM correspondant.

### CHAPITRE III : Etude DFT relativiste du couplage magnétique des complexes diuranium

#### U(IV)-U(IV) ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid.



**Figure 6 :** diagramme des OM des états HS et BS calculées par la méthode ZORA/B3LYP pour le complexe ethynediyl-bispyrazine (Cs).

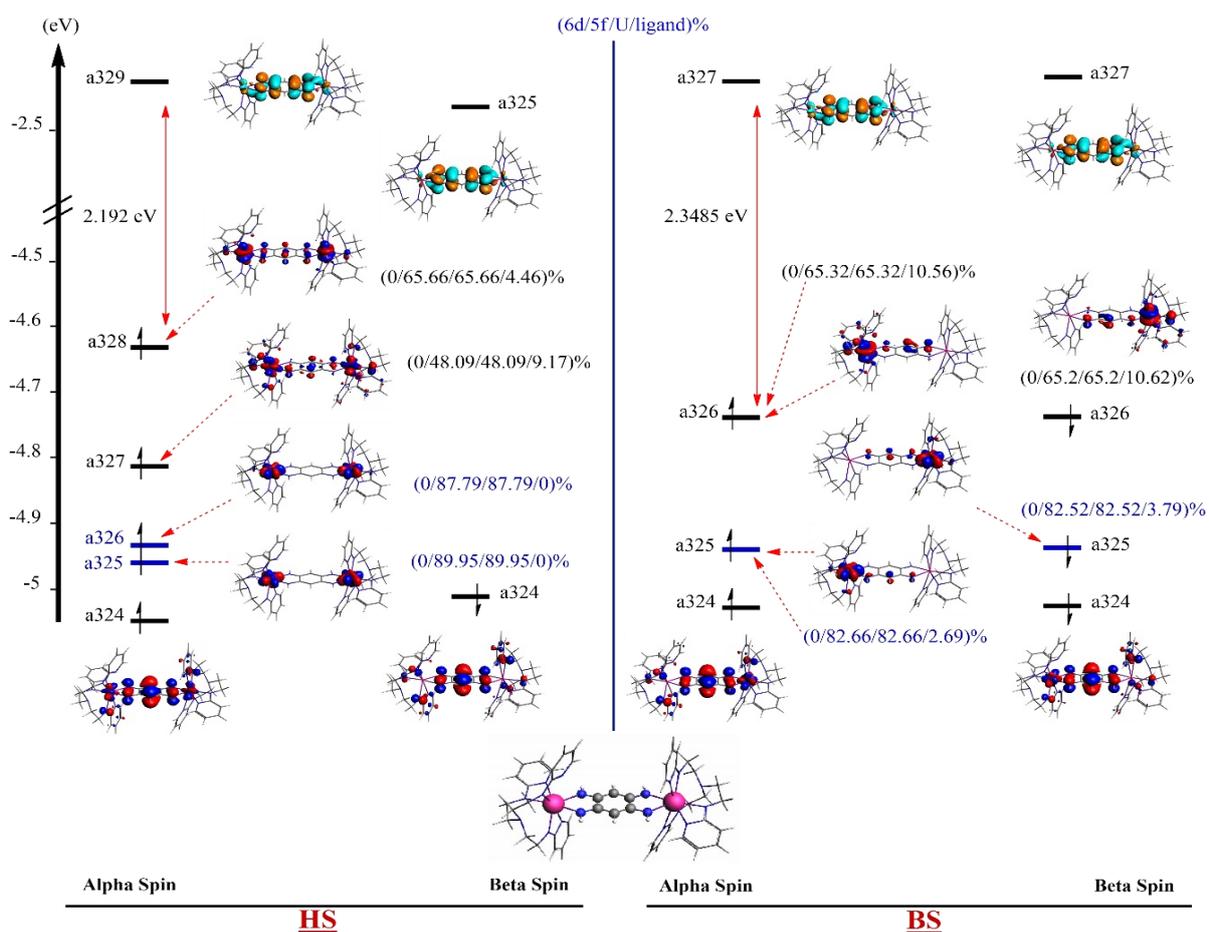
L'analyse de diagramme (figure 6) du complexe ethynediyl-bispyrazine à l'état HS, nous remarquons la présence des quatre orbitales moléculaires SOMO-4, SOMO-5, SOMO-6 et SOMO-7 de la symétrie  $a'157\alpha$ ,  $a''86\alpha$ ,  $a'158\alpha$  et  $a'159\alpha$  respectivement, qui ont un caractère métallique 5f avec une contribution des co-ligands Cp négligeable sur les OM SOMO-6 et SOMO-7. Par contre la SOMO  $a''88\alpha$  et SOMO-1  $a''87\beta$ , ont un caractère non métallique et leurs contributions reposent sur le ligand pontant, c.à.d. que sont des OM délocalisées sur le long chemin relier les deux centres magnétiques. Sans oublier l'écart énergétique entre la SOMO et la LUMO est de la valeur -1.5434 eV.

À l'état BS on remarque que, les OM SOMO-4, SOMO-5, SOMO-6 et SOMO-7 ont des nouvelles symétries  $a'158\alpha$ ,  $a'157\alpha$ ,  $a''86\beta$  et  $a'157\beta$ , sont totalement à caractère métallique 5f avec

### CHAPITRE III : Etude DFT relativiste du couplage magnétique des complexes diuranium

#### U(IV)-U(IV) ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid.

des pourcentages des contributions métalliques presque similaires à celle de l'état HS, et des contributions des Cp négligeables toujours, ces orbitales montrent un caractère liant qui explique la présence des interactions  $\pi$ -liantes, incluant les orbitales atomiques 5f d'uranium et les OA de type  $\pi$  du ligand [1,1-(ethyne-1,2-diyl)bis(pyrazine)]. Pour la SOMO et la SOMO-1 de la symétrie  $a''87\alpha$  et  $a''88\beta$  restent toujours sur les mêmes caractères, avec une participation des orbitales atomique métalliques 5f d'uranium non négligeable. Sans oublier de dire que l'écart énergétique est augmenté jusqu'à -1.5935 eV entre la SOMO et la LUMO.



**Figure 7 :** diagramme des OM des états HS et BS calculées par la méthode ZORA/B3LYP pour le complexe imino-amido quinoid (Nosym).

Pour le complexe imino-amido quinoid, sur leur diagramme de l'état HS les OM SOMO-3 et SOMO-2 des symétries a325 et a326 présentent un caractère métallique sans aucune contribution ni du ligand pontant, ni des co-ligands Cp. La SOMO et SOMO-1 ont des contributions non négligeables localisées généralement sur les centres métalliques avec une petite contribution

## CHAPITRE III : Etude DFT relativiste du couplage magnétique des complexes diuranium

### U(IV)-U(IV) ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid.

délocalisée sur le long chemin reliant entre eux. L'écart énergétique entre la SOMO et la LUMO est égale à -2.192 eV.

La partie de diagramme de l'état BS présente des contributions des OM SOMO-2 et SOMO-3 du la même symétrie  $a_{325}$  mais des spins différents  $\alpha$  et  $\beta$  successivement, ont des caractères métalliques 5f mais inférieure que les contributions de l'état HS, avec une petite contribution négligeable délocalisée sur le ligand pontant. La SOMO et SOMO-1, ont le même caractère à celles de l'état HS, alors que l'écart énergétique est écarté entre la SOMO et la LUMO et prendre une valeur supérieure à celle de l'état HS et égale à -2.348 eV, qui veut expliquer une stabilisation sur les OM métalliques mono occupée et qui présentent un caractère fortement liant de type  $\sigma$  entre les centres métalliques et le ligand pontant.

### III. Conclusion :

Les deux complexes ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid présentent un caractère magnétique de comportement antiferromagnétique, qui a été prouvé après l'utilisation des calculs pour analyser les interactions de couplage et des échanges magnétiques dans ces deux complexes. Ces calculs basent sur la méthode DFT/ZORA relativistes combinée avec l'approche de la Broken Symmetry (BS), et les deux fonctionnelles hybride B3LYP et PBE0, qui ont été prouvées leurs utilisations avec succès pour la description de comportement magnétique dans les systèmes bimétalliques U(IV).

Dans la partie de l'étude structurale la fonctionnelle GGA pure BP86, a prouvé son efficacité dans ce type des analyses par l'interprétation faisait de notre part sur les résultats des calculs obtenus, qui nous a données des bons accords avec les résultats expérimentaux.

Au niveau des analyses des densités de spin les fonctionnelles B3LYP et PBE0, montrent que les deux mécanismes de polarisation et délocalisation de spin participent aux interactions antiferromagnétiques de ces deux complexes. Même pour l'option NBO qui présente des distributions des densités naturelles de spin et des distributions de charge sur ses résultats, qui ont rationalisées le couplage d'échange magnétique.

Sur la partie des OM, l'interaction antiferromagnétique entre les centres métalliques U(IV)-U(IV) du complexe ethynediyl-bispyrazine favorisée par le système  $\pi$  du ligand pontant qui est due au recouvrement  $\pi$  entre les OA 5f d'uranium et les azotes portées par le ligand [1,1-(ethyne-1,2-diyl)bis(pyrazine)]. Alors que l'interaction antiferromagnétique du complexe imino-amido quinoid

### **CHAPITRE III : Etude DFT relativiste du couplage magnétique des complexes diuranium**

#### **U(IV)-U(IV) ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid.**

entre ses centres métalliques U(IV)-U(IV), préfère une interaction liante forte de type  $\sigma$  entre chaque atome d'uranium et ses deux atomes voisins de type d'azote. Ce recouvrement est entre les OA 5f et les azotes portés dans le ligand pontant.

### CHAPITRE III : Etude DFT relativiste du couplage magnétique des complexes diuranium

#### U(IV)-U(IV) ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid.

#### IV. Référence

- [1] Bencini A, Benelli C, Caneschi A, Carlin RL, Dei A, Gatteschi D (1985) *J Am Chem Soc*, 107, 8128-8136.
- [2] Benelli C, Gatteschi D (2002) *Chem Rev*, 102, 2369-2387.
- [3] Sessoli R, Gatteschi D (2003) *Angew Chem Int Ed*, 42,268-297.
- [4] Long JR (2003) Molecular cluster magnets. In: Yang P (ed) *Chemistry of nanostructured materials*. World Scientific, Hong Kong, 291-315.
- [5] Sessoli R, Tsai HL, Schake AR, Wang SY, Vincent JB, Folting K, Gatteschi D, Christou G, Hendrickson DN (1993) *J Am Chem Soc*, 115, 1804-1816.
- [6] Sessoli R, Gatteschi D, Caneschi A, Novak MA (1993) *Nature*, 365, 14-143
- [7] Adamo C, Barone V, Subra R (2000) *Theor Chem Acc*, 104, 207-209.
- [8] Ismayilov RH, Wang WZ, Lee GH, Yeh CY, Hua SA, Song Y, Rohmer MM, Bernard M, Peng SM (2011) *Angew Chem Int Ed*, 50, 2045-2048.
- [9] Ruiz E, Cano J, Alvarez S, Alemany P (1999) *J Comput Chem*, 20, 1391-1400.
- [10] Ruiz E, Rodriguez-Forteza A, Cano J, Alvarez S, Alemany P (2003) *J Comput Chem*, 24, 982-989.
- [11] Ruiz E, Rodriguez-Forteza A, Tercero J, Cauchy T, Massobrio CJ (2005) *Chem Phys*, 123, 074102-074110.
- [12] Kahn O (1993) *Molecular Magnetism*, VCH, New York.
- [13] Ferrando-Soria J, Castellano M, Yuste C, Lloret F, Julve M, Fabelo O, Ruiz-Pérez C, Stiriba SE, Ruiz-Garcia R, Cano J (2010) *Inorg Chim Acta*, 363, 1666-1678.
- [14] Bencini A, Costes JP, Dahan F, Dupuis A, Garcia-Tojal J, Gatteschi D, Totti F (2004) *Inorg Chim Acta*, 357, 2150-2156.
- [15] Noodleman LJ (1981) *J Chem Phys*, 74, 5737-5743.
- [16] Noodleman LJ, Davidson ER (1986) *Chem Phys*, 109, 131-143.
- [17] Noodleman LJ, Peng CY, Case DA, Mouesca JM (1995) *Coord Chem Rev*, 144, 199-244.
- [18] Barone V, Bencini A, Gatteschi D, Totti F (2002) *Chem Eur J*, 8, 5019-5027.
- [19] Barone V, Cacelli I, Ferretti A (2009) *J Chem Phys*, 130, 094306-094309.
- [20] Barone V, Bloino J, Biczysko M (2010) *J Chem Phys*, 12, 1092-1101.
- [21] Pavone M, Biczysko M, Rega N, Barone V (2010) *J Phys Chem B*, 114, 11509-11514.
- [22] Ephritikhine M (2006) *Dalton Trans*, 2501-2516.
- [23] Lukens WW, Walter MD (2010) *Inorg Chem*, 49, 4458-4465.

### CHAPITRE III : Etude DFT relativiste du couplage magnétique des complexes diuranium

#### U(IV)-U(IV) ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid.

- [24] Minasian SG, Krinsky JL, Rinehart JD, Copping R, Tyliczszak T, Janousch M, Shuh DK, Arnold J (2009) *J Am Chem Soc*, 131, 13767-13783.
- [25] Rinehart JD, Harris TD, Kozimor SA, Bartlett BM, Long JR (2009) *Inorg Chem*, 48, 3382-3395.
- [26] Rosen RK, Andersen RA, Edelstein NM (1990) *J Am Chem Soc*, 112, 4588-4590.
- [27] Diaconescu PL, Arnold PL, Baker TA, Mindiola DJ, Cummins CC (2000) *J Am Chem Soc*, 122, 6108-6109.
- [28] Fox AR, Bart SC, Meyer K, Cummins CC (2008) *Nature*, 455, 341-349.
- [29] Jilek RE, Spencer LP, Kuiper DL, Scott BL, Williams UJ, Kikkawa JM, Schelter EJ, Boncella JM (2011) *Inorg Chem*, 50, 4235-4237.
- [30] Roussel P, Errington W, Kaltsoyannis N, Scott P (2001) *J Organomet Chem*, 635, 69-74.
- [31] Cloke FGN, Green JC, Kaltsoyannis N (2004) *Organometallics*, 23, 832-835.
- [32] Gaunt AJ, Reilly SD, Enriquez AE, Scott BL, Ibers JA, Sekar P, Ingram KIM, Kaltsoyannis N, Neu MP (2008) *Inorg Chem*, 47, 29-41.
- [33] Evans WJ, Montalvo E, Kozimor SA, Miller KA (2008) *J Am Chem Soc*, 130, 12258-12259.
- [34] Kozimor SA, Bartlett BM, Rinehart JD, Long JR (2007) *J Am Chem Soc* 129, 10672-10674.
- [35] Monreal MJ, Carver CT, Diaconescu PL (2007) *Inorg Chem*, 46, 7226-7228.
- [36] Rajaraman G, Totti F, Bencini A, Caneschi A, Sessoli R, Gatteschi D (2009) *Dalton Trans*, 3153-3161.
- [37] Schelter EJ, Veauthier JM, Thompson JD, Scott BL, John KD, Morris DE, Kiplinger JL (2006) *J Am Chem Soc*, 128, 2198-2199.
- [38] Schelter EJ, Veauthier JM, Graves CR, John KD, Scott BL, Thompson JD, Pool-Davis-Tournear JA, Morris DE, Kiplinger JL (2008) *Chem Eur J*, 14, 7782-7790.
- [39] Veauthier JM, Schelter EJ, Carlson CN, Scott BL, Da Re RE, Thompson JD, Kiplinger JL, Morris DE, John KD (2008) *Inorg Chem*, 47, 5841-5849.
- [40] Spencer LP, Schelter EJ, Yang P, Gdula RL, Scott BL, Thompson JD, Kiplinger JL, Batista ER, Boncella JM (2009) *Angew Chem Int Ed*, 48, 3795-3798.
- [41] Newell BS, Rapp AK, Shores MP (2010) *Inorg Chem*, 49, 1595-1606.
- [42] Berthet JC, Ephritikhine M (1998) *Coord Chem Rev*, 83, 178-180.
- [43] Borgne TL, Lance M, Nierlich M, Ephritikhine M (2000) *J Organomet Chem*, 598, 313-317.
- [44] Le Borgne T, Rivière E, Marrot J, Thuéry P, Girerd JJ, Ephritikhine M (2002) *Chem Eur J*, 8, 773-783.
- [45] Salmon L, Thuéry P, Rivière E, Girerd JJ, Ephritikhine M (2003) *Dalton Trans*, 2872-2880.

### CHAPITRE III : Etude DFT relativiste du couplage magnétique des complexes diuranium

#### U(IV)-U(IV) ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid.

- [46] Salmon L, Thuéry P, Rivière E, Ephritikhine M (2006) *Inorg Chem*, 45, 83-93.
- [47] Diaconescu PL, Cummins CC (2002) *J Am Chem Soc*, 124, 7660-7661.
- [48] Evans WJ, Kozimor SA, Ziller JW, Kaltsoyannis N (2004) *J Am Chem Soc*, 126, 14533-14547.
- [49] Monreal MJ, Diaconescu PL (2008) *Organometallics*, 27, 1702-1706.
- [50] Nocton G, Horeglad P, Pécaut J, Mazzanti M (2008) *J Am Chem Soc*, 130, 16633-16645.
- [51] Schelter EJ, Wu R, Scott BL, Thompson JD, Morris DE, Kiplinger JL (2008) *Angew Chem Int Ed*, 47, 2993-2996.
- [52] Mills DP, Moro F, McMaster J, van Slageren J, Lewis W, Blake AJ, Liddle ST (2011) *Nature Chemistry*, 3, 454-460.
- [53] Hohloch S, Pankhurst JR, Jaekel EE, Parker BF, Lussier DJ, Garner ME, Arnold J (2017) *Dalton Transactions*, 46, 11615-11625.
- [54] Bencini A (2008) *Inorg Chim Acta*, 361, 3820.
- [55] Fouqueau A, Casida ME, Daku LML, Hauser A, Neese F (2005) *J Chem Phys*, 122, 44110.
- [56] Neese F (2009) *Coord Chem Rev*, 253, 526.
- [57] Onishi T, Yamaki D, Yamaguchi K, Takano Y (2003) *J Chem Phys*, 118, 9747.
- [58] AMS2021.104, SCM; Theoretical Chemistry, Vrije University: Amsterdam, The Netherlands. <http://www.scm.com>
- [59] Pyykkö P, *Relativistic Effects in Structural Chemistry* (1988) *Chem Rev*, 88, 563-594.
- [60] Becke AD (1988) *Phys Rev A*, 38, 3098.
- [61] Perdew JP (1986) *Phys Rev B*, 34, 7406.
- [62] Belkhiri L, Lissillour R, Boucekkine A (2005) *J Mol Struct THEOCHEM*, 757, 155.
- [63] El Kechai A, Meskaldji S, Boucekkine A, Belkhiri L, Bouchet D, Amarouche M, Clappe C, Hauchard D, Ephritikhine M (2010) *J Mol Struct THEOCHEM*, 954, 115.
- [64] Meskaldji S, Belkhiri L, Arliguie T, Fourmigué M, Ephritikhine M, Boucekkine A (2010) *Inorg Chem*, 49, 3192.
- [65] El Kechai A, Boucekkine A, Belkhiri L, Hauchard D, Clappe C, Ephritikhine M (2010) *C R Chimie*, 13, 860.
- [66] Noh EAA, Zhang J (2006) *Chem Phys*, 330, 82.
- [67] Noh EAA, Zhang J (2008) *J Mol Struct THEOCHEM*, 867, 33.
- [68] Noh EAA, Zhang J (2009) *J Mol Struct THEOCHEM*, 896, 54.
- [69] Yan F, Chen Z (2000) *J Phys Chem A*, 104, 6295.

### CHAPITRE III : Etude DFT relativiste du couplage magnétique des complexes diuranium

#### U(IV)-U(IV) ethynediyl-bispyrazine et imino-amido quinoid.

- [70] Teyar B, Boucenina S, Belkhiri L, Le Guennic B, Boucekkine A, Mazzanti M (2019) *Inorg Chem*, 58, 10097-10110.
- [71] Yuste C, Bentama A, Marino N, Armentano D, Setifi F, Triki S, Lloret F, Julve M (2009) *polyhedron*, 28, 1287-1294.
- [72] Grove H, Sletten J, Julve M, Lloret F (2000) *J Chem Soc*, 4, 515-522.

---

## **CHAPITRE IV :**

**Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide.**

---

## CHAPITRE IV : Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide : une étude théorique.

### I. Introduction :

Au cours des trois dernières décennies, les propriétés magnétiques des complexes d'actinides binucléaires ont suscité l'intérêt des spécialistes, tant au niveau expérimental que théorique [1-10]. En effet, leur capacité à former des motifs de liaison métal-ligand uniques, un couplage spin-orbite important et des barrières d'anisotropie élevées permet leur application potentielle dans des domaines technologiques tels que celui des aimants monomoléculaires SMM (*Single Molecular Magnet*), comme souligné dans plusieurs revues récentes [1-6,11-14]. En particulier, les caractéristiques électroniques singulières des molécules contenant des actinides (5f) peuvent être exploitées pour la conception et la synthèse de nouveaux systèmes moléculaires binucléaires d'actinides présentant des interactions de couplage magnétique [15-17].

De plus, les orbitales 5f plus diffuses dans les actinides par rapport à celles (4f) des ions lanthanides [8,18], peuvent conduire à un super-échange magnétique plus fort [12]. Pour promouvoir donc les interactions entre les ions actinides paramagnétiques, la voie la plus prometteuse consistait à utiliser des ligands de pontage liés de manière covalente [5,6,8,19-21].

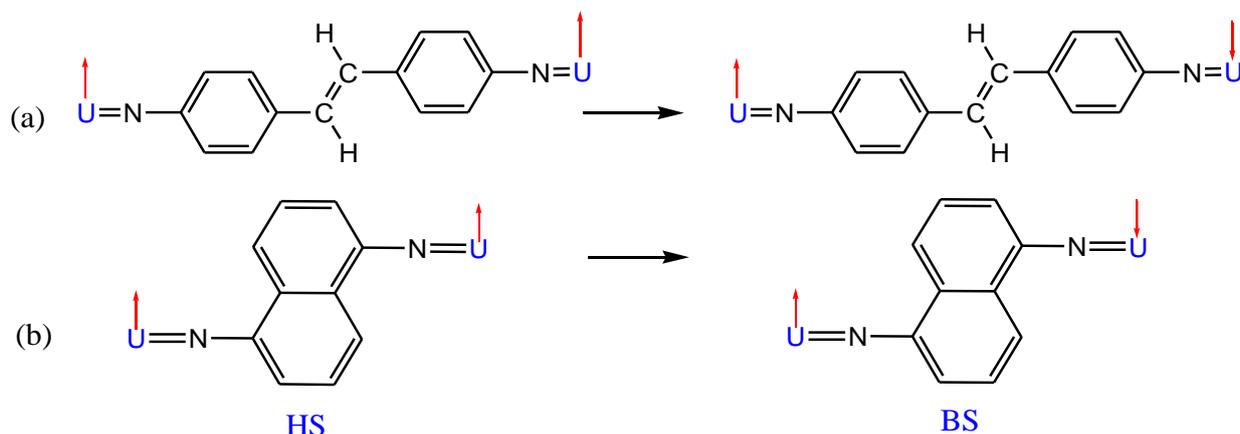
En dépit du nombre croissant de complexes organoactinides synthétisés contenant des actinides, l'étude théorique de leur comportement magnétique reste un défi pour la chimie quantique [1,5,6,9,10]. Des progrès significatifs ont été réalisés dans le calcul des constantes de couplage magnétique de systèmes pontés des éléments nd [22,23], leurs analogues d'actinides ont fait l'objet de peu d'études théoriques [9,10,24,25].

A ce titre, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en combinaison avec la méthode hybride B3LYP [26,27] et la symétrie brisée (BS) [28,29], a été utilisée avec succès pour explorer la structure électronique des complexes d'actinides et calculer leur couplage d'échange magnétique [1,19,30-35]. Cette approche théorique DFT/B3LYP/BS pourrait être considérée comme un outil utile pour la conception de nouveaux actinides à fort couplage d'échange magnétique.

Le premier système d'actinide magnétique binucléaire a été synthétisé début des années 1990 par Rosen et al. [36]. Il s'agit du complexe diuranium(V) phényl-diimide para-ponté  $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_3\text{U}]_2(\mu\text{-1,4-N}_2\text{C}_6\text{H}_4)$  affichant un couplage  $5f^1\text{-}5f^1$  d'échange antiferromagnétique (AF) ( $J = -19 \text{ cm}^{-1}$ ). Par la suite, un nombre croissant de composés présentant des couplages U(V)-U(V) inhabituels ont été synthétisés, notamment des dimères d'uranium pentavalent, des composés à pont dioxy et quelques exemples de diuranium(III), de diuranium(IV) et d'uranium mixte U(IV)/nd complexes de métaux de transition sont également connus, comme ceux récemment étudiés [1,11].



## CHAPITRE IV : Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide : une étude théorique.



**Figure 2 :** Représentation schématique du couplage Ferro- et antiferromagnétique (a) antiferromagnétique (b) naphthalene-diimide.

En utilisant des calculs DFT/B3LYP/BS, l'étude de tels systèmes nous permettra d'évaluer la nature et l'intensité du couplage d'échange et d'établir des corrélations magnéto-structurales entre les deux modèles  $[Cp_3U^V]_2(\mu-L)$  ( $L = \text{stilbene- et naphthalene-diimide}$ ). En particulier, les rôles de l'espacer aromatique, du co-ligand Cp et des orbitales uranium(V) 5f seront étudiés. Il est à noter, que cette méthodologie DFT/B3LYP/BS a été appliquée avec succès, afin d'étudier les interactions d'échange magnétique dans ce type de systèmes [19,30,31–35].

Aussi, cette étude vise à mieux comprendre, ces propriétés magnétiques moléculaires de ces composés modèles diuranium(V) pentavalent, et pourrait être utile pour la conception et l'amélioration des performances des aimants monomoléculaires (SMM) des élément 5f [14-20].

### II. Détails de calcul :

Tous les calculs ont été effectués avec le programme Amsterdam Density Functional (ADF) (version ADF2019.302) [38,39]. Des corrections relativistes importantes pour les composés organoactinides, ont été introduites via l'approximation régulière d'ordre zéro (ZORA) [40,41] pour les effets relativistes scalaires. Les structures moléculaires, les densités de spin et les OM, ont été générés à l'aide du programme auxiliaire ADF-GUI [39]. Enfin, dans ces calculs, le paramètre de précision d'intégration ADF a été défini (8.0).

#### II.1. Optimisations de la géométrie :

La première étape de nos calculs DFT, portait sur l'optimisation des structures U2-naphthalène et U2-stilbène à l'équilibre. Ces calculs ont été effectués en utilisant les fonctionnelles d'échange et de corrélation de Becke et Perdew (BP86) [42–44] combinées avec la base des orbitale de type

## CHAPITRE IV : Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide : une étude théorique.

Slater (STO) et de polarisation triple- $\zeta$ -plus (TZP). Nous avons adopté un formalisme sans restriction de spin pour de tels systèmes à couche ouverte 5f<sup>1</sup>. Ainsi, à ce niveau de théorie, nous avons effectué toutes les optimisations géométriques suivies de calculs analytiques des fréquences vibrationnelles harmoniques, pour s'assurer que les structures optimisées correspondent bien aux minima locaux sur la surface d'énergie potentielle (toutes les fréquences réelles).

Les paramètres géométriques des complexes [(MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>U<sup>V</sup>]<sub>2</sub>( $\mu$ -1,5-N<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>) et [(MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>U<sup>V</sup>]<sub>2</sub>( $\mu$ -1,2-(4-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), dérivés par Rosen et al. [37], ont été utilisés comme un point de départ pour les optimisations géométriques des modèles U2-naphthalène et U2-stilbène. Dans les calculs BP86, l'approximation du noyau gelé, où la densité du noyau est obtenue à partir des calculs Dirac-Slater à quatre composants relativistes, a été appliquée à tous les atomes, c'est-à-dire que les électrons du noyau 1s du carbone et de l'azote ont été maintenus gelés. Pour l'actinide, le noyau gelé U[5d] a été utilisé, résultant en un espace de 14 électrons de valence 5f/6s/6p/6d/7s/7p. Cette paramétrisation atomique, dont la validité a été prouvée dans des travaux théoriques antérieurs, est capable de reproduire les géométries expérimentales des composés d'éléments 5f avec une précision satisfaisante [25,32–35, 45,46].

De plus, nous avons effectué des calculs en *single-point* pour estimer la constante de couplage d'échange J en utilisant les deux fonctionnelles hybrides B3LYP [47,48] et PBE0 [49]. Les corrections spin-orbite (SO) de l'énergie n'ont pas été prises en compte, bien qu'elles soient pertinentes pour les états de spin purs et que leur effet soit perceptible lors du calcul de propriétés telles que les affinités électroniques des complexes d'actinides [50]. Néanmoins, elles pourraient introduire des contributions fausses lorsqu'elles sont calculées pour les états BS fictifs. La procédure que nous avons adoptée dans cette étude s'accordent avec les calculs DFT précédents du couplage d'échange magnétique pour les espèces diuranium(IV) et (V) [19,20,30-33] entrepris sans inclure les corrections spin-orbite.

### II.2. Evaluation du couplage d'échange :

L'interaction magnétique entre deux spins atomiques est généralement bien décrite par l'hamiltonien de Heisenberg-Dirac-Van Vleck (HDvV), donné par l'équation  $\hat{H} = -2J\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B$ , où J est la constante de couplage entre les sites magnétiques A et B de spin total opérateurs  $\hat{S}_A$  et  $\hat{S}_B$ . Un signe positif de la constante de couplage J indique une interaction ferromagnétique (alignement parallèle des spins), tandis que le signe négatif indique une interaction antiferromagnétique

## CHAPITRE IV : Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide : une étude théorique.

(alignement anti parallèle des spins). Il est à noter qu'une évaluation quantique précise de la constante de couplage nécessite des calculs multi-déterminants post-Hartree-Fock [9,10,22,23].

Cependant, de telles méthodologies *ab initio* sont difficiles à entreprendre en termes de calcul pour des systèmes moléculaires volumineux contenant des métaux lourds d'actinides. Une bonne alternative est apportée par l'approche DFT/BS combinée [28,29] où la constante de couplage d'échange  $J$  peut être extraite de la différence des énergies d'état de spin élevé (HS) et BS ( $\Delta E = E_{BS} - E_{HS}$ ).

Pour les complexes diimide U2-stilbène et U2-naphthalène, l'énergie de l'état BS a été obtenue en effectuant un calcul SCF *single-point* en utilisant les orbitales moléculaires (MO) de la structure HS comme estimation de départ, et en changeant le spin sur le deuxième atome d'uranium, en utilisant la recette de *spin-flip* du programme ADF [51]. De plus, il faut garder à l'esprit que dans l'évaluation de la constante de couplage  $J$ , les différences des énergies sont souvent inférieures à  $\sim 0,5$  kcal/mol (soit  $\approx 175$  cm<sup>-1</sup>) [52].

Il est à noter que cette approche DFT/BS, basée sur la fonction hybride B3LYP, s'est avéré assez fiable pour une prédiction précise de la constante de couplage  $J$ , non seulement dans les complexes binucléaires de métaux de transition [22,23,53], mais aussi dans les systèmes organo-actinides [19,30–35] même si l'utilisation de l'approche monodéterminante DFT dans de tels cas est discutable [9,19,54].

Une expression améliorée pour l'évaluation correcte de  $J$  dans l'approche BS a été formulée par Yamaguchi et al. [55], et qui devrait être valide sur le domaine des interactions de couplage fort et faible. L'expression correspondante est :

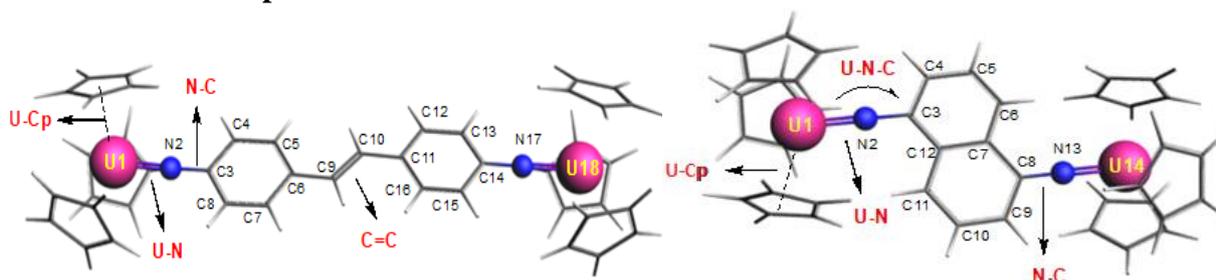
$$J = \frac{E_{BS} - E_{HS}}{\langle S^2 \rangle_{HS} - \langle S^2 \rangle_{BS}} \quad (1)$$

Où  $\langle S^2 \rangle_{HS}$  and  $\langle S^2 \rangle_{BS}$  sont les valeurs moyennes HS et BS de l'opérateur  $S$  de spin au carré, respectivement. La fiabilité de l'approche BS utilisant la formule de Yamaguchi a été discutée et validée [19,30-35,56,57], où il a été démontré que les calculs des constantes de couplage magnétique au niveau B3LYP conduisent généralement à des résultats satisfaisants et un bon accord avec les calculs post-HF de haut niveau et les données expérimentales [1].

CHAPITRE IV : Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide : une étude théorique.

III. Calcul DFT/ZORA :

III.1. Géométries Optimisées :



**Figure 3 :** Structures moléculaires optimisées des complexes modèles U<sub>2</sub>-stilbène (en haut) et U<sub>2</sub>-naphtalène (en bas). La numérotation des atomes et les principaux paramètres géométriques (en rouge) tels répertoriés dans le tableau 1.

**Tableau 1 :** Distances moyennes pertinentes des liaisons optimisées ZORA/BP86 (Å) et angles (°) pour les complexes modèles  $[(Cp_3U^V)_2(\mu-L)]$  (L = stilbène- et naphthalène-diimide) dans leur état triplet HS.

Paramètres géométriques	U-N	N-C	U-Cp <sub>f</sub>	C=C	U-N-C	U-U
U <sub>2</sub> -naphtalene <sup>a</sup>	1.973	1.368	2.596	1.43 8	168.9	10.11 2
$[(MeCp)_3U^V]_2(\mu-1,5-N_2 \text{ naphthalene})^b$	2.00	1.40	-	-	-	9.9
U <sub>2</sub> -stilbene <sup>a</sup>	1.984	1.369	2.508	1.35 9	175.9	16.22 0
$[(MeCp)_3U^V]_2(\mu-1,5-N_2 \text{ stilbene})^b$	2.00	1.40	-	1.30	-	16.0
$[(Cp)_3U^V]_2(\mu-1,4-N_2C_6H_4)^c$	2.084	1.442	2.59	-	176.5	10.10 3
$(MeCp)_2U[=N-2,4,6-tBu_3-C_6H_2]^d$	1.965(8)	1.415(11)	2.505	-	171.0(7)	-
$[(MeCp)_3U(=NC_6H_5)]^e$	2.019(6)	1.36(1)	2.48	-	167.4(6)	-

<sup>a</sup> nos travaux, <sup>b</sup> Réf [37], <sup>c</sup> Réf [32], <sup>d</sup> Réf [58], <sup>e</sup> Réf [59], <sup>f</sup> Cp (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) centroïde.

Étant donné qu'aucune structure expérimentale aux rayons X n'est disponible pour les complexes considérés, les paramètres moléculaires de Rosen et al. [37] ont été utilisés comme géométrie initiale pour les optimisations de U<sub>2</sub>-naphtalène et de U<sub>2</sub>-stilbène, c'est-à-dire les

## CHAPITRE IV : Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide : une étude théorique.

longueurs de liaison U(V)–N  $\approx$  2.00, N–C 1.40, C=C  $\sim$  1.30 Å et distance métal–métal U(V)–U(V)  $\approx$  9,9 contre 16,0 Å pour U<sub>2</sub>-naphthalène et U<sub>2</sub>-stilbène, respectivement. Les structures moléculaires obtenues à partir des optimisations géométriques par l'approche ZORA/BP86 des deux modèles U<sub>2</sub>-naphthalène et U<sub>2</sub>-stilbène sont présentées sur la figure 2, ainsi que la définition de quelques paramètres géométriques sélectionnés.

Les spectres IR simulés en DFT sont représentés sur les figures 3 et 4 pour U<sub>2</sub>-naphthalène et U<sub>2</sub>-stilbène, respectivement. Elles montrent qu'il n'y a aucune fréquence imaginaire (négative) et attestent de l'état fondamental calculé des géométries optimisées (minimum local).

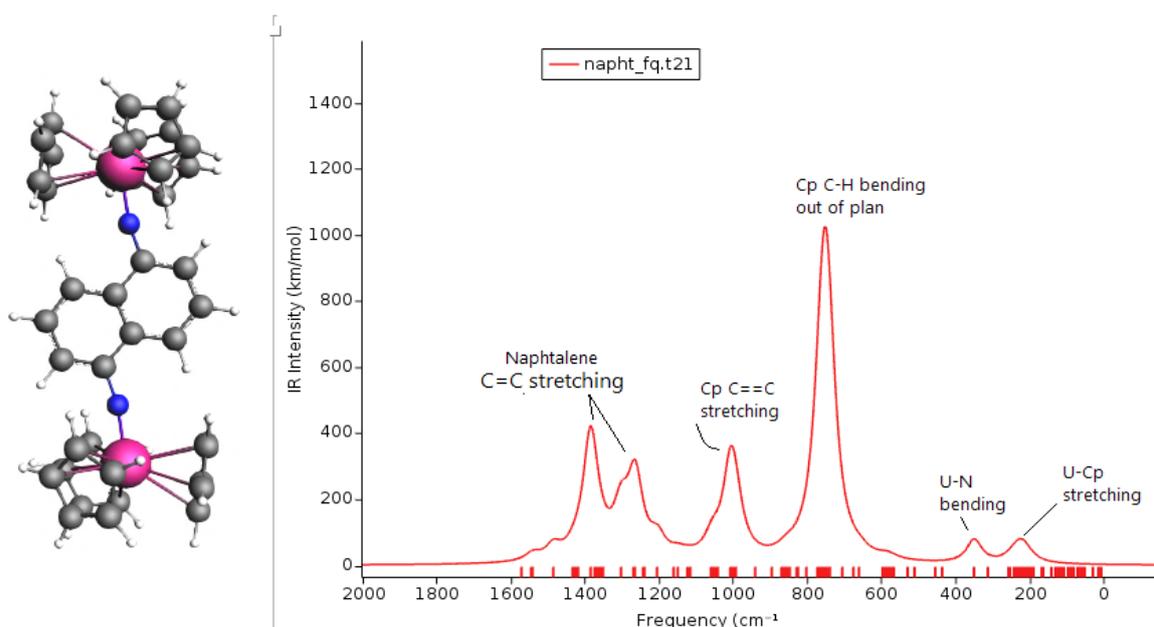


Figure 4 : Spectre IR simulé DFT/ZORA de U<sub>2</sub>-naphthalène.

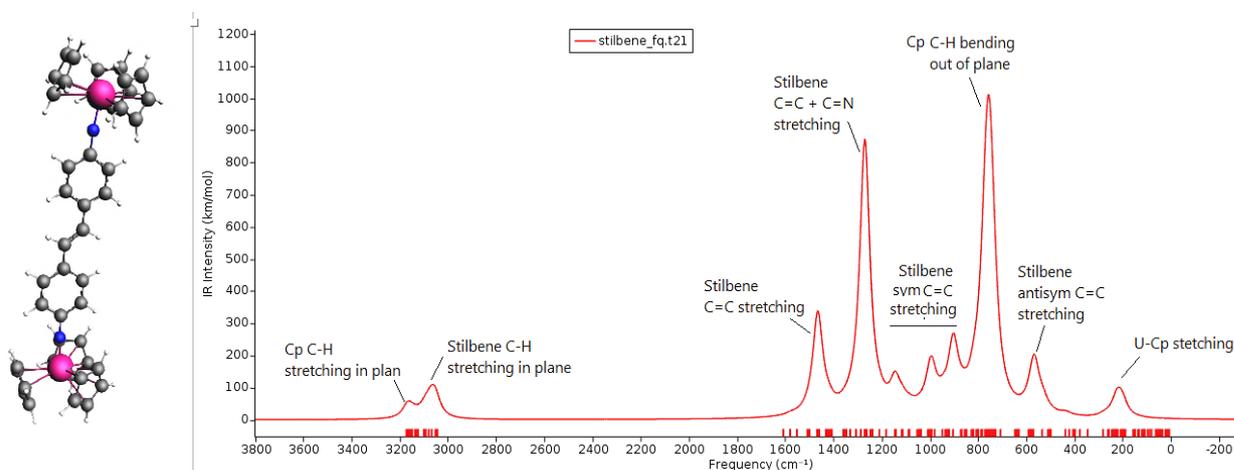


Figure 5 : Spectre IR simulé DFT/ZORA de U<sub>2</sub>-stilbene.

## CHAPITRE IV : Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide : une étude théorique.

Dans le tableau 1, nous rapportons des distances et des angles de liaison optimisés pour l'état HS des deux complexes modèles. Par rapport aux valeurs du modèle de Rosen et al. [37], nous obtenons des distances U(V)–U(V) et U(V)–N légèrement plus longues et une distance (N–C) légèrement plus courte pour les deux complexes. Les différences étant faibles, nous concluons que nos données théoriques sont en bon accord avec les données expérimentales [36,37]. Le tableau 1 montre également que la distance U–Cp est plus longue dans U2-naphthalène que dans U2-stilbène. Cette différence est très probablement due à l'encombrement stérique entre les Co-ligands Cp et le groupe pontant dans le premier complexe U2-naphthalène. Ceci est également lié au plus petit angle U–N–C (de 169°) calculé pour U2-naphthalène par rapport à celui de U2-stilbène (~176°). Cependant, ces angles restent proches de 180°, assurant un recouvrement orbitalaire favorable entre les fragments U, N et les sites naphthalène/stilbène. On peut noter l'angle dièdre U–N–C–C impliquant les atomes de carbone du naphthalène et stilbène égal à 0.0° assurant la planéité du pont pour les systèmes considérés.

Au titre de comparaison, nous donnons également dans le tableau 1 les paramètres structuraux par la méthode DFT pour le complexe para-imido diuranium (5f<sup>I</sup>-5f<sup>I</sup>) [(Cp)<sub>3</sub>U<sup>V</sup>]<sub>2</sub>(μ-1,4-N<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) [36] et les données RX pour les complexes monomères (MeCp)<sub>2</sub>U[=N-2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>] et [(MeCp)<sub>3</sub>U(=NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)] déterminés par Graves *et al.* [58] et Brennan et Andersen [59], respectivement.

Dans l'ensemble, les calculs DFT pour les systèmes modèles du tableau 1 sont bien corrélés avec les paramètres métriques déterminés expérimentalement pour des systèmes similaires. En particulier, les distances de liaison U–N de 1.973 et 1.984 Å pour U2-naphthalène et U2-stilbène, respectivement, se situent dans le domaine typique des liaisons multiples uranium(V)–imide [58-60].

La coordination N–C, en particulier dans l'U2-stilbène (environ 176°), indique une liaison multiple. Une telle coordination à travers le ligand de pontage π a également été observée dans les espèces phénylène-diimide diuranium (V) [32,36], et a été attribuée à une participation significative des orbitales d'uranium 5f dans la liaison métal–N [1,5,6,30,32,33,36].

Ces orbitales maximiseront également la possibilité de communication électronique et magnétique entre les deux centres métalliques U(V) via le ligand pontant π, ce qui pourrait favoriser le super-échange magnétique [1,8,11-14,19,20]. Il est à remarquer que la distance U(V)–U(V)

**CHAPITRE IV : Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide : une étude théorique.**

calculée d'environ 10.1 Å pour le complexe U2-naphthalène et se compare bien à celui de 10.103 Å rapporté pour le complexe AF para-phénylène-diimide diuranium(V) [32,36].

**III.2. Analyse de structure électronique :**

Afin d'étudier la structure électronique et la nature de la liaison métal-ligand, une analyse de population naturelle (NPA) [61], Mayer [62] et Nalewajski-Mrozek (NM) [63,64] ont été effectuées sur les complexes U2-naphthalène et U2-stilbène, dans leurs géométries d'équilibre optimisées, en utilisant la méthode ZORA/B3LYP/TZP. L'approche NPA s'est avérée une meilleure alternative à l'analyse de population de Mulliken [65] (MPA) pour sonder la covalence dans les complexes d'éléments f, conduisant à des résultats en meilleur accord avec les tendances expérimentales [66]. Pour les atomes d'azote et d'uranium liés (U–N), les charges nettes atomiques naturelles (q), ainsi que les indices de liaisons Mayer et Nalewajski-Mrozek (NM), sont reportés dans le tableau 2.

Les charges NPA sur les atomes d'uranium sont calculées à +0.74 dans le U2-naphthalène et +0.73 dans le U2-stilbène, c'est-à-dire beaucoup plus petites que la valeur formelle de +5 dans l'ion uranium pentavalent. Ceci est révélateur du caractère covalent relativement fort de la liaison métal-ligand (U–N) dans ces composés, en raison de la donation importante ligand-métal. Ces contributions covalentes proviennent principalement de la correspondance énergétique favorable entre les orbitales d/f du métal et celles des ligands [25,67,68]. Ceci n'est pas seulement important pour le ligand pontant du réseau dans les complexes U2-naphthalène et U2-stilbène, mais pourrait également favoriser des interactions de couplage de super-échange [1,5,6,11,32,33].

**Tableau 2 :** Calcul ZORA/B3LYB NPA des charges atomiques nettes (q en C), des ordres de liaison Mayer et NM moyennes U–N, N–C et C=C des complexes U2-stilbène et U2-naphthalène pour les états HS/BS.

Modèles	NPA (q)		U–N		N–C		C=C	
	U	N	Mayer	NM	Mayer	NM	Mayer	NM
<b>U<sub>2</sub>-naphthalene</b>								
<b>HS</b>	0.74	-0.55	1.791	2.701	1.140	1.278	1.306	1.295
<b>BS</b>	0.74	-0.55	1.784	2.715	1.143	1.251	1.304	1.292
<b>U<sub>2</sub>-stilbene</b>								
<b>HS</b>	0.73	-0.53	1.807	2.688	1.129	1.292	1.637	1.739
<b>BS</b>	0.73	-0.53	1.796	2.697	1.134	1.264	1.629	1.729

## CHAPITRE IV : Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide : une étude théorique.

Les ordres de liaison Mayer et NM du tableau 2 attestent en outre la nature covalente des liaisons U–N dans ces complexes et leur caractère de liaison multiple. En effet, nous calculons des ordres de liaison U–N Mayer et NM de 1.791 et 2.701, respectivement, pour U2-naphthalène, et de 1.807 et 2.688, respectivement, pour U2-stilbène, lorsque les deux espèces sont considérées dans leur état HS. Comme indiqué précédemment [1,5,6,11-14], la liaison multiple entre l'uranium et l'azote U=N, ainsi que la forte donation  $\pi$  ligand-métal, conduiront à une communication électronique importante qui peut favoriser le couplage de super-échange métal-métal.

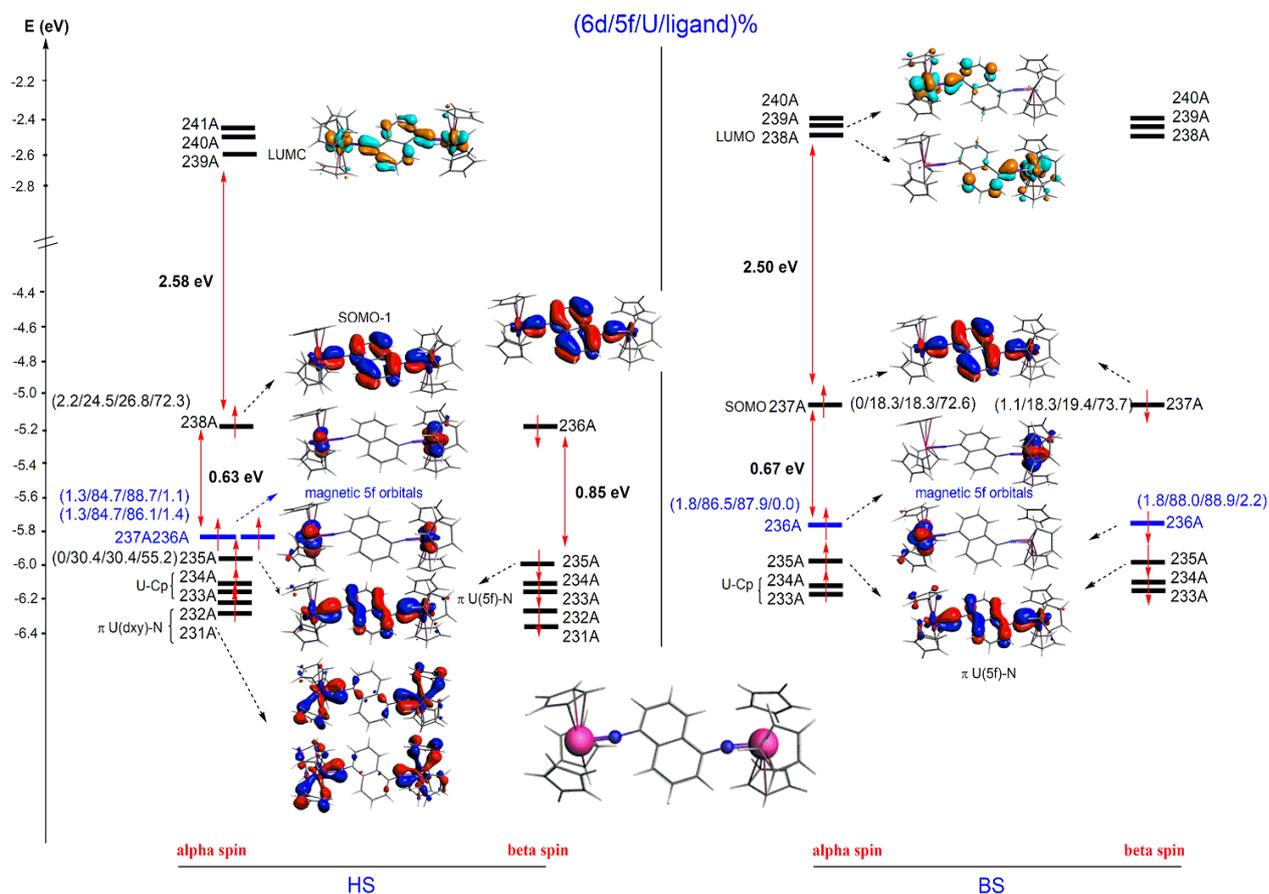
On conclue que les ordres de liaison calculés pour les liaisons N–C et C=C dans le tableau 2 certifient la délocalisation  $\pi$  du système pontant U–N–C d'électrons dans ces complexes.

### III.3. Analyse des orbitales moléculaires

Afin d'étudier le réseau  $\pi$  qui permet la communication électronique entre les deux centres de spin U(V), nous avons effectué une analyse MO à l'aide de B3LYP. Les diagrammes des OM frontière des modèles U2-naphthalène et U2-stilbène diimide dans leurs états HS/BS sont représentés sur les figures 5 et 6.

Dans ces diagrammes, la notation (6d/5f/U/ligand) % représente, respectivement, le pourcentage des contributions des orbitales atomiques 6d, 5f des métaux et celles des ligands.

## CHAPITRE IV : Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide : une étude théorique.



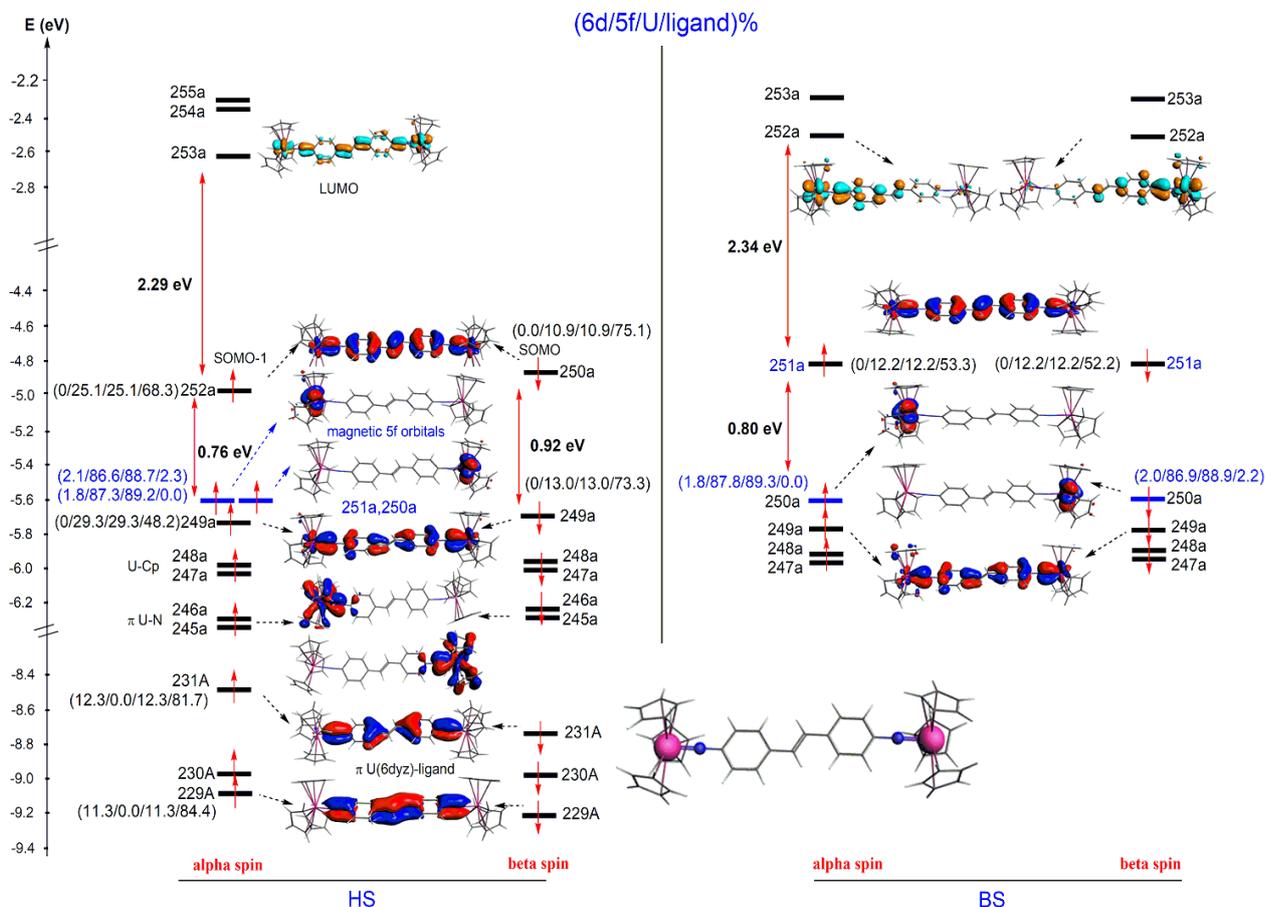
**Figure 6 :** Diagramme B3LYP Frontier MO du U<sub>2</sub>-naphtalène dans ses états HS/BS. Les MO occupés sont en bleu et rouge et les virtuels sont en cyan et marron.

Comme le montre la figure 5 (diagramme HS), l'OM occupée la plus élevée (HOMO) de U<sub>2</sub>-naphtalène dans son état HS (triplet) n'est pas une OM 5f pures. Cette orbitale est de type  $\pi$ , est entièrement délocalisée sur les deux métaux et le ligand pontant. Les composantes spins  $\alpha$  et  $\beta$  de l'HOMO ( $\alpha$ -238A et -236A), ne sont pas rigoureusement dégénérées en raison du formalisme DFT en spin non restreint. Cette OM présente des interactions covalentes  $\pi$ , impliquant des orbitales d'uranium 5f et celles du ligand pontant, comme le montrent les contributions en pourcentage.

Les deux orbitales de spin dégénérées  $\alpha$ -237A et  $\alpha$ -236A, d'énergie 0.63 eV, sont composées essentiellement d'orbitales 5f des deux métaux, avec pratiquement aucune contribution du ligand pontant. Il est à noter que les SOMO mono-occupées, portant les deux électrons de spin actifs  $5f^1-5f^1$  et responsables des propriétés magnétiques du complexe, sont délocalisés sur les deux centres de spin U(V). La délocalisation de l'orbitale 235A d'énergie plus basse, contribue à la capacité du ligand pontant à améliorer l'interaction de super-échange métal-métal. De même, pour l'état BS (Figure 3, droite), l'HOMO est composée des orbitales occupées de spin  $\alpha$ -237A et  $\beta$ -237A responsables de la liaison  $\pi$  métal-ligand, tandis que les deux SOMO, d'énergie inférieure (0.67

## CHAPITRE IV : Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide : une étude théorique.

eV), sont principalement composées d'orbitales 5f d'uranium et sont localisées sur les deux centres U(V). Dans l'état BS, les deux SOMO magnétiques 5f sont complètement localisées sur chacun des deux centres U(V). Plus particulièrement, la contribution 5f calculée est plus grande dans l'état BS que dans l'état HS, indiquant une plus grande implication des orbitales 5f dans la liaison métal-ligand favorisant une délocalisation électronique active [32,33,69].



**Figure 7 :** Diagramme B3LYP des OM frontière du U2-stilbène dans ses états HS/BS. Les OM occupées sont en bleu et rouge et les virtuels sont en cyan et marron.

Pour le complexe U2-stilbène, le diagramme HS/BS représenté sur la figure 6 est très similaire à celui du congénère U2-naphthalène. En effet, pour U2-stilbène dans les états HS et BS, les SOMO portant les deux électrons de spin actifs  $5f^1-5f^1$  sont localisés séparément sur les deux centres de spin métalliques U(V). En ce qui concerne l'énergie, les deux SOMO dégénérées sont plus stabilisées dans l'état BS (gap = 0.80 eV) que dans l'état HS (gap = 0.76 eV).

Il est clair que les facteurs électroniques qui conduisent au couplage AF, favorisant la communication magnétique entre les deux centres U(V), apparaissent déjà dans l'analyse OM.

## CHAPITRE IV : Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide : une étude théorique.

### IV. Propriétés magnétiques :

#### IV.1. Evaluation de la constante de couplage d'échange J :

Après l'analyse des OM, nous avons entamé celle des propriétés magnétiques en l'occurrence du couplage s'échange U(V)–U(V) dans les deux complexes. Il est à rappeler, que les mesures magnétiques de ces systèmes n'ont pas été clairement établies [37].

L'évaluation de la constante de couplage magnétique sera effectuée en utilisant l'approche DFT/BS [28,29]. Les deux complexes U2-naphthalène et U2-stilbène, présentent une configuration électronique  $5f^1-5f^1$ , des orbitales moléculaires et des modèles de niveau d'énergie similaires.

Dans le tableau 3, nous rapportons une analyse EDA (Energy Decomposition Analysis) des liaisons métal-ligand U–N en termes d'énergie de liaison totale (TBE), de la différence d'énergie ( $\Delta E$ ), de la valeur moyenne de l'opérateur de spin au carré  $\langle S^2 \rangle$  pour l'estimation de la contamination de spin, ainsi que les constantes de couplage d'échange calculées.  $J(\text{cm}^{-1})$  en utilisant la formule de Yamaguchi projetée par spin (voir supra).

**Tableau 3 :** Calcul ZORA/B3LYP des TBE (eV) pour les états HS et BS, différences d'énergie  $\Delta E$  (HS–BS) ( $\text{cm}^{-1}$ ), valeurs HS/BS  $\langle S^2 \rangle$ , et constante de couplage d'échange  $J(\text{cm}^{-1})$  pour les complexes U2-naphthalène et U2-stilbène diimide.

Complexes	TBE <sub>HS</sub>	TBE <sub>BS</sub>	$\Delta E$	$\langle S^2 \rangle_{\text{HS}}$	$\langle S^2 \rangle_{\text{BS}}$	J
U2-naphthalene	-591.8901	-591.8920	-15.48	2.14	1.18	-16.1
U2-Stilbene	-647.5112	-647.5122	-8.68	2.17	1.23	-9.0

Pour les systèmes  $5f^1-5f^1$  d'états HS (triplet), le tableau 3 montre que  $\langle S^2 \rangle_{\text{HS}}$  présente des valeurs correctes ( $\sim 2$ ), indiquant très faible contamination de spin. De plus, comme prévu, les valeurs de  $\langle S^2 \rangle_{\text{BS}}$  calculées sont intermédiaires entre celles des états singulet ( $\langle S^2 \rangle = 0$ ) et triplet ( $\langle S^2 \rangle = 2$ ). Pour les deux systèmes, l'énergie BS est calculée légèrement mais significativement inférieure à celle de HS, indiquant un caractère AF de l'interaction de couplage d'échange U(V)–U(V).

Comme le montre le tableau 3, les valeurs J calculées pour l'U2-naphthalène ( $-16.1 \text{ cm}^{-1}$ ) et l'U2-stilbène ( $-9.04 \text{ cm}^{-1}$ ) sont nettement différentes, mais se comparent plutôt bien avec celles, variant de  $-12$  à  $-19 \text{ cm}^{-1}$ , rapportées dans la littérature pour les espèces diimide diuranium(V) [1,5,30,32,36].

## CHAPITRE IV : Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide : une étude théorique.

Il est à noter que la fonctionnelle hybride PBE0 donne des différences d'énergie HS/BS beaucoup plus élevées par rapport à B3LYP, que ce qui est attendu pour les systèmes magnétiques binucléaires actinide diimide [1,11,30-33,36,69]. Par conséquent, les calculs PBE0 conduisent à des valeurs trop surestimées du couplage, soit  $-77,2$  et  $-59,6$   $\text{cm}^{-1}$  pour U2-naphthalène et U2-stilbène, respectivement.

Nous concluons que la fonctionnelle B3LYP semble être plus adaptées pour modéliser les interactions d'échange et super-échange magnétiques dans les complexes organoactinides.

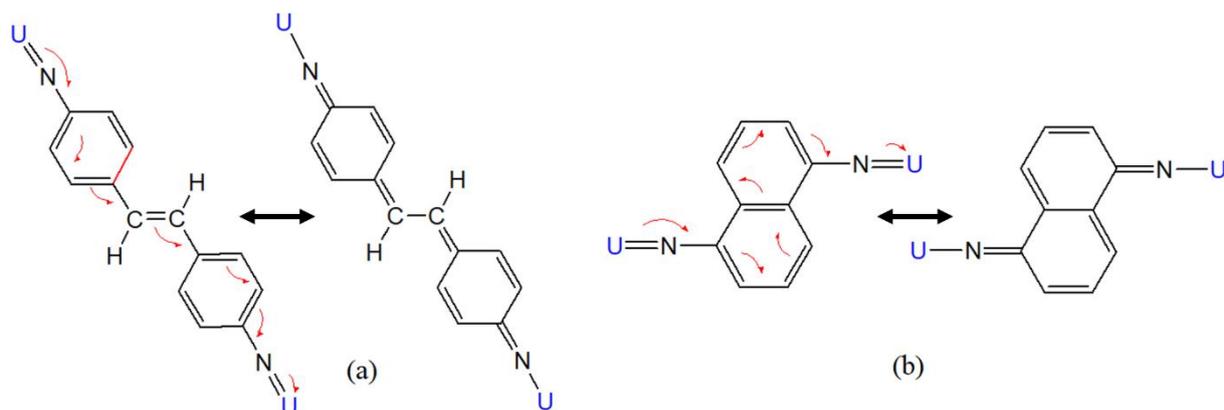
Comme indiqué dans par plusieurs études [1,5,6,11-14], les effets géométriques et électroniques sur la constante de couplage d'échange sont comparables. En effet, il a été noté que dans plusieurs systèmes diuranium(V) avec de longues distances métal-métal ( $>10$  Å), la conjugaison à travers le ligand  $\pi$  pontant, est susceptible de favoriser la communication électronique, conduisant à un couplage de super-échange AF [1,19,32,33,36,69,70].

Par conséquent, l'amplitude de l'échange magnétique dans U2-naphthalène et U2-stilbène résultera de deux effets opposés : (i) les grandes distances métal-métal (Tableau 1), induisant de faibles valeurs de J, et (ii) des effets de délocalisation des électrons, qui conduisent à des valeurs de J importantes [37].

Étant donné que les effets de délocalisation des électrons devraient être similaires dans U2-naphthalène et U2-stilbène comme schématisés sur la Figure 8, la différence de couplage d'échange est probablement due à la distance U—U plus grande dans ce dernier complexe (Tableau 1).

En particulier, la distance U—U dans U2-stilbène est calculée ( $\sim 16.2$  Å) plus longue que dans d'autres composés diimides pontés similaires [1], telles que celles reportées dans l'étude par Newell et al. [19] traitant du complexe para-diéthynylbenzène (DEB) diuranium(IV) [(NN3)2U2(p-DEB)] {NN'3=[N(CH2CH2NSitBuMe2)3]} et dont la distance U—U assez longue de  $12.9499(1)$  Å observée par RX. Selon cette même étude, un faible couplage antiferromagnétique  $5f_2-5f_2$  de  $\sim 0.1$   $\text{cm}^{-1}$ .

## CHAPITRE IV : Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide : une étude théorique.



**Figure 8 :** Structures de résonance des complexes (a) U<sub>2</sub>-stilbène et (b) U<sub>2</sub>-naphthalène. Les groupes Cp ne sont pas représentés.

Dans une autre étude plus récente rapportée par le groupe de Kiplinger et al. [69], où une communication électronique entre des centres U(IV) séparés par une distance 10.956 Å et pontés par un groupement phénylène-diketimide, et présentant une configuration 5f<sup>2</sup>–5f<sup>2</sup>.

Pour le même système, l'étude DFT/B3LYP rapportée par Meskaldji et al. [33], en considérant une distance U—U calculée de 11.057 Å, a conclu un faible couplage d'échange antiferromagnétique ( $J < 5 \text{ cm}^{-1}$ ).

Plus intéressant encore, un autre complexe dinucléaire U(V)—U(V) rapporté par Walensky et al. [70], où les deux centres paramagnétiques U(V) liés par le groupement pontant para-benzoquinone, présentent un faible couplage AF ( $J = -0.6 \text{ cm}^{-1}$ ).

Ces résultats sont également valables pour les complexes à pont oxo [34,35], pour lesquels ces études ont révélé que le couplage d'échange magnétique est plus sensible aux changements de la géométrie du noyau distance (distance U—U et angles UOU), qu'aux modifications de l'environnement de coordination autour le noyau magnétique. A l'inverse, pour le système U(V)-U(V) pentavalent modèle [ $\{\text{U}(\text{NtBu})_2(\text{I})_2(\text{bpy})\}_2$ ], dont le caractère AF est observé, l'étude DFT/BS menée par Spencer et al. [30] a conduit à une constante de couplage  $J$  de  $-12 \text{ cm}^{-1}$ , plus faible par rapport à des systèmes diuranium(V) para-bis(imido) avec des distances U(V)—U(V) plus grandes [32].

Dans de tels cas, la nature électronique du pont, plutôt que la distance entre les atomes métalliques, détermine la nature du couplage super-échange F ou AF qui se produit.

## CHAPITRE IV : Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide : une étude théorique.

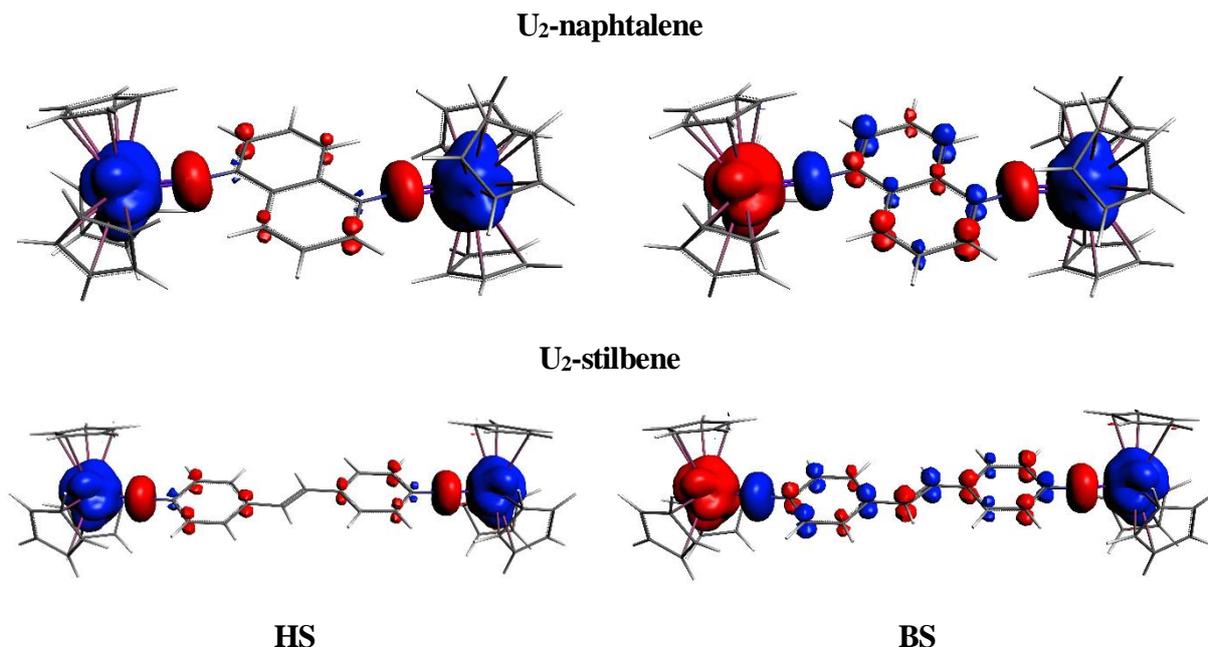
### IV.2. Densités de spin :

Pour mieux comprendre le caractère magnétique des systèmes U2-naphthalène et U2-stilbène et expliquer leurs différentes constantes de couplage d'échange, l'analyse de la densité de spin a été effectuée pour les états HS et BS. Selon Olivier Kahn [71], le couplage d'échange ou super-échange peut s'expliquer par les phénomènes de polarisation et de délocalisation de spin. Pour U2-naphthalène et U2-stilbène, les distributions de densité de spin obtenues (différence entre les densités d'électrons  $\alpha$  et  $\beta$ ) le long du pont reliant les deux centres métalliques magnétiques U(V), sont affichés sur la figure 6. De plus, comme indiqué dans le tableau 4, les analyses NPA et les charges dérivées multipolaires (MDC) [72] des populations de spins atomiques, conduisent à des résultats équivalents, bien que NPA donne une population de spins métalliques supérieure à 1 en valeur absolue par rapport au résultat de l'analyse MDC.

Comme le montre la figure 8, la densité de spin à l'état HS est principalement localisée sur les deux centres uranium(V) et azote, avec une faible densité étalée le long du pont reliant les deux métaux. Il est à noter un appauvrissement important au niveau de la liaison C7=C12 et C9=C10 des complexes U2-naphthalène et U2-stilbène, respectivement. Par contre, dans les états BS des deux systèmes, les deux centres magnétiques U(V) sont couplés AF, avec des contributions significatives de densité de spin des atomes de ligand pontés, et aucun appauvrissement majeur. L'effet de la polarisation et de la délocalisation du spin dans le mécanisme entraînant le couplage AF dans U2-naphthalène et U2-stilbène, apparaît clairement dans l'état BS, à travers la distribution de densité de spin. Nous notons également que les ligands Cp ne sont pratiquement pas impliqués dans ce couplage et, par conséquent, ne devraient pas jouer un rôle significatif. Ceci justifie a posteriori l'utilisation de Cp au lieu de MeCp pour la modélisation actuelle des composés uranifères synthétisés [37].

A partir des données du tableau 5, nous notons que les états HS des deux systèmes présentent des densités de spin quasi-localisées sur les deux centres magnétiques d'uranium (V), avec des valeurs non négligeables sur les atomes d'azote voisins et seulement une légère délocalisation au sein des ligands pontant naphthalène et stilbène.

CHAPITRE IV : Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide : une étude théorique.



**Figure 9** : Surfaces isodensité de spin pour l'état HS triplet et BS de U<sub>2</sub>-naphthalène (en haut) et U<sub>2</sub>-stilbène (en bas) (couleur bleu/rouge : densité de spin positive/négative). Les isodensités correspondent à 0.0025 e bohr<sup>-3</sup>.

Le tableau 5 montre aussi une accumulation plus élevée de densité de spin entre les deux centres magnétiques, lors du passage des états HS à BS. De plus, les densités de spin naturel (NPA) de l'U<sub>2</sub>-naphthalène sur les atomes d'uranium sont de 1.37 dans l'état HS, alors qu'elles deviennent -1.4 et 1.4 dans l'état BS. Une tendance similaire est observée pour le U<sub>2</sub>-stilbène. Notamment, la remarquable alternance de signe des densités de spin BS le long du trajet reliant les deux centres magnétiques, due à la polarisation de spin, met en évidence un couplage super-échange de nature AF.

Comme on peut le voir sur la figure 8, les atomes C7 et C12 dans U<sub>2</sub>-naphthalène et C9 et C10 dans U<sub>2</sub>-stilbène, présentent des populations de spin presque nulles dans les états HS, tandis que dans les états BS, les densités de spin correspondantes sont augmentées par spin-délocalisation. Cette tendance semble être plus prononcée dans U<sub>2</sub>-naphthalène que dans U<sub>2</sub>-stilbène, et est susceptible d'expliquer la différence de force de couplage d'échange (tableau 3).

**CHAPITRE IV : Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide : une étude théorique.**

**Tableau 4 :** Calcul ZORA/B3LYP/NPA et MDC des populations de spin naturel atomique, numéroté sur la figure 3, des états HS/BS des complexes modèles U2-naphthalène et U2-stilbène diimide.

U <sub>2</sub> -naphthalene					U <sub>2</sub> -Stilbene				
Atom	NPA		MDC		Atom	NPA		MDC	
	HS	BS	HS	BS		HS	BS	HS	BS
<b>U1</b>	1.370	-1.400	0.969	-0.989	<b>U1</b>	1.392	-1.434	0.993	-1.022
<b>N2</b>	-0.197	0.209	-0.100	0.106	<b>N2</b>	-0.214	0.219	-0.111	0.113
<b>C3</b>	0.028	-0.053	0.012	-0.029	<b>C3</b>	0.030	-0.055	0.014	-0.033
<b>C4</b>	-0.045	0.069	-0.040	0.063	<b>C4</b>	-0.040	0.055	-0.036	0.049
<b>C5</b>	0.007	-0.036	0.004	-0.033	<b>C5</b>	0.013	-0.035	0.010	-0.031
<b>C6</b>	-0.034	0.062	-0.034	0.061	<b>C6</b>	-0.033	0.055	-0.030	0.046
<b>C7</b>	-0.012	-0.040	-0.018	0.047	<b>C7</b>	0.014	-0.036	0.011	-0.031
<b>C8</b>	0.028	0.053	0.012	0.029	<b>C8</b>	-0.037	0.055	-0.033	0.045
<b>C9</b>	-0.045	-0.069	-0.007	-0.063	<b>C9</b>	-0.011	-0.033	-0.007	-0.026
<b>C10</b>	0.007	0.036	0.004	0.033	<b>C10</b>	-0.010	0.032	-0.007	0.027
<b>C11</b>	-0.034	-0.062	-0.034	-0.061	<b>C11</b>	-0.037	-0.058	-0.033	-0.049
<b>C12</b>	-0.012	0.040	-0.014	-0.048	<b>C12</b>	0.016	0.037	0.013	0.032
<b>N13</b>	-0.197	-0.209	-0.100	-0.106	<b>C13</b>	-0.040	-0.053	-0.036	-0.047
<b>U14</b>	1.370	1.400	0.969	0.989	<b>C14</b>	0.034	0.057	0.016	0.034
					<b>C15</b>	-0.044	-0.059	-0.041	-0.053
					<b>C16</b>	0.016	0.037	0.013	0.033
					<b>N17</b>	-0.212	-0.220	-0.106	-0.118
					<b>U18</b>	1.394	1.431	1.003	1.031

**V. Conclusions :**

Les interactions de couplage d'échange magnétique dans les complexes diuranium(V) diimide pontés [Cp<sub>3</sub>UV]<sub>2</sub>(μ-L) (L = stilbène et naphthalène), présentant une configuration électronique 5f<sup>1</sup>-5f<sup>1</sup>, ont été étudiées pour la première fois à l'aide de la méthode relativiste scalaire DFT/ZORA, combinée avec les fonctionnelles hybrides B3LYP et PBE0 et la symétrie brisée (BS). L'approche théorique utilisée a permis de prédire le caractère antiferromagnétique (AF) des deux complexes d'uranium, en bon accord avec la littérature. Les résultats B3LYP semblent être plus fiables que ceux issus de la PBE0. De plus, le couplage de super-échange a été rationalisé en fonction des

#### CHAPITRE IV : Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide : une étude théorique.

distributions naturelles de densité de spin, révélant le rôle crucial de la polarisation et de la délocalisation de spin dans les interactions AF. De telles interactions dans les systèmes étudiés sont médiées par les ponts diimides aromatiques et sont principalement dues au recouvrement efficace entre les orbitales 5f des métaux U(V) et les orbitales atomiques d'azote. Les OM résultantes sont réparties le long du chemin reliant les deux centres magnétiques U(V).

L'analyse des ordres de liaisons Mayer et Nalewajski-Mrozek (NM) révèle le caractère multiple de la coordination  $\pi$  U=N. Les effets de covalence et la forte donation ligand-métal favorisent la communication électronique et magnétique métal-métal.

Grâce à cette approche ZORA/B3LYP/BS, des informations précieuses peut être prédites sur le rôle crucial des ligands pontant et peut être utilisée pour développer des modèles de composés d'uranium (V) présentant un couplage magnétique de super-échange significatif.

**CHAPITRE IV : Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide : une étude théorique.**

**VI. Références :**

- [1] Belkhiri L, Le Guennic B, Boucekkine A (2019) DFT Investigations of the Magnetic Properties of Actinide Complexes. *Magnetochemistry*. 5:15. DOI:10.3390/magnetochemistry5010015.
- [2] Feng M, Tong M-L. (2018) Single Ion Magnets from 3d to 5f: Developments and Strategies. *Chem. Eur. J.* 24:7574–7594. DOI :10.1002/chem.201705761
- [3] Liddle ST, van Slageren, Layfield R, A Murugesu, M Eds (2015) Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism. J Wiley VCH/ Weinheim 315–340. DOI :10.1002/anie.201509764
- [4] Magnani N. (2014) Spectroscopic and magnetic investigations of actinide-based nanomagnets. *Int J Quantum Chem.* 114: 755–759. DOI : 10.1002/qua.24656
- [5] Rinehart JD, Harris TD, Kozimor SA, Bartlett BM, Long JR (2009) Magnetic Exchange Coupling in Actinide-Containing Molecules. *Inorg Chem* 48: 3382–3395. DOI: 10.1021/ic801303w
- [6] Lukens WW, MD Walter (2010) Quantifying Exchange Coupling in f-Ion Pairs Using the Diamagnetic Substitution Method. *Inorg Chem* 49: 4458–4465. DOI: 10.1021/ic100120d
- [7] Boucekkine A, Belkhiri L (2013) f-Element Complexes. In: Jan Reedijk and Kenneth Poepelmeier, Editors. *Comprehensive Inorganic Chemistry II*. Oxford: Elsevier 9: 277-319. DOI: 10.1016/B978-0-08-097774-4.00910-4.
- [8] Tatebe CJ, Kiemnicki JJ, Higgins RF, Ward RJ, Natoli SN, Langford JC, Christopher LClark, Matthias Zeller, Paul Wenthold, Matthew PShores, Justin RWalensky, Suzanne CBart (2019) Investigation of the Electronic Structure of Aryl-Bridged Dinuclear U(III) and U(IV) Compounds. *Organometallics* 38(5) : 1031-1040. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00794>
- [9] Spivak M, Vogiatzis KD, Cramer CJ, de Graaf C, Gagliardi L (2017) Quantum Chemical Characterization of Single Molecule Magnets Based on Uranium. *J Phys Chem A* 121: 1726–1733. DOI : 10.1021/acs.jpca.6b10933
- [10] Gaggioli CA, Gagliardi L (2018) Theoretical Investigation of Plutonium-Based Single-Molecule Magnets. *Inorg Chem* 57 : 8098–8105. DOI : 10.1021/acs.inorgchem.8b00170.
- [11] Gardner BM, King DM, Tuna F, Wooles AJ, Chilton NF, Liddle ST (2017) Assessing Crystal Field and Magnetic Interactions in Diuranium UIV–E–UIV cores (E = S, Se, Te). *Chem Sci* 8 : 6207–6217. DOI :10.1039/C7SC01998J
- [12] Liddle ST, van Slageren J (2015) Improving f-element single molecule magnets. *Chem Soc Rev* 44: 6655–6668. DOI: 10.1039/c5cs00222b

**CHAPITRE IV : Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide : une étude théorique.**

- [13] Rinehart JD, Long JR (2011) Exploiting Single-Ion Anisotropy in the Design of f-Element Single-Molecule Magnets. *Chem Sci* 2: 2078–2085. DOI: 10.1039/C1SC00513H
- [14] Meihaus KR, Long JR (2015) Actinide-Based Single-Molecule Magnets. *Dalton Trans Int Ed* 44: 2517–2528. DOI: 10.1039/c4dt02391a
- [15] McAdams SG, Ariciu AM, Kostopoulos AK, Walsh JPS, Tuna F (2017) Molecular single-ion magnets based on lanthanides and actinides: Design considerations and new advances in the context of quantum technologies. *Coord Chem Rev* 346: 216–239. DOI: 10.1016/j.ccr.2017.03.015
- [16] Magnani N, Caciuffo R (2018) Future Directions for Transuranic Single Molecule Magnets. *Inorganics* 6: 26. DOI: 10.3390/inorganics6010026
- [17] Pedersen KS, Dreiser J, Weihe H, Sibille R, Johannesen HV, Sorensen MA, Nielsen BE, Sigrist M, Mutka H, Rols S, Bendix J, Piligkos S (2015) Design of Single-Molecule Magnets: Insufficiency of the Anisotropy Barrier as the Sole Criterion. *Inorg Chem* 54: 7600–7606. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01209
- [18] Neidig ML, Clark DL, Martin RL (2013) Covalency in f-element complexes. *Coord Chem Rev* 257: 394–406. DOI: 10.1016/j.ccr.2012.04.029
- [19] Newell BS, Rapp AK, Shores MP (2010) Experimental Evidence for Magnetic Exchange in Di- and Trinuclear Uranium(IV) Ethynylbenzene Complexes. *Inorg Chem* 49: 1595–1606. DOI: 10.1021/ic901986w
- [20] Hohloch S, Pankhurst JR, Jaekel EE, Parker BF, Lussier DJ, Garner ME, Booth CH, Love JB, Arnold J (2017) Benzoquinonoid-bridged dinuclear actinide complexes. *Dalton Trans Int Ed* 46: 11615–11625. DOI:10.1039/C7DT02728A
- [21] Mills DP, Moro F, McMaster J, van Slageren J, Lewis W, Blake AJ, Liddle STA (2011) Delocalized Arene-Bridged Diuranium Single-Molecule Magnet. *Nat Chem* 3: 454–460. DOI: 10.1038/NCHEM.1028
- [22] Døssing A (2014) Recent advances in the coordination chemistry of hydroxo-bridged complexes. *Coord Chem Rev* 280: 38–53. DOI: 10.1016/j.ccr.2014.08.005.
- [23] Neese F (2009) Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory: From fundamental theory to exchange coupling. *Coord Chem Rev* 253: 526–563. DOI:10.1016/j.ccr.2008.05.014
- [24] Gryaznov D, Heifets E, Sedmidubsky D (2010) Density functional theory calculations on magnetic properties of actinide compounds. *Phys Chem Chem Phys* 12: 12273–12278. DOI: 10.1039/C0CP00372G.

**CHAPITRE IV : Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide : une étude théorique.**

- [25] Reta D, Ortu F, Randall S, Mills DP, Chilton NF, Winpenny REP, Natrajan L, Edwards B, Kaltsoyannis N (2018) The performance of density functional theory for the description of ground and excited state properties of inorganic and organometallic uranium compounds. *J Organomet Chem* 857: 58–74. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.09.021
- [26] Becke AD (1993) Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J Chem Phys* 98: 5648. DOI: 10.1063/1.464913
- [27] Lee C, Yang W, Parr RG (1988) Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B: Condens Matter Mater Phys* 37: 785. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785
- [28] Noodleman LJ, Davidson ER (1986) Ligand spin polarization and antiferromagnetic coupling in transition metal dimers. *J Chem Phys* 109: 131–143. DOI: 10.1016/0301-0104(86)80192-6
- [29] Noodleman LJ, Peng CY, Case DA, Mouesca JM (1995) Orbital interactions, electron localization and spin coupling in iron-sulfur clusters. *Coord Chem Rev* 144: 199–244. DOI: 10.1016/0010-8545(95)07011-L
- [30] Spencer LP, Schelter EJ, Yang P, Gdula RL, Scott BL, Thompson JD, Kiplinger JL, Batista ER, Boncella JM (2009) Cation-cation interactions, magnetic communication, and reactivity of the pentavalent uranium ion  $[U(NtBu)_2]^+$ . *Angew Chem Int Ed* 48: 3795–3798. DOI: 10.1002/anie.200806190
- [31] Páez-Hernández D, Murillo-López JA, Arratia-Pérez R (2012) Optical and Magnetic Properties of the Complex Bis(dicyclooctatetraenyl)diuranium. A Theoretical View. *Organometallics* 31: 6297–6304. DOI: 10.1021/om300560h
- [32] Meskaldji S, Belkhiri A, Belkhiri L, Boucekkine A, Ephritikhine M (2012) Magnetic exchange coupling in imido bimetallic uranium(V) complexes. A relativistic DFT study. *C R Chimie* 15: 184–191. DOI:10.1016/j.crci.2011.07.006.
- [33] Meskaldji S, Zaiter A, Belkhiri L, Boucekkine A (2012) A relativistic DFT study of magnetic exchange coupling in ketimide bimetallic uranium(IV) complexes. *Theor Chem Acc* 131: 1151. DOI 10.1007/s00214-012-1151-9.
- [34] Teyar B, Belkhiri L, Costuas K, Boucekkine A, Meyer K (2016) Electronic Structure and Magnetic Properties of Dioxo-Bridged Diuranium Complexes with Diamond-Core Structural Motifs: A Relativistic DFT Study. *Inorg Chem* 55: 2870–2881. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02704
- [35] Teyar B, Boucenina S, Belkhiri L, Le Guennic B, Boucekkine A, Mazzanti M (2019) Theoretical Investigation of the Electronic Structure and Magnetic Properties of Oxo-Bridged

## CHAPITRE IV : Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide : une étude théorique.

- Uranyl(V) Dinuclear and Trinuclear Complexes. *Inorg Chem* 58, 15: 10097-10110. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01237>
- [36] Rosen RK, Andersen RA, Edelstein NMJ (1990)  $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_3\text{U}]_2[(\mu\text{-}1,4\text{-N}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ : a bimetallic molecule with antiferromagnetic coupling between the uranium centers. *J Am Chem Soc* 112: 4588–4590. <https://doi.org/10.1021/ja00167a092>
- [37] Rosen RK (1989) Reaction of Tris(cyclopentadienyl)uranium compounds with amines, azides, and related ligands. Thesis of dissertation, California. <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc1451039/>
- [38] te Velde G, Bickelhaupt FM, Baerends EJ, Fonseca Guerra C, van Gisbergen, SJA, Snijder JG, Ziegler T (2001) *Chemistry with ADF*. *J Comput Chem* 22: 931-967. <https://doi.org/10.1002/jcc.1056>
- [39] ADF 2019.302, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- [40] van Lenthe E, Baerends EJ, Snijders JG (1993) Relativistic regular two-component Hamiltonians. *J Chem Phys* 99: 4597-4610. <https://doi.org/10.1063/1.466059>
- [41] van Lenthe E, Ehlers AE, Baerends EJ (1999) Geometry optimization in the Zero Order Regular Approximation for relativistic effects, *J Chem Phys* 110: 8943-8953. <https://doi.org/10.1063/1.478813>
- [42] Becke AD (1988) Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour. *J Phys Rev A, General Physics* 38: 3098–3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
- [43] Perdew JP (1986) Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys Rev B* 33: 8822–8824. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8822>
- [44] Perdew JP, Wang Y (1992) Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys Rev B* 45: 13244-13249. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
- [45] Gaunt AJ, Reilly SD, Enriquez AE, Scott BL, Ibers JA, Sekar P, Ingram KIM, Kaltsoyannis N, Neu MP (2008) Experimental and Theoretical Comparison of Actinide and Lanthanide Bonding in  $M[\text{N}(\text{EPR}_2)_2]_3$  Complexes (M = U, Pu, La, Ce; E = S, Se, Te; R = Ph, <sup>i</sup>Pr, H). *Inorg Chem* 47: 29–41. <https://doi.org/10.1021/ic701618a>
- [46] Graves CR, Yang P, Kozimor SA, Vaughn AE, Clark DL, Conradson SD, Schelter EJ, Scott BL, Thompson JD, Hay PJ, Morris DE, Kiplinger JL (2008) Organometallic

**CHAPITRE IV : Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide : une étude théorique.**

- Uranium(V)–Imido Halide Complexes: From Synthesis to Electronic Structure and Bonding. *J Am Chem Soc* 130(15): 5272–5285 <https://doi.org/10.1021/ja711010h>
- [47] Becke AD (1993) Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J Chem Phys* 98: 5648. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
- [48] Lee C, Yang W, Parr RG (1988) Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B* 37: 785. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- [49] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1996) Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *J Chem Phys* 105: 9982. <https://doi.org/10.1063/1.472933>
- [50] Elkechai A, Belkhiri L, Amarouche M, Clappe C, Boucekkine A, Hauchard D, Ephritikhine M (2009) A DFT and experimental investigation of the electron affinity of the triscyclopentadienyl uranium complexes Cp<sub>3</sub>UX. *Dalton Trans Int Ed* 2843-2849. <https://doi.org/10.1039/b820873e>
- [51] Zhekova H, Seth M, Ziegler T (2011) Introduction of a New Theory for the Calculation of Magnetic Coupling Based on Spin–Flip Constricted Variational Density Functional Theory. Application to Trinuclear Copper Complexes which Model the Native Intermediate in Multicopper Oxidases. *J Chem Theory Comput* 7: 1858–1866. <https://doi.org/10.1021/ct200141v>
- [52] Ciofini I, Daul CA (2003) DFT calculations of molecular magnetic properties of coordination compounds. *Coord Chem Rev* 238–239: 187–209. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(02\)00330-2](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(02)00330-2)
- [53] Selmi W, Abdelhak J, Marchivie M, Chastanet G, Zid MF(2017) An investigation by DFT of the electronic structure and magnetic properties of a novel l-oxo-iron(III) complex with the 1,10-phenanthroline ligand. *J Polyhedron* 123: 441–452. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.12.012>
- [54] Schultz NE, Zhao Y, Truhlar DG (2005) Density Functionals for Inorganometallic and Organometallic Chemistry. *J Phys Chem A* 109: 11127–11143. <https://doi.org/10.1021/jp0539223>.
- [55] Onishi T, Yamaki D, Yamaguchi K, Takano Y (2003) Theoretical calculations of effective exchange integrals by spin projected and unprojected broken-symmetry methods. I. Cluster models of K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-type solids. *J Chem Phys* 118: 9747–9761. <https://doi.org/10.1063/1.1567251>

**CHAPITRE IV : Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide : une étude théorique.**

- [56] Ruiz E, Cano J, Alvarez S, Alemany P (1999) Broken symmetry approach to calculation of exchange coupling constants for homobinuclear and heterobinuclear transition metal complexes. *J Comp Chem* 20: 1391-1400. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1096-987x\(199910\)20:13<1391::aid-jcc6>3.0.co;2-j](https://doi.org/10.1002/(sici)1096-987x(199910)20:13<1391::aid-jcc6>3.0.co;2-j)
- [57] Moreira IdPR, Costa R, Filatov M, Illas F (2007) Restricted Ensemble-Referenced Kohn–Sham versus Broken Symmetry Approaches in Density Functional Theory: Magnetic Coupling in Cu Binuclear Complexes. *J Chem Theory Comput* 3: 764–774. <https://doi.org/10.1021/ct7000057>
- [58] Graves CR, Yang P, Kozimor SA, Vaughn AE, Clark DL, Conradson SD, Schelter EJ, Scott BL, Thompson JD, Hay PJ, Morris DE, Kiplinger JL (2008) Organometallic Uranium(V)-Imido Halide Complexes: From Synthesis to Electronic Structure and Bonding. *J Am Chem Soc* 130: 5272–5285. <https://doi.org/10.1021/ja711010h>
- [59] Brennan JG, Andersen RA (1985) Electron-transfer reactions of trivalent uranium. Preparation and structure of the uranium metallocene compounds (MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>U:NPh and [(MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>U]<sub>2</sub>[.mu.-.eta.1,.eta.2-PhNCO]. *J Am Chem Soc* 107: 514–516. <https://doi.org/10.1021/ja00288a047>
- [60] Belkhir L, Lissillour R, Boucekkine A (2005) The actinide–imide bonding revisited: A relativistic DFT study. *J Mol Struct (theochem)* 757: 155-164. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2005.09.022>
- [61] Reed AE, Curtiss LA, Weinhold F (1988) Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chem Rev* 88: 899-926. <https://doi.org/10.1021/cr00088a005>
- [62] Mayer I (1983) Charge, bond order and valence in the ab initio SCF theory. *Chem Phys Lett* 97: 270-274. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(83\)80005-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(83)80005-0)
- [63] Nalewajski RF, Mrozek J (1994) Modified valence indices from the two-particle density matrix. *Int J Quantum Chem* 51: 187-200. <https://doi.org/10.1002/qua.560510403>
- [64] Nalewajski RF, Mrozek J, Michalak A (1997) Two-electron valence indices from the Kohn-Sham orbitals. *Int J Quantum Chem* 61: 589-601. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-461x\(1997\)61:3<589::aid-qua28>3.0.co;2-2](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-461x(1997)61:3<589::aid-qua28>3.0.co;2-2)
- [65] Mulliken RS (1955) Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I. *J Chem Phys* 23: 1833-1840. <http://doi.org/10.1063/1.1740588>
- [66] Wu H, Wu QY, Wang CZ, Lan JH, Liu ZR, Chai ZF, Shi WQ (2016) New insights into the selectivity of four 1,10-phenanthroline-derived ligands toward the separation of trivalent

**CHAPITRE IV : Structure électronique et propriétés magnétiques des complexes diuranium(V) pontés naphthalène et stilbène-diimide : une étude théorique.**

- actinides and lanthanides: a DFT based comparison study. *Dalton Trans. Int Ed* 2016, 45, 8107–8117. <https://doi.org/10.1039/c6dt00296j>
- [67] Jones MB, Gaunt AJ, Gordon JC, Kaltsoyannis N, Neu MP, Scott BL (2013) Uncovering f-element bonding differences and electronic structure in a series of 1:3 and 1:4 complexes with a diselenophosphate ligand. *Chem Sci* 4:1189-1203. <https://doi.org/10.1039/c2sc21806b>
- [68] Berryman VEJ, Whalley ZJ, Shephard JJ, Ochiai T, Price AN, Arnold PL, Parsons S, Kaltsoyannis N (2019) Computational analysis of M–O covalency in  $M(OC_6H_5)_4$  ( $M = Ti, Zr, Hf, Ce, Th, U$ ). *Dalton Trans Int Ed* 48: 2939-2947. <https://doi.org/10.1039/c8dt05094e>
- [69] Schelter EJ, Veauthier JM., Graves CR, John KD, Scott BL, Thompson JD, Pool-Davis-Tourneir JA, Morris DE, Kiplinger JL (2008) 1,4-dicyanobenzene as a scaffold for the preparation of bimetallic actinide complexes exhibiting metal-metal communication. *J Chem Eur* 14: 7782–7790. <https://doi.org/10.1002/chem.200800585>.
- [70] Myers AJ, Rungthanaphatsophon P, Behrle AC, Vilanova SP, Kelley SP, Lukens WW, Walensky JR (2018) Structure and properties of  $[(4,6-^tBu_2C_6H_2O)_2Se]_2An(THF)_2$ ,  $An = U, Np$ , and their reaction with p-benzoquinone. *Chem Commun* 54: 10435-10438. <https://doi.org/10.1039/c8cc05244a>
- [71] Kahn O (1993) *Molecular Magnetism*. VCH publishers, New York:,1-380. ISBN 1-56081-566-3
- [72] Swart M, van Duijnen PTh, Snijders JG (2001) A charge analysis derived from an atomic multipole expansion. *J Comput Chem* 22(1): 79-88. [https://doi.org/10.1002/1096-987X\(20010115\)22:1<79::AID-JCC8>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1096-987X(20010115)22:1<79::AID-JCC8>3.0.CO;2-B)

---

---

## **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**

---

---

## CONCLUSION & PERSPECTIVES

Nos travaux de recherche comprenaient une étude quantique dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité relativiste (DFT) de complexes organométalliques d'éléments f, en particulier des complexes contenant de l'uranium comme élément lourd, et qui n'ont pas été sujets à des études théorique systématique jusqu'à ce jour, nous avons essayé de comprendre et de quantifier leurs comportements magnétiques après avoir analysé leurs structures électroniques, modéliser les structures moléculaires et avoir révélé le rôle des orbitales f du métal dans la création des liaisons métal-ligand, et de comprendre leurs propriétés physico-chimiques.

Nous avons étudié la structure géométrique de quatre complexes organométallique U(IV)-U(IV) ethynediyl-bispyrazine diuranium et imino-amido quinoid diuranium, et U(V)-U(V) naphthalène-diimide et stilbène-diimide, de façon détaillée par l'application de la méthode DFT/ZORA relativiste couplée avec la fonctionnelle GGA (BP86) d'échange et de corrélation de Becke et Perdew, ce qui nous a donné des résultats en accord avec les données expérimentales.

Nous nous sommes intéressés après confirmation de l'affinité de la méthode utilisée, à quantifier le comportement magnétique par des études utilisant des calculs relativistes DFT/ZORA, combinés avec les fonctionnelles hybrides B3LYP et PBE0 et moyennant l'approche de la Symétrie Brisée. L'utilisation de cette combinaison de méthodes et des approches nous a permis de prédire et de déduire le caractère antiferromagnétique (AF) de chacun de ces systèmes moléculaires. Ainsi, nous avons été conclus que les résultats obtenus avec la fonctionnelle hybrides B3LYP sont plus fiables que celle de la fonctionnelle PBE0 pour ce type des calculs.

D'autre part, la rationalisation du couplage d'échange a été faite selon l'analyse des distributions de la densité de spin naturelle, qui prouve le rôle important de la polarisation et de la délocalisation de spin dans les interactions antiferromagnétiques.

Dans ce type des complexes étudiés, les interactions magnétiques sont médiées par des ponts aromatiques où sont principalement dues au recouvrement  $\pi$  effectives entre les orbitales atomique 5f d'uranium et les orbitales d'azote portés par les ligands pontant, qui se donne des OMs répartis le long chemin reliant les deux centres métalliques dans les quatre complexes. Ce qui explique les effets covalences et la forte donation  $\pi$  ligand-métal et qui se favorisent le couplage de super échange métal-métal.

Finalement, nous pouvons confirmer l'importance de la présence des orbitales 5f d'uranium dans les interactions liantes au sein des structures électroniques qui peuvent créer des liaisons ligand-métal.

## CONCLUSION & PERSPECTIVES

Ce domaine connaît une vraie évolution dans les dernières années, surtout pour les complexes organométalliques de lanthanides et d'actinides récemment synthétisés dans le domaine de la chimie, physique ou dans la biologie, et qui peuvent rentrer dans les développements technologiques comme le développement de domaine de stockage de l'information numérique. Et grâce à ce développement nous avons maintenant des puissantes machines de calcul (des serveurs et des clusters), pour appliquer les méthodes modernes de la chimie quantique comme la théorie fonctionnelle de la densité DFT et plusieurs autres approches pour réaliser et comprendre les propriétés chimiques et physiques de ces systèmes.

De notre part comme une équipe de recherche, nous allons continuer toujours nos travaux de recherches dans ce riche domaine, et nous essayerons d'élargir les études quantitatives des propriétés physiques et chimiques de ces systèmes des complexes de métaux lourds qui sont déjà synthétisé ou de modèles hypothétiques.



# Electronic structure and magnetic properties of naphthalene- and stilbene-diimide-bridged diuranium(V) complexes: a theoretical study

Seddik Boucenina<sup>1,2</sup> · Lotfi Belkhiri<sup>1</sup> · Samir Meskaldji<sup>1,3</sup> · Roberto Linguerri<sup>2</sup> · Gilberte Chambaud<sup>2</sup> · Abdou Boueckine<sup>4</sup> · Majdi Hochlaf<sup>2</sup>

Received: 25 May 2020 / Accepted: 17 September 2020  
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2020

## Abstract

The magnetic exchange coupling between two diuranium(V) ions exhibiting the  $5f^1-5f^1$  configuration in diimide-bridged complexes  $[\text{Cp}_3\text{U}^{\text{V}}]_2(\mu\text{-L})$  (L = stilbene-, naphthalene-diimide) has been investigated theoretically using relativistic ZORA/DFT calculations. Using two different hybrid PBE0 and B3LYP functionals, combined with the broken symmetry (BS) approach, we found that the BS states of both naphthalene and stilbene complexes have lower energy than the corresponding high-spin (HS) triplet ones. The B3LYP/BS estimated exchange coupling  $J$  constants ( $-16.1$  vs.  $-9.0$   $\text{cm}^{-1}$  respectively for the naphthalene and stilbene complexes) corroborate well with those obtained previously for other pentavalent diuranium(V) diimide-bridged systems. The computed  $J$  value is found to be sensitive to  $\pi$ -network linking the two magnetic U(V) centers. The natural spin density distributions and molecular orbital analyses explain well the antiferromagnetic character of these compounds and clarify the crucial role of the  $\pi$  aromatic spacer in promoting spin polarization and delocalization favoring the magnetic coupling. Furthermore, the effective involvement of the  $6d/5f$  metal orbitals in metal-ligand bonding plays an important role for the magnetic communication between the two active U(V)  $5f$  electrons.

**Keywords** Diuranium(V) complexes · Magnetic exchange coupling · ZORA/B3LYP · Broken symmetry

**Electronic supplementary material** The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s00894-020-04552-9>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Lotfi Belkhiri  
lotfi.belkhiri@umc.edu.dz

✉ Majdi Hochlaf  
hochlaf@univ-mlv.fr

<sup>1</sup> Laboratoire de Physique Mathématique et Subatomique LPMS, Département de Chimie, Université des Frères Mentouri, 25017 Constantine, Algeria

<sup>2</sup> Université Gustave Eiffel, COSYS/LISIS, 5 Bd Descartes, 77454 Champs sur Marne, France

<sup>3</sup> Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technique – ENSET, 21000 Skikda, Algeria

<sup>4</sup> Univ Rennes, ISCR UMR 6226 CNRS Université Rennes 1, Campus de Beaulieu, F-35042 Rennes Cedex, France

## Introduction

During the past three decades, the magnetic properties of binuclear actinide complexes attracted attention, at both the experimental and theoretical levels [1–10]. Indeed, their ability to support exotic metal-ligand bonding motifs, large spin-orbit coupling, and anisotropy barriers allows potential applications in the field of single-molecule magnets (SMM), as pointed out in several recent reviews [1–6, 11–14]. In particular, the unique features of actinide-containing molecules may be exploited for the design and synthesis of new binuclear actinide systems exhibiting magnetic coupling interactions [15–17]. Moreover, the more diffuse  $f$  orbitals in actinide compared with lanthanide ions [8, 18] may lead to stronger magnetic super-exchange [12]. A successful strategy to promote interactions between paramagnetic actinide ions consists of the use of covalently-linked bridging ligands [5, 6, 8, 19–21].

# Theoretical Investigation of the Electronic Structure and Magnetic Properties of Oxo-Bridged Uranyl(V) Dinuclear and Trinuclear Complexes

Billel Teyar,<sup>†,‡</sup> Seddik Boucenina,<sup>†</sup> Lotfi Belkhiri,<sup>\*,†</sup> Boris Le Guennic,<sup>§,¶</sup> Abdou Boucekkine,<sup>\*,§,¶</sup> and Marinella Mazzanti<sup>||</sup>

<sup>†</sup>Faculté des Sciences Exactes, Université des Frères Mentouri, Laboratoire de Physique Mathématique et Subatomique LPMS, 25017 Constantine, Algeria

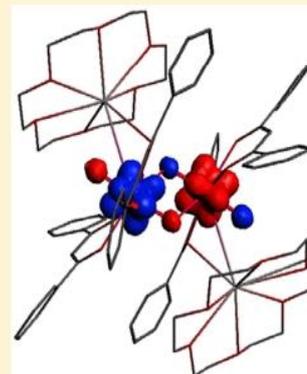
<sup>‡</sup>Université Ziane Achour de Djelfa, 17000 Djelfa, Algeria

<sup>§</sup>Univ Rennes, CNRS, ISCR-UMR 6226, F-35000 Rennes, France

<sup>||</sup>Institut des Sciences et Ingénierie Chimiques, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), CH-1015 Lausanne, Switzerland

## Supporting Information

**ABSTRACT:** The uranyl(V) complexes  $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(\text{18C6})]_2$  (dbm = dibenzoylmethanate) and  $[\text{UO}_2(\text{L})]_3$  (L = 2-(4-tolyl)-1,3-bis(quinolyl)malondiiminat), exhibiting diamond-shaped  $\text{U}_2\text{O}_2$  and triangular-shaped  $\text{U}_3\text{O}_3$  cores respectively with  $5f^1-5f^1$  and  $5f^1-5f^1-5f^1$  configurations, have been investigated using relativistic density functional theory (DFT). The bond order and QTAIM analyses reveal that the covalent contribution to the bonding within the oxo cores is slightly more important for  $\text{U}_3\text{O}_3$  than for  $\text{U}_2\text{O}_2$ , in line with the shorter U–O distances existing in the trinuclear complex in comparison to those in the binuclear complex. Using the broken symmetry (BS) approach combined with the B3LYP functional for the calculation of the magnetic exchange coupling constants ( $J$ ) between the magnetic centers, the antiferromagnetic (AF) character of these complexes was confirmed, the estimated  $J$  values being respectively equal to  $-24.1$  and  $-7.2 \text{ cm}^{-1}$  for the dioxo and trioxo species. It was found that the magnetic exchange is more sensitive to small variations of the core geometry of the dioxo species in comparison to the trioxo species. Although the robust AF exchange coupling within the  $\text{U}_x\text{O}_x$  cores is generally maintained when small variations of the UOU angle are applied, a weak ferromagnetic character appears in the dioxo species when this angle is higher than  $114^\circ$ , its value for the actual structure being equal to  $105.9^\circ$ . The electronic factors driving the magnetic coupling are discussed.



## INTRODUCTION

In the last 30 years there has been an increasing interest in the development of molecules named “single-molecule magnets” (SMMs) featuring slow relaxation of the magnetization and magnetic hysteresis of purely molecular origin<sup>1–8</sup> and having potential applications in quantum computing,<sup>9</sup> in high-density information storage,<sup>10–12</sup> and more recently in molecular spintronic materials.<sup>13,14</sup> Since the discovery of the first polynuclear manganese complex<sup>1</sup> behaving as a single-molecule magnet as a result of magnetic exchange, there has been a continuous effort for the design, synthesis, and characterization of new generations of molecular complexes exhibiting magnetic exchange interactions between metal centers.<sup>2</sup> Notably, the application of single-molecule magnets in information storage would only be possible if their operating temperature could be increased to practical values. Recent efforts in the field have focused on lanthanide-based systems owing to the large magnetic anisotropies associated with their strong exchange coupling and magnetic blocking.<sup>13–15</sup> Recently a mononuclear compound of a 4f ion, namely the dysprosium system  $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{IPr5}})(\text{Cp}^*)]^+$  ( $\text{Cp}^{\text{IPr5}}$  = penta-

propylcyclopentadienyl;  $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ),<sup>16</sup> was reported that shows a magnetic hysteresis at the record temperature of 80 K which originates from the exceptional magnetic axiality of the single  $\text{Dy}^{3+}$  ion in the cyclopentadienyl ligand environment.<sup>12,15</sup> An alternative approach to increase the temperature of the magnetic hysteresis is to obtain high-spin ground states via magnetic exchange between multiple high-anisotropy lanthanide ions. This is difficult to achieve for 4f systems because they tend to form ionic bonds that limit magnetic exchange coupling and can only be successfully achieved via bridging radicals.<sup>17–21</sup> Consequently, since the discovery of the slow magnetic relaxation in the mononuclear complex  $\text{U}(\text{Ph}_2\text{BPz}_2)_3$ ,<sup>22</sup> an increasing number of studies have been directed to develop SMMs based on actinide-containing systems.<sup>23–28</sup> These studies include mono-<sup>29–38</sup> and polynuclear systems<sup>39–41</sup> and heteropolymetallic uranium 3d metal complexes.<sup>42–48</sup> Notably, not only does uranium show large spin–orbit coupling but also the more diffuse nature of 5f

Received: April 26, 2019

## المخلص:

تشتمل هذه الأطروحة على نتائج عملية و بحثية متعلقة بالدراسة النظرية و الكمية للخصائص المغناطيسية للمركبات العضوية-المعدنية التي تحتوي على المعادن الثقيلة من عائلة الأكتينيدات و خصوصا عنصر اليورانيوم f5 مع دراسة سطحية لخصائصها الفيزيائية و الكيميائية وذلك باستخدام نظرية تايعية دالة الكثافة النسبوية بحيث يكون تكميم ثابت التزاوج سبين-سبين باستخدام طريقة تناظر المكسور للسبين DFT/ZORA/B3LYP(BP86)/BS. ولقد قمنا بتطبيق هذه الطريقة على أربعة مركبات عضومعدنية ثنائية المراكز المعدنية تحتوي على عنصر اليورانيوم (+4): U(IV)-U(IV) ethynediyl- و U(IV)-U(IV) bispyrazine diuranium  $[\text{Cp}_3\text{U}]_2(\text{ethyne-1,2-diyl})\text{bis}(\text{pyrazi-4-ide})$  et l'imino-amidoquinoïde و اليورانيوم(+5): U(V)-U(V) naphthalène-diimide  $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_3\text{U}^{\text{V}}]_2(\mu-1,5-\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_6)$  et stilbène- [diimide  $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_3\text{U}^{\text{V}}]_2(\mu-1,2-(4-\text{NC}_6\text{H}_4)_2-\text{C}_2\text{H}_2)$ . النتائج المتحصل عليها تؤكد فعالية الطريقة المستعملة من جميع النواحي بحيث أنها تتوافق مع النتائج التجريبية المنشورة.

**كلمات مفتاحية:** خصائص مغناطيسية، تزاوج سبين-سبين، تايعية دالة الكثافة، تناظر السبين المكسور، مركبات عضومعدنية، يورانيوم.

---

## Résumé :

Cette thèse comprend des résultats pratiques et de recherche liés à l'étude théorique et quantitative des propriétés magnétiques des composés organométalliques qui contiennent des métaux lourds de la famille des actinides, en particulier l'uranium f5, avec une étude de tels propriétés physiques et chimiques à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité relativiste de sorte que la quantification de la constante de couplage spin-spin a été élaboré par l'utilisation de la méthode de la symétrie brisée de spin DFT/ZORA/B3LYP(BP86)/BS. Nous avons appliqué cette dernière méthode sur les quatre complexes organométallique bimétalliques d'uranium U(IV)-U(IV) ethynediyl-bispyrazine diuranium  $[\text{Cp}_3\text{U}]_2(\text{ethyne-1,2-diyl})\text{bis}(\text{pyrazi-4-ide})$  et l'imino-amidoquinoïde, d'uranium U(V)-U(V) naphthalène-diimide  $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_3\text{U}^{\text{V}}]_2(\mu-1,5-\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_6)$  et stilbène-diimide  $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_3\text{U}^{\text{V}}]_2(\mu-1,2-(4-\text{NC}_6\text{H}_4)_2-\text{C}_2\text{H}_2)$ . Les résultats obtenus confirment l'efficacité de la méthode utilisée en tous points, car elle est cohérente avec les résultats expérimentaux publiés.

**Mots clé :** propriétés magnétiques, couplage spin-spin, DFT, symétrie de spin brisée, composés organométalliques, uranium.

---

## Abstract:

This thesis includes practical and research results related to the theoretical and quantitative study of the magnetic properties of organometallic compounds that contain heavy metals of the actinide family, in particular uranium f5, with a study of their physical and chemical properties. Using the theory of relativistic density functional so that the quantification of the constant spin-spin coupling is worked out by using the method of broken symmetry of spin DFT/ZORA/B3LYP(BP86)/BS. We applied this method to four organometallic bimetallic complexes of uranium U(IV)-U(IV) ethynediyl-bispyrazine diuranium  $[\text{Cp}_3\text{U}]_2(\text{ethyne-1,2-diyl})\text{bis}(\text{pyrazi-4-ide})$ , and U(V)-U(V) naphthalène-diimide  $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_3\text{U}^{\text{V}}]_2(\mu-1,5-\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_6)$  and stilbène-diimide  $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_3\text{U}^{\text{V}}]_2(\mu-1,2-(4-\text{NC}_6\text{H}_4)_2-\text{C}_2\text{H}_2)$ . The results obtained confirm the effectiveness of the method used in all respects, since it is consistent with the published experimental results.

**Key words:** magnetic properties, spin-spin coupling, DFT, broken spin symmetry, organometallic compounds, uranium