

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

N ° d'ordre :.....

Série :.....

MÉMOIRE

présenté pour obtenir le diplôme de

MAGISTER

En Chimie

Spécialité : Chimie Théorique

par

SAMIR MESKALDJI

Intitulé

Étude de la complexation des ions actinides (III) et lanthanides (III) par des ligands fonctionnels multidentés. Apport de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT relativiste.

Soutenu le :...../...../2008

Devant le Jury :

| | | | |
|------------|-------------------------------|-------|----------------------------|
| Président | : Salah-Edinne Bouaoud | Prof. | Univ.Mentouri-Constantine. |
| Rapporteur | : Lotfi Belkhiri | M.C. | Univ.Mentouri-Constantine. |
| Examineurs | : Salah Belaidi | Prof. | Univ. Biskra. |
| | Bachir Zouchoune | Prof. | C. U.Oum-El-Bouaghi. |

Remerciements

Ce travail de recherches de Magistère a été mené sous la direction du Dr. Lotfi Belkhiri Maître de Conférences au sein de l'équipe de chimie théorique moléculaire du laboratoire de chimie moléculaire, du contrôle de l'environnement et des mesures physico-chimique (LACMOM) de l'université Mentouri de Constantine.

Je tiens particulièrement à remercier mon encadreur Mr L. Belkhiri, pour avoir accepté de diriger ma thèse de Magistère, et pour sa patience et ses conseils très précieux.

J'exprime également mes sincères remerciements à Mr. S-E Bouaoud Professeur à l'université Mentouri de Constantine, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire LACMOM et de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse de Magistère malgré ses multiples taches.

Mes vifs remerciements s'adressent aussi à Mr. S. Belaidi, professeur à l'université de Biskra d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie tout particulièrement Mr. B. Zouchoune, professeur au centre universitaire d'Oum El-Bouaghi, pour avoir accepté de participer au jury et pour toute la discussion qu'on a pu avoir sur le thème de ma thèse.

Un grand merci à Mr T. Benlechheb, pour m'avoir aidé durant ma formation post-graduée. Je ne peux oublier de remercier également, Mr. P. Archirel, professeur à l'université Paris-sud, Abdou Boucekkine professeur, J-F Halet directeur de recherche CNRS et J-Y Saillard professeur à l'UMR 6226-CNRS de l'université de Rennes1 (France) pour les enseignements qu'ils m'ont prodigués et leurs précieux conseils et encouragements.

Un merci bien spécial à toute ma famille, en particulier ma mère, mes sœurs, mon frère, ainsi que Amir et Rachid pour leurs encouragements et patience.

Je ne saurais oublier, le personnel administratif chargé de la post-graduation du département de chimie, pour leur sympathie et leur aide.

J'adresse également mes remerciements à tous mes ami(e)s et collègues post-gradués qui on participé de près ou de loin ne serais que par leurs vœux à venir a terme de ce travail.

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Abréviation | 1 |
| Introduction générale | 6 |
| Partie 1 Formalisme et approches théoriques. | 9 |
| Chapitre I Méthodes quantiques | 12 |
| I.1 Généralités | 12 |
| I.2 Hamiltonien moléculaire | 13 |
| I.3 Fonction d'onde électronique | 15 |
| I.3.1 Principe de Pauli | 15 |
| I.3.2 Spin-orbitale | 15 |
| I.3.3 Approximation orbitale | 16 |
| I.3.4 Déterminant de Slater | 17 |
| I.3.5 Méthode LCAO | 20 |
| I.4 Méthode HF et Post-HF | 21 |
| I.4.1 Utilisation d'orbitales LCAO Dans la méthode SCF | 23 |
| I.5 Méthodes des Fonctionnelles de la Densité | 25 |
| I.5.1 Principe de la DFT | 26 |
| I.5.2 Principales méthodes de la DFT | 28 |
| I.6 Les données calculables | 30 |
| I.6.1 Énergie potentielle | 30 |
| I.6.2 Optimisation de géométrie | 30 |

| | | |
|---|--|-----------|
| I.6.3 | Grandeurs thermodynamiques et cinétiques | 31 |
| I.6.4 | Structure électronique, indices de réactivité et données spectroscopiques | 32 |
| I.7 | Conclusion | 32 |
| Partie 2 Application à des systèmes moléculaires | | 34 |
| Chapitre II Effets des substituent R et de la Base de Lewis L sur la différenciation Ln(III)/ An(III) dans les complexes tris(cyclopentadiényle) (RCp)₃ML du cérium(III) et d'uranium(III). | | 36 |
| II.1 | Introduction | 36 |
| II.1.1 | Présentation des bases azotées | 37 |
| II.2 | Analyse structurale | 42 |
| II.2.1 | Cas des composés (RCp) ₃ ML de la Pyridine et de la lutidine | 42 |
| II.2.2 | Cas des composés (RCp) ₃ ML de la pyrazine et de la diméthylpyrazine | 46 |
| II.2.3 | Comparaison de la pyridine et la pyrazine | 49 |
| II.2.4 | Cas des composés (RCp) ₃ Mpyridazine, mise en évidence d'un mode de coordination bidentate M(η^2 - pyd) | 50 |
| II.3 | Analyse de la structure électronique | 53 |
| II.3.1 | Cas des composés (RCp) ₃ ML de la pyridine et de la lutidine | 54 |
| II.3.2 | Cas des composés (RCp) ₃ ML de la pyrazine et de la diméthyl-pyrazine. | 56 |
| II.3.3 | Cas des composés (RCp) ₃ M(η^2 - pyridazine). | 63 |
| II.4 | Conclusion | 65 |
| Chapitre III Étude de la différenciation An(III)/Ln(III) dans les complexes (η^5 - Cp)(η^8 - COT)ML, (M= Ce, U ; L=Bipyridine et Terpyridine). | | 66 |
| III.1 | Introduction | 66 |
| III.2 | Analyse structurale | 68 |
| III.3 | Analyse de la structure électronique | 70 |
| III.4 | Conclusion | 75 |

| | |
|---|------------|
| Chapitre IV Étude des complexes $[(C_2B_9H_{11})_2M]^{-1}$ et $[M(C_2B_9H_{11})_2X_2]^{-2}$. | 77 |
| IV.1 Introduction | 77 |
| IV.2 Étude des complexes sandwich $[nCB_2M]^{-1}$ ($M = Co, U$). | 78 |
| IV.2.1 Analyse structurale | 79 |
| IV.2.2 Analyse de la structure électronique | 80 |
| IV.3 Étude des complexes $[M(C_2B_9H_{11})_2X_2]^{-2}$ | 82 |
| IV.3.1 Analyse structurale | 82 |
| IV.3.2 Analyse de la structure électronique | 84 |
| IV.4 Étude des propriétés redox du complexe $[U(C_2B_9H_{11})_2 Cl_2]^{-q}$ ($q = -2, -1, 0$) . . | 85 |
| IV.4.1 Analyse structurale | 85 |
| IV.4.2 Analyse de la structure électronique | 86 |
| IV.4.3 Stabilité des complexes | 90 |
| IV.5 Conclusion | 91 |
| Conclusion générale | 92 |
| Annexe A : Rappels sur les effets relativistes | 94 |
| Annexe B : Tableaux complémentaires | 104 |
| Bibliographie | 112 |

Abréviation

| | |
|-----------------------|--|
| DFT | :Density Functional Theory (<i>théorie de la fonctionnelle de la densité</i>). |
| HF | :Hartree-Fock. |
| PHF | :Post-Hartree-Fock. |
| SCF | :Self Consistent Field (<i>Champ auto-Coherent</i>). |
| OA | :Orbitale Atomique. |
| OM | :Orbitale Moléculaire. |
| OF | :Orbitale Frontière. |
| D.S | :Déterminant de Slater. |
| OMF | :Orbitale Moléculaire Frontière. |
| HOMO | :Highest Occupied Molecular Orbital (<i>Orbitale la plus Haute Occupée</i>). |
| LUMO | :Lowest Unoccupied Molecular Orbital (<i>Orbitale la plus Basse Vacante</i>). |
| ZORA | :Zero Order Regular Approximation. |
| pz | :pyrazine. |
| dpz | :3,5- dimethylpyrazine. |
| lut | :3,5-lutidine. |
| py | :pyridine. |
| pyd | :pyridazine. |
| bpy | :bi-pyridine. |
| terpy | :ter-pyridine. |
| TMS | : <i>SiMe₃</i> . |
| <i>^tBu</i> | : <i>C(Me)₃</i> . |
| ES | :Électrostatique. |
| ST | :Stérique. |
| OR | :Orbitalaire. |
| BE | :Banding energy (<i>énergie de bande</i>). |
| TBE | :Total Bonding Energy (<i>énergie totale de liaison</i>). |
| $\langle X \rangle$ | :Valeur moyenne. |

Liste des tableaux

| | | |
|-------|--|----|
| II.1 | Données importantes pour les différentes azines. | 38 |
| II.2 | Paramètres géométriques, distances (Å) et angles de liaisons (°) optimisés et données structurales X-ray disponibles pour les complexes $(RCp)_3M(\text{pyridine})$ | 43 |
| II.3 | Paramètres géométriques, distances (Å) et angles de liaisons (°) optimisés et données structurales X-ray disponibles pour les complexes $(RCp)_3M(\text{lutidine})$ | 44 |
| II.4 | Paramètres géométriques, distances (Å) et angles de liaisons (°) optimisés et données structurales X-ray disponibles pour les complexes $(RCp)_3M(\text{pyrazine})$ | 48 |
| II.5 | Paramètres géométriques, distances (Å) et angles de liaisons (°) optimisés et données structurales X-ray disponibles pour les complexes $(RCp)_3M(\text{dimethylpyrazine})$ | 48 |
| II.6 | Paramètres géométriques, distances (Å) et angles de liaisons (°) optimisés des complexes modèles Cp_3ML (L=pyridine et pyrazine). | 49 |
| II.7 | Grandeurs géométrique importante des modèles $Cp_3M(\eta^1\text{-pyridazine})$ et $Cp_3M(\eta^2\text{-pyridazine})$. distance Å, et énergie totale (eV). | 51 |
| II.8 | Paramètres géométriques, distances (Å) et angles de liaisons (°) optimisés et données structurales X-ray disponibles pour les complexes $(RCp)_3M(\eta^2\text{-pyridazine})$ | 53 |
| II.9 | Analyse unrestricted de Mulliken du composé $(RCp)_3M(\text{pyridine})$ | 54 |
| II.10 | Analyse unrestricted de Mulliken du composé $(RCp)_3M(\text{lutidine})$ | 55 |
| II.11 | Analyse unrestricted de Mulliken du composé $(RCp)_3M(\text{pyrazine})$ | 57 |
| II.12 | Analyse unrestricted de Mulliken du composé $(RCp)_3M(\text{dimethylpyrazine})$ | 57 |
| II.13 | Analyse unrestricted de Mulliken du composé $(RCp)_3M(\eta^2\text{-pyridazine})$ | 63 |
| III.1 | distances importantes (Å) dans les structure optimisées des complexes $(\eta^5\text{-Cp})(\eta^8\text{-COT})Mbipyridine$ | 69 |

| | | |
|-------|---|-----|
| III.2 | distances importantes (\AA) dans les structure optimisées des complexes $(\eta^5 - Cp)(\eta^8 - COT)Mterpyridine$ | 69 |
| III.3 | Analyse unrestricted de Mulliken du composé $(\eta^5 - Cp)(\eta^8 - COT)M(bipyridine)$ | 71 |
| III.4 | Analyse unrestricted de Mulliken du composé $(\eta^5 - Cp)(\eta^8 - COT)M(terpyridine)$ | 71 |
| III.5 | Décomposition de l'énergie (eV) des complexes $CpCOTML$ | 72 |
| IV.1 | Données structurale calculées pour les ions $[(C_2B_9H_{11})_2M]^{-1}$, distances (\AA) et angles ($^\circ$). | 79 |
| IV.2 | Analyse unrestricted de Mulliken du composé $[(C_2B_9H_{11})_2M]^{-1}$ | 80 |
| IV.3 | Décomposition de l'énergie (eV) du complexe $[(C_2B_9H_{11})_2U]^{-1}$ | 81 |
| IV.4 | Pramètres géométriques, distances (\AA) et angles de liaisons ($^\circ$) des complexes $[M(C_2B_9H_{11})_2X_2]^{2-}$ | 83 |
| IV.5 | Analyse unrestricted de Mulliken des complexes $[M(C_2B_9H_{11})_2X_2]^{-2}$ | 84 |
| IV.6 | Pramètres géométriques, distances (\AA) et angles de liaisons ($^\circ$) des complexes $[M(C_2B_9H_{11})_2X_2]^{-q}$ | 85 |
| IV.7 | Étude de Mulliken pour les états de plus haut spin des complexes $[M(C_2B_9H_{11})_2X_2]^{-q}$ | 86 |
| 8 | Distances interatomique (\AA) et angles ($^\circ$) dans les complexes $(R - Cp)_3Mpy$ | 105 |
| 9 | Distances interatomique (\AA) et angles ($^\circ$) dans les complexes $(R - Cp)_3Mlut$ | 106 |
| 10 | Distances interatomique (\AA) et angles ($^\circ$) dans les complexes $(RCp)_3Mpz$ | 107 |
| 11 | Distances interatomique (\AA) et angles ($^\circ$) dans les complexes $(R - Cp)_3Mdpz$ | 108 |

Table des figures

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Principaux éléments présents dans le combustible nucléaire usé. | 8 |
| I.1 | Configurations d'un système de deux électrons et deux orbitales. | 18 |
| II.1 | Géométrie des bases azotées. | 38 |
| II.2 | Digrammes orbitales de la pyridine et la lutidine. | 39 |
| II.3 | Digrammes orbitales de la pyrazine et la diméthylpyrazine. | 40 |
| II.4 | Digrammes orbitales de la pyridazine. | 41 |
| II.5 | Paramètres géométriques des complexes Cp_3ML | 43 |
| II.6 | Géométrie des complexes Modélisés $(Cp)_3ML$ | 45 |
| II.7 | Structure moléculaire optimisée des complexes Cp_3Mpz | 46 |
| II.8 | Structure moléculaire optimisée des complexes $Cp_3M(Me_2pz)$ | 47 |
| II.9 | <i>pyridazine</i> | 50 |
| II.10 | Géométrie du molèle $(Cp)_3M(\eta^1 - pyridazine)$ | 51 |
| II.11 | Digrammes orbitales des complexes $RCp_3U(\eta^x - pyridazine)$ ($x = 1, 2$). | 52 |
| II.12 | Structure moléculaire des complexes $Cp_3M(\eta^2 - pyridazine)$ | 53 |
| II.13 | Digrammes orbitales des complexes $RCp_3Mpyridine$ ($M = Ce, U$). | 59 |
| II.14 | Diagrammes orbitales des complexes $(RCp)_3Mlutidine$ | 60 |
| II.15 | Diagrammes orbitales des complexes $(RCp)_3Mpyrazine$ | 61 |
| II.16 | Diagrammes orbitales des complexes $(RCp)_3M(Me)_2pyrazine$ | 62 |
| II.17 | Diagrammes orbitales des complexes $(RCp)_3Mpyridazine$ | 64 |
| III.1 | bt. | 67 |
| III.2 | tpza. | 67 |

| | | |
|--------|---|-----|
| III.3 | bipyridine. | 68 |
| III.4 | terpyridine. | 68 |
| III.5 | Complexes $CpMCOT(bipyridine)$ | 69 |
| III.6 | Complexes $CpMCOT(terpyridine)$ | 70 |
| III.7 | Diagrammes d'interactions orbitales des complexes $(\eta^5-Cp)(\eta^8-COT)Mbipyridine$ | 73 |
| III.8 | Diagrammes d'interactions orbitales des complexes $(\eta^5-Cp)(\eta^8-COT)Mterpyridine$ | 74 |
| III.9 | OM rétro-donatrices dans le complexe $CpUCOT(bpy)$ | 75 |
| III.10 | OM rétro-donatrices dans le complexe $CpUCOT(terpy)$ | 75 |
| IV.1 | Les trois isomères du cluster dicarba-closo-dodecaborane. | 78 |
| IV.2 | Le cluster nido-carborane. | 78 |
| IV.3 | structure du complexe $[(C_2B_9H_{11})_2Co]^{-1}$ | 79 |
| IV.4 | structure du complexe $[(C_2B_9H_{11})_2U]^{-1}$ | 80 |
| IV.5 | Spectre vibrationnelle du complexe $[(C_2B_9H_{11})_2U]^{-1}$ | 81 |
| IV.6 | Mode de vibration imaginaire du complexe $[(C_2B_9H_{11})_2U]^{-1}$ | 82 |
| IV.7 | Structure du complexe $[(C_2B_9H_{11})_2MX_2]^{-2}$ | 83 |
| IV.8 | Digrammes orbitales du complexe $[M(C_2B_9H_{11})_2Cl_2]^{-2}$ | 87 |
| IV.9 | Digrammes orbitales du complexe $[U(C_2B_9H_{11})_2Cl_2]^{-1}$ | 88 |
| IV.10 | Digrammes orbitales du complexe $[U(C_2B_9H_{11})_2Cl_2]^0$ | 89 |
| IV.11 | Fréquences de vibrations du complexe $[A_2UCl_2]^{-1}$ | 90 |
| IV.12 | Fréquences de vibrations du complexe $[A_2UCl_2]^0$ | 91 |
| 13 | Données atomique de l'uranium. | 109 |
| 14 | Données atomique du cérium. | 110 |
| 15 | Données atomique du cérium. | 111 |

Introduction générale

De nos jours, le nucléaire joue un rôle de plus en plus important non seulement dans le domaine militaire, mais aussi dans les applications civiles allant de la production de l'énergie électrique, stérilisations des produits agricoles et médecine nucléaire...etc. Or, l'utilisation de l'énergie nucléaire n'est pas sans contraintes. A titre d'exemple, une centrale thermonucléaire de 6TWh (6.10^{12} Watt-heure) produit annuellement environ 20 tonnes de combustibles usés constitué d'un mélange de produits hautement radioactifs comme le montre la figure du tableau périodique (figure 1). De ce fait, de nombreux pays à forte industrie nucléaire, investissent dans le recyclage du combustible nucléaire, afin de minimiser les risques radioactifs.

Par ailleurs, le traitement des déchets radioactifs est confronté au problème délicat de la séparation des radioéléments. Cette contrainte a suscité ces dernières années, une attention particulière tant au niveau expérimental qu'au niveau de la recherche fondamentale. La recherche de ligands extractifs et sélectifs, est devenue donc un enjeu stratégique pour cette industrie. De nombreuses directives scientifiques et politiques, préconisent le développement de la recherche fondamentale afin de comprendre les mécanismes régissant leur séparation dans des milieux hautement sensibles. De plus, il est tout à fait intéressant de chercher à comprendre le mode d'interaction des actinides et lanthanides trivalent essentiellement avec les ligands impliqués dans leur séparation.

A cet effet, de nombreux travaux théoriques ont été consacrés à l'étude des liaisons métal-ligand et la nature des interactions mises en jeu. Il est établi que pour les ions trivalents, les complexes des éléments lanthanides $\text{Ln}(+3)$ présentent un caractère essentiellement ionique. Alors que ceux des actinides primaires tels que l'uranium(+3), un caractère covalent plus prononcé est souvent mis en évidence. Ceci est particulièrement vrai, lorsqu'il s'agit de ligands donneur et accepteur tel que les groupements azotés.

Ce travail est donc dédié à l'étude de la structure électronique et moléculaire de famille de composés de lanthanides et d'actinides trivalent dans le cadre de la différenciation $\text{Ln(III)}/\text{An(III)}$.

Outre une introduction générale, ce mémoire est divisé en quatre chapitres, une annexe et une conclusion générale. La première partie constituant le premier chapitre, est consacrée au

formalisme de la chimie moléculaire relativiste. Les différentes approches théoriques ab initio ou DFT dans le traitement de la chimie quantique relativiste, sont ainsi présentées. Dans ce premier chapitre, nous présentons également une introduction sur les méthodes type Hartree-Fock et DFT (Density Functional Theory), et leurs applications dans l'étude de tels systèmes.

Dans la deuxième partie constituant les chapitres 2, 3 et 4 du mémoire, nous présentons nos résultats théoriques obtenus dans le cadre de cette recherche. Nous avons mis en œuvre pour cela, la théorie DFT car elle s'est avérée plus adaptée à nos systèmes qui sont relativement volumineux renfermant des métaux lourds des éléments *f*. Nous avons utilisé principalement le code de calcul quantique ADF (Amsterdam Density Functional) dans sa version 2006.01 disponible sous Licence dans notre laboratoire.

Le deuxième chapitre donc, est une étude DFT consacrée à une série de molécules de type tri(cyclopentadiényle) $(RCp)_3ML$ du cérium(III) et d'uranium(III), où L est une base de Lewis azoté (pyridine, lutidine, pyrazine, diméthylpyrazine et pyridazine). Nous avons entrepris une analyse géométrique et électronique (analyse de Mulliken) l'effet de la base de Lewis et du substituent R sur la liaison métal-azine. Pour la pyridazine, nous mettons en évidence un mode de coordination η^2 bidentate avec le métal central.

Dans le troisième chapitre, toujours dans le domaine de la différentiation lanthanides(III)/actinides(III), est traitée une série de molécules à ligands cycliques mixtes de type $(\eta^5-Cp)(\eta^8-COT)ML$ ($M = Ce$ et U ; L = bipyridine, terpyridine).

Le quatrième chapitre est consacré quant à lui, à l'étude DFT d'une série de complexes à ligand carborane $(C_2B_9H_{11})^{-2}$ riches en électrons. Ces ligands très présent dans la chimie des métaux de transition, sont toutefois rares chez les éléments f et possèdent propriétés d'oxydo-réduction et de différentiation Ln(III)/An(III) intéressantes. Deux familles ont été étudiées : celle de forme sandwich $[(C_2B_9H_{11})_2M]^q$ ($M = Co, U$ et Th ; $q = -1, 0$) et celle de type bi-chloré $[(C_2B_9H_{11})_2MX_2]^{-2}$ ($M = Th, U$; $X = F, Cl, Br$ et I). L'analyse structurale et électronique, révèle que le ligand carborane est bien un donneur di-anionique avec un mode de coordination métal-ligand η^5 similaire à celui du cyclopentadiényle Cp-. Nous avons étendu notre étude pour les différents états d'oxydation de l'uranium, à savoir U(III), (IV), (V) et (VI) correspondant aux espèces du complexe $[(C_2B_9H_{11})_2UCl_2]^q$ ($q = -3, -2, -1, 0$). Un calcul de fréquences de vibration a été entrepris pour vérifier les états fondamentaux obtenus.

Enfin, une conclusion générale et les perspectives attendues de ce travail de recherche sont citées.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|
| 1 H | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He |
| 3 Li | 4 Be | | | | | | | | | | | 5 B | 6 C | 7 N | 8 O | 9 F | 10 Ne |
| 11 Na | 12 Mg | | | | | | | | | | | 13 Al | 14 Si | 15 P | 16 S | 17 Cl | 18 Ar |
| 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 Kr |
| 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 I | 54 Xe |
| 55 Cs | 56 Ba | Ln | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 Rn |
| 87 Fr | 88 Ra | An | 104 Rf | 105 Db | 106 Sg | 107 Bh | 108 Hs | 109 Mt | 110 Uun | | | | | | | | |
| lanthanides | 57 La | 58 Ce | 59 Pr | 60 Nd | 61 Pm | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tm | 70 Yb | 71 Lu | | |
| actinides | 89 Ac | 90 Th | 91 Pa | 92 U | 93 Np | 94 Pu | 95 Am | 96 Cm | 97 Bk | 98 Cf | 99 Es | 100 Fm | 101 Md | 102 No | 103 Lr | | |

■ noyaux lourds ■ produits d'activation
■ produits de fission ■ produits de fission et d'activation
○ radionucléides à vie longue

FIG. 1 – Principaux éléments présents dans le combustible nucléaire utilisé.

Première partie

Formalisme et approches théoriques.

Introduction

Pour étudier un système moléculaire, le théoricien a le choix entre plusieurs méthodes. Ces dernières peuvent être groupées en trois familles principales : Méthodes quantique ab-initio, quantique semi-empirique et mécanique moléculaire. Chacune de ces méthodes a bien sûr des avantages et des inconvénients.

- Les méthodes quantique ab-initio : étudie le système dans le cadre de la théorie quantique, ce qui revient à résoudre l'équation de Schrödinger. Malheureusement cette résolution ne peut être que numérique et approchée pour les systèmes à plusieurs particules. Les deux principales méthodes quantique ab-initio sont : HF "Hartree-Fock" et DFT "Density functional theory". La méthode HF décrit le système par une fonction d'onde et ne prend pas compte au départ de la corrélation. Cette dernière a été ajoutée dans les méthodes post-HF sous forme de perturbation ou d'interaction de configuration "CI". Par contre la DFT se base sur la densité électronique et prend en compte la corrélation dynamique des électrons. Le principal avantage de ces méthodes est qu'elle donne des résultats fiables avec quelques précautions ; mais en contrepartie elles sont coûteuses et même très coûteuses en temps de calcul et ressources système.

- Les méthodes semi-empiriques : ces méthodes, sont aussi des méthodes quantiques. Mais diffèrent des méthodes ab-initio par le fait qu'elles utilisent un Hamiltonien approché, paramétré de manière à reproduire des données expérimentales ou des résultats théoriques prouvés. Les méthodes semi-empiriques ont l'avantage d'être moins coûteuses en temps de calcul et ressources système, mais elles ne peuvent très souvent reproduire la réalité. De ce point de vue leurs résultats sont plutôt qualitatifs.

- Les méthodes MM "Mécanique Moléculaire" : ces méthodes étudient le système moléculaire de manière classique. Elles prennent les atomes sous forme de particules classiques indivisibles et utilisent des champs de force paramétrés sur des valeurs expérimentales pour décrire les interactions. Le champ d'application de ces méthodes est les grands systèmes moléculaires, tels que les protéines. Le principal inconvénient de ces méthodes est qu'elles ne prennent pas en compte les phénomènes impliquant par exemple la rupture des liaisons chimiques entre atomes ou fragments.

Il convient finalement de signaler que des méthodes Hybride MM/QM on été introduite dans les codes commerciaux tel qu'ADF2006 [1] afin d'être plus réaliste.

Dans cette première partie, nous allons justifier le choix de la méthode de la fonctionnelle de densité, dans l'étude des complexes organométallique d'actinides et de lanthanides.

Chapitre I

Méthodes quantiques

I.1 Généralités

On sait que l'état et toutes les propriétés observables d'un système quantique, atome, molécule, ensembles de molécules ou solides sont en principe déterminées par une fonction d'onde ψ . Celle-ci dépend des variables d'espace (position) et de spin de chaque particule soit quatre (4) paramètre par particule, et doit satisfaire à l'équation de Schrödinger :

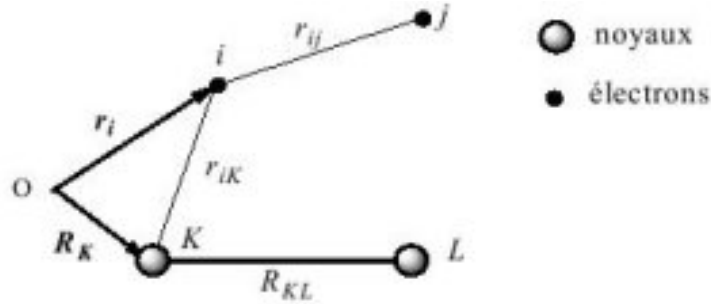
$$\hat{H}\psi = E\psi$$

où \hat{H} est l'Hamiltonien du système généralement indépendant du temps. Pour le moment nous nous intéresserons uniquement aux coordonnées spatiales.

Cette équation ne pouvant être résolue que dans le cas de l'atome d'hydrogène et de l'ion moléculaire H_2^+ , on est obligé de recourir à des solution approchés. Les approximations classiques portent sur l'expression de l'Hamiltonien lui-même, et sur la forme de la fonction d'onde qui doit satisfaire certaines conditions physiques. Généralement on utilise soit la *méthode variationnelle* soit la *méthode des perturbations*, permettant d'obtenir la fonction approchée optimale.

I.2 Hamiltonien moléculaire

Soit un système constitué de N noyaux de numéro atomique Z_K , de masse M_K et de n électrons de charge e et de masse m . Leurs positions peuvent être repérées par des vecteurs R_K et r_i relatifs à une origine quelconque O .



l'Hamiltonien \hat{H} de ce système s'écrit sous la forme d'une somme d'opérateurs associés aux divers termes de l'énergie cinétique et potentielle.

$$\hat{H} = -\sum_{K=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_K} \Delta(K) - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta(i) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \sum_{K<L}^N \frac{eZ_K Z_L}{R_{KL}} + \sum_{i,K=1}^{n,N} \frac{-e^2}{r_{iK}} + \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \right\} \quad (I.1)$$

On pose :

- énergie cinétique des noyaux :

$$\hat{T}_N = -\sum_{K=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_K} \Delta(K)$$

- énergie cinétique des électrons :

$$\hat{T}_e = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta(i)$$

Les énergies électrostatiques font intervenir les distances entre les particules, qui peuvent être exprimées en fonction des R_K et des r_i mais qui seront écrites selon des notations plus simplifiées :

- interaction noyaux-noyaux :

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \sum_{K<L}^N \frac{eZ_K Z_L}{R_{KL}} \right\}$$

- interaction noyaux-électrons :

$$\hat{V}_{Ne} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \sum_{i,K=1}^{n,N} \frac{-eZ_K}{r_{iK}} \right\}$$

-interaction électrons-électrons :

$$\widehat{V}_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \sum_{i<j}^n \frac{e}{r_{ij}} \right\}$$

Comme la masse des électrons est très petite "environ 1800 fois moins pour l'hydrogène" devant celle des noyaux, On peut considérer en première approximation, que la répartition des électrons change pratiquement instantanément, lors des mouvement relatif des noyaux, au cours des réactions chimiques ou des vibrations moléculaires. La fonction d'onde électronique peut donc être calculée, à un instant donné en considérant que les noyaux sont immobiles "**approximation classique de Born-Oppenheimer**". Il en résulte que :

$$\widehat{T}_N = 0$$

et

$$\widehat{V}_{NN} = \text{constante}$$

l'Hamiltonien devient donc :

$$\widehat{H}' = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{Ne} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{NN} \quad (\text{I.2})$$

On pose :

$$\widehat{H}_{el} = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{Ne} + \widehat{V}_{ee} \quad (\text{I.3})$$

où \widehat{H}_{el} est l'Hamiltonien électronique. il suffit donc de résoudre l'équation aux valeurs propre :

$$\widehat{H}_{el}|\psi\rangle = E_{el}|\psi\rangle \quad (\text{I.4})$$

On aura alors :

$$\widehat{H}'|\psi\rangle = (E_{el} + V_{NN})|\psi\rangle \quad (\text{I.5})$$

L'énergie totale est obtenue en ajoutant à E_{el} le terme de répulsion nucléaire V_{NN} . Dans tous ce qui suit, nous allons travailler dans le système d'unité atomique.

I.3 Fonction d'onde électronique

La résolution de l'équation aux valeurs propre, impose impérativement une fonction d'onde "teste" qui doit satisfaire le *principe de Pauli* ; pour cela, elle doit inclure le spin de l'électron, sous la forme de *spin-orbitale*. Sa détermination exigera en outre des approximations qui lui imposent une forme a priori : *l'approximation orbitale*, et le développement en une *combinaison linéaire* d'un nombre limité d'*Orbitales atomiques* (LCAO)[2][3].

I.3.1 Principe de Pauli

Dans un système quantique formé de n particules identique, il n'existe pas de moyen physique de distinguer et de suivre une particule parmi d'autre. La fonction d'onde du système $\psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, n)$ doit donc être telle que ses propriétés observables sont inchangées lors de la permutation des coordonnées de deux particules. En particulier, la densité de probabilité $|\psi|^2$ doit être inchangée en tout point :

$$\psi^2(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, n) = \pm \psi^2(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, n) \quad (\text{I.6})$$

Le signe (-) doit être retenu pour les (*fermions*) particule de spin demi entier, se qui est le cas pour les systèmes étudiés dans se mémoire. De se fait la fonction d'onde multiélectronique doit être *antisymétrique* lors de la permutation des coordonnées de deux électrons.

I.3.2 Spin-orbitale

Pour un électron isolé, de nombre de spin $s = \frac{1}{2}$ il existe deux fonction propre du spin, $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ associées respectivement aux valeurs propre $m_s + \frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$ de l'opérateur \hat{s}_z , et à la valeur propre $\frac{3}{4}$ de l'opérateur \hat{s}^2 soit :

$$|\vec{s}|^2 = s(s + 1)$$

Pour un électron dans un atome ou une molécule, s'il n'existe pas de terme énergétique dépendant à la fois de ses coordonnées spatiales et de son spin (*couplage spin-orbite*) cas des atomes légers, l'Hamiltonien peut se mettre sous la forme d'une somme de deux opérateurs dont l'un \hat{H}_{esp} ne dépend que des coordonnées spatiales et l'autre \hat{H}_s que de la coordonnée de spin :

$$\widehat{H} = \widehat{H}_{esp} + \widehat{H}_s$$

La fonction d'onde de l'électron peut alors se mettre sous la forme d'un produit ψ de deux fonctions $\phi_{esp} \cdot \sigma_s$ appelé Spin-orbitale. Il existe donc deux spin-orbitales associées à une fonction d'espace ϕ_{esp} :

$$\begin{aligned}\psi &= \phi_{esp} \cdot \alpha \\ \bar{\psi} &= \phi_{esp} \cdot \beta\end{aligned}\tag{I.7}$$

I.3.3 Approximation orbitale

Supposent qu'on a un atome d'hélium, constitué d'un noyau $Z = 2$ pris pour origine et deux électrons 1 et 2. L'Hamiltonien s'écrit en unité atomique :

$$\widehat{H} = -\frac{1}{2} [\Delta(1) + \Delta(2)] - \left[\frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} \right] + \frac{1}{r_{12}}\tag{I.8}$$

Même dans ce cas simple, la présence du terme r_{12} rend impossible la résolution analytique de l'équation de Schrödinger, et l'obtention de solutions approchées aussi difficile. L'approximation orbitale consiste à écrire la fonction d'onde d'un système *multiélectronique* sous la forme d'un *produit de fonctions monoélectroniques*. se qui nous donne :

$$\widehat{H}'' = -\frac{1}{2} [\Delta(1) + \Delta(2)] - \left[\frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} \right]\tag{I.9}$$

ou sous une forme plus souple :

$$\widehat{H}'' = - \left[\frac{1}{2} \Delta(1) + \frac{Z}{r_1} \right] - \left[\frac{1}{2} \Delta(2) + \frac{Z}{r_2} \right]\tag{I.10}$$

On pose : $\widehat{H}(i) = -\frac{1}{2} \Delta(i) - \frac{Z}{r_i}$ se qui nous donne, dans le cas général :

$$\widehat{H}'' = \sum_{i=1}^n \widehat{H}(i)\tag{I.11}$$

$\widehat{H}(i)$ ne dépend que des coordonnées d'un seul électron (Hamiltonien monoélectroniques). Si ϕ_1 et ϕ_2 sont des solutions de $\widehat{H}(1)$ et $\widehat{H}(2)$ correspondant aux valeurs propres E_1 et E_2 , le produit $\phi_1(1)\phi_2(2)$ est une solution de \widehat{H}'' . En effet :

$$\widehat{H}'' |\phi_1(1)\phi_2(2)\rangle = \widehat{H}(1) |\phi_1(1)\phi_2(2)\rangle + \widehat{H}(2) |\phi_1(1)\phi_2(2)\rangle$$

$$\widehat{H}'' |\phi_1(1)\phi_2(2)\rangle = \widehat{H}(1)\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(1)\widehat{H}(2)\phi_2(2)$$

se qui nous donne finalement :

$$\widehat{H}'' |\phi_1(1)\phi_2(2)\rangle = (E_1 + E_2) |\phi_1(1)\phi_2(2)\rangle \quad (\text{I.12})$$

Pour le système totale, on aurai :

$$\langle \psi | \widehat{H} | \psi \rangle = \langle \phi_1 \phi_2 | \widehat{H} | \phi_1 \phi_2 \rangle$$

se qui donne :

$$\langle \psi | \widehat{H} | \psi \rangle = E_1 + E_2 + \langle \phi_1 \phi_2 | \frac{1}{r_{12}} | \phi_1 \phi_2 \rangle \quad (\text{I.13})$$

Bien que l'on puisse optimiser ϕ_1 et ϕ_2 en tenant compte autant que possible, du terme en r_{12} , l'approximation orbitale conduit néanmoins à une erreur systématique sur $\langle E \rangle$.

I.3.4 Déterminant de Slater

Pour tenir compte du spin on peut, dans l'approximation orbitale écrire la fonction multi-électronique d'un système à n électrons sous la forme d'un produit de spin-orbitales :

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \psi_1(1)\psi_2(2)\dots\dots\dots\psi_n(n)$$

Or, cette fonction ne satisfait pas à l'exigence d'antisymétrie. Si on permute les coordonnées 1 et 2, $\psi_1(1)\psi_2(2)$ est remplacé par $\psi_1(2)\psi_2(1)$ qui ne présente en général aucune relation avec le précédent. C'est pourquoi on exprime Ψ sous la forme d'un déterminant D construit de la façon suivante :

$$D = N \begin{bmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_n(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(n) & \psi_2(n) & \dots & \psi_n(n) \end{bmatrix} \quad (\text{I.14})$$

On place en colonnes les spin-orbitales successives en leur affectant sur chaque ligne les électrons successifs. Si on permute les coordonnées 1 et 2, on permute deux lignes du déterminant, et on change ainsi son signe. Par ailleurs, si deux électrons sont dans le même état quantique, par exemple $\psi_1 = \psi_2$, le déterminant s'annule. On trouve ainsi le principe d'exclusion de

Pauli. Le développement de ce déterminant est une somme de $n!$ termes présentant toutes les permutations des coordonnées des électrons dans les fonctions ψ . Il est plus fréquent d'utiliser la notation condensée suivante :

$$D = N|\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_n(n)|$$

N est un facteur de normalisation. On peut prouver que $N = \frac{1}{\sqrt{n!}}$ se qui nous donne :

$$D = \frac{1}{\sqrt{n!}}|\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_n(n)| \tag{I.15}$$

exemple de déterminants de Slater

soit un système quantique de deux électrons notées 1 et 2, et deux orbitales d'espace ϕ_1 et ϕ_2 . Se système peut correspondre au cas de l'atome d'hélium avec ses orbitales $1s$ et $2s$,

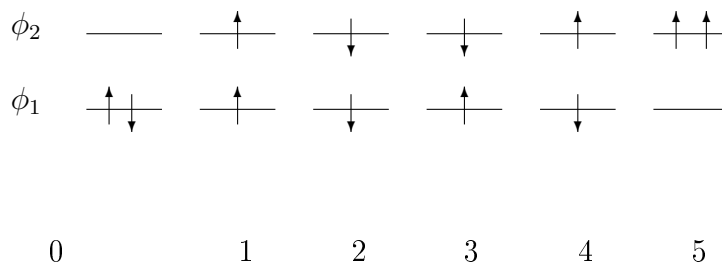


FIG. I.1 – Configurations d'un système de deux électrons et deux orbitales.

mais aussi à la molécule H_2 , avec son couple d'OM σ et σ^* . La (Fig I.1) montre toutes les configurations électroniques possibles.

Le déterminant de Slater est de la forme :

$$D_\mu = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \psi_1(1) & \bar{\psi}_1(2) \\ \psi_2(1) & \bar{\psi}_2(2) \end{bmatrix}$$

sachant que : $\psi_i(j) = \phi_i(j)\alpha(j)$ et $\bar{\psi}_i(j) = \phi_i(j)\beta(j)$. On aurai :

- pour l'état (0) ou l'état fondamental

$$D_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(1)\phi_1(2)) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \tag{I.16}$$

- pour les états 1 et 2 :

$$D_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)] \alpha(1)\alpha(2) \quad (\text{I.17})$$

et :

$$D_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)] \beta(1)\beta(2) \quad (\text{I.18})$$

il est facilement vérifiable que ces trois déterminants sont des fonctions propre de L^2 , L_z , S^2 et S_z . En plus ils sont globalement antisymétrique.

-pour les états 3 et 4 :

$$D_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\beta(2) - \phi_1(2)\alpha(2)\phi_2(1)\beta(1)] \quad (\text{I.19})$$

$$D_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1)\beta(1)\phi_2(2)\alpha(2) - \phi_1(2)\beta(2)\phi_2(1)\alpha(1)] \quad (\text{I.20})$$

Les fonction D_3 et D_4 sont fonctions propres de S_z , mais pas de S^2 . Par contre leurs combinaison linéaire est fonction propre de S_z et S^2 . Se qui nous donne finalement :

$$D_+ = \frac{1}{2} [\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (\text{I.21})$$

$$D_- = \frac{1}{2} [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)] [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad (\text{I.22})$$

telle que : $D_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(D_3 + D_4)$ et $D_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(D_3 - D_4)$.

notons que l'état 5 est similaire à l'état 0 mais il est fictif, et il est fort peu probable.

Cette exemple nous mentre que pour un système de deux électrons et deux orbitales, on aurais :

- à l'état fondamental comportant deux électrons appariés dans la même orbitale est associé une seule fonction de spin :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

C'est un état singulet.

- à l'état excité, on peut avoir soit une fonction d'espace symétrique :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1)]$$

- à laquelle est associée la même fonction de spin

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

C'est également un état singulet. On peut avoir aussi une fonction d'espace antisymétrique

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)]$$

- à laquelle on peut associer trois fonctions de spin symétriques linéairement indépendantes

$$\begin{aligned} & \alpha(1)\alpha(2) \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ & \beta(1)\beta(2) \end{aligned}$$

C'est un état triplet.

I.3.5 Méthode LCAO

Jusqu'à présent, nous avons traité le problème de la chimie moléculaire de façon à le simplifier significativement. En imposant des contraintes sur le Hamiltonien et la fonction d'onde et des critères qu'elle doit satisfaire, mais le problème qui persiste toujours est : quelle est la forme de la fonction d'onde ?.

Comme la physique atomique a donnée des résultats satisfaisants, du point de vue de la détermination des orbitales atomique. Et puisque une molécule quelconque est constitué d'au moins de deux atome. Il serais intéressant d'utiliser une fonction d'onde impliquant les différentes Orbitales Atomique participante dans la formation de la molécule.

C'est la méthode CLOA "Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomique", connue généralement sous sont Acronyme Anglais **LCAO** (*Linear Combination of the Atomic Orbitals*).

La partie d'espace ϕ des spin-orbitales peut être prise a priori sous la forme d'une combinaison linéaire d'Orbitales atomiques notées χ dont l'ensemble $\{\chi\}$ constitue une base normé, mais pas toujours orthogonale, cette contrainte doit être résolue avant d'entreprendre les calculs. Les OM seront caractérisées par leur énergie et leur forme, cette dernière dépendra de la participation relative des OA qui contribuent.

$$\phi_\mu = \sum_q c_{q\mu} \chi_q \quad (\text{I.23})$$

On peut donc assimiler l'idée d'Orbitales moléculaire à celle d'une probabilité de présence qui sera localisée plus ou moins sur certains atomes de la molécule. notons que le choix de cette

base est un des éléments essentiels de la qualité du résultat des calculs de chimie quantique. L'énergie moyenne d'un système à n électrons est donnée par la formule de Slater :

$$E = \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n (\langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle) \quad (\text{I.24})$$

Dans le cas d'un système à couches complètes "fermés". Le nombre n d'électrons est pair et $\frac{n}{2}$ orbitales d'espaces ϕ sont occupées chacune par deux électrons de spin respectifs α et β .

$$\psi_1 = \phi_1\alpha; \quad \psi_2 = \phi_1\beta; \quad \dots; \quad \psi_{n-1} = \phi_{\frac{n}{2}}\alpha; \quad \psi_n = \phi_{\frac{n}{2}}\beta$$

Les termes monoélectroniques donnent deux fois le même H_i : par exemple, ψ_{n-1} et ψ_n donnent le même $H_{\frac{n}{2}}$.

Par contre, les termes $\langle ij|ij \rangle$ donnent quatre fois le même J "intégrale coulombienne". Par exemple :

$$\langle 13|13 \rangle = \langle 23|23 \rangle = \langle 14|14 \rangle = \langle 24|24 \rangle = J_{12}$$

par contre, les termes $\langle ij|ji \rangle$ donnent seulement deux fois le même K "intégrale d'échange".

$$\begin{aligned} \langle 13|31 \rangle &= \langle 24|42 \rangle = K_{12} \\ \langle 23|32 \rangle &= \langle 14|41 \rangle = 0 \end{aligned}$$

se résultat est due à la partie spin de la spin-orbitale[2, 3].

L'énergie moyenne peut alors se mettre sous la forme :

$$E = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_i + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{I.25})$$

I.4 Méthode HF et Post-HF

Le problème se résume ainsi, dans la résolution de eq (I.25). Soit un système décrit par un $D.S$ construit sur un ensemble $\{\psi\}$ de spin-orbitales. Il lui est associé une énergie moyenne $\langle E \rangle = \langle D|H|D \rangle$. D'après le théorème de variations l'ensemble $\{\psi\}$ sera optimal quand $\langle E \rangle$ sera minimal. Donc toute modification de :

$$\psi \implies \psi + \delta\psi$$

$$D \implies D' = D + \delta D$$

doit transformer :

$$\langle E \rangle \implies \langle E \rangle; (\delta E = 0)$$

On peut démontrés que cette condition revient à résoudre l'équation au valeurs propres d'un opérateur monoélectroniques, appelé opérateur de Fock :

$$\hat{F}(1)|\psi_\mu(1)\rangle = \varepsilon_\mu|\psi_\mu(1)\rangle$$

Cet opérateur est défini selon :

$$\hat{F}(1) = \hat{H}(1) + \sum_i \left[\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1) \right]$$

$\hat{H}(1)$ est l'opérateur monoélectronique. Par contre l'action des deux autre opérateurs $\hat{J}_i(1)$ et $\hat{K}_i(1)$ sur une fonction est la suivante :

$$\hat{J}_i(1)|\psi_i(1)\rangle = \psi_i(1) \int_2 \psi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) dv_2$$

$$\hat{K}_i(1)|\psi_i(1)\rangle = \psi_i(1) \int_2 \psi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) dv_2$$

Or l'opérateur \hat{F} dont on cherche les fonction propres ψ_k est défini à partir des fonctions ψ elles-mêmes. Se qui nous oblige a utiliser une **méthode itérative** ou **auto-cohérente (Self Consistent)**. un ensemble de fonctions d'essai, fournit une valeur de l'énergie moyenne $\langle E \rangle_0$ et permet de calculer \hat{F}_0 , dont la diagonalisation fournit une nouvelle base $\{\psi\}_1$ qui donne une nouvelle valeur $\langle E \rangle_1$ et un nouvel ensemble $\{\psi\}_2$...etc. On arrête ce processus lorsque deux valeurs consécutives de l'énergie différent de moins d'une valeur fixée d'avance, généralement de l'ordre de 10^{-6} Hartree.

I.4.1 Utilisation d'orbitales LCAO Dans la méthode SCF

Nous savons que les spin-orbitales ψ sont elles-mêmes une combinaison d'orbitales atomiques il faut donc exprimer la matrice de l'opérateur de Fock dans la base des χ . Se qui donne :

$$\hat{F} \sum_q c_{qi} |\chi_q\rangle = \varepsilon_k \sum_q c_{qi} |\chi_q\rangle$$

l'opérateur de Fock n'agit pas sur les coefficients. Se qui nous permet d'écrire :

$$\sum_q c_{qi} \hat{F} |\chi_q\rangle = \varepsilon_k \sum_q c_{qi} |\chi_q\rangle$$

En multipliant l'équation par $\langle \chi_r |$, on obtien l'élément r, q de la matrice à diagonaliser :

$$\sum_q c_{qi} \langle \chi_r | \hat{F} |\chi_q\rangle = \varepsilon_k \sum_q c_{qi} \langle \chi_r | \chi_q\rangle \quad (\text{I.26})$$

Rappelont nous que les OM ainsi obtenue, présente un problème de non orthogonalité des χ_q appartenant aux différents atomes de la molécule. Se qui nous amène à calculer un grand nombre d'intégrales du type :

$$\langle \chi_p(1) \chi_q(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_r(1) \chi_s(2) \rangle$$

où les OA peuvent appartenir à des atomes éloignés.

Quelque approximations peuvent simplifier le calcul, mais bien sûr altérer les résultats :

- négliger les intégrales faisant intervenir des atomes éloignés.
- considérer les électrons interne comme inactif.
- choisir une base réduite...

Dans un système à couches électronique complètes (**Restricted**), chaque électron est repoussé par un ensemble de paires électroniques, en plus de l'électron de spin opposé occupant la même OM. Les OM des électron α et β sont donc à deux dans un environnement identique et on leur attribue les mêmes coefficients. Dans se cas précis, nous calculons seulement la moities des éléments de la matrice, se qui simplifie considérablement le système. Or, Dans des systèmes possédant des couches incomplètes (**Open-Shell**), les électron α et β ne sont pas soumis à la même répulsion, car ils ne voient pas le même nombre d'électrons de chaque spin.

On doit donc optimiser indépendamment leurs coefficients orbitaux au cours du processus SCF *Unrestricted*. L'énergie est améliorée, mais il existe un risque que la fonction ne soit plus une fonction propre de \hat{S}^2 par exemple : L'eq (I.19) et (I.20). Ce phénomène est connu sous le nom de *Contamination de spin* et on le trouve souvent dans les résultats *Unrestricted*.

Pour rendre les résultats plus proche de la réalité, de nouvelles méthodes dite *Post-HF* en été élaborées. Parmi elles, en trouvent :

- "Coupled Cluster" (**CC**) : Cette théorie postule que la fonction d'onde est multipliée par un terme en exponentielle naturelle d'une somme d'opérateurs d'excitation électronique (**T**) ; Ces termes peuvent être de simple, double ou triple excitation. Concernant l'étude des états électroniques excités ainsi que les ruptures de liaisons. On doit utiliser des fonctions d'ondes teste obtenues par des procédures autocohérentes multi-configurationnelles (**MCSCF**). Cette méthode prend en compte la partie d'énergie de corrélation qui provient des effets de dégénérescence entre les différentes configurations électroniques de manière correcte[4].

- "Many-body Perturbation theory" (**MP2, MP4, ...**) : Le formalisme de Møller-Plesset, postule que l'Hamiltonien est représenté comme la somme de l'Hamiltonien **HF** de l'état fondamental et d'une perturbation :

$$H = H_{HF} + \lambda H' \quad (\text{I.27})$$

L'équation de Schrödinger perturbé est :

$$H\Psi = W\Psi \quad (\text{I.28})$$

Le développement de Taylor en puissances du paramètre de perturbation λ donne :

$$W = \lambda^0 W_0 + \lambda^1 W_1 + \lambda^2 W_2 + \lambda^3 W_3 + \dots \quad (\text{I.29})$$

$$\Psi = \lambda^0 \Psi_0 + \lambda^1 \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \lambda^3 \Psi_3 + \dots \quad (\text{I.30})$$

Pour $\lambda = 0$, on se trouve à l'état "zéro" ou fondamental. L'approximation **MP2** comprend des substitutions simples et double, **MP4** ajoute les substitutions triples et quadruples.

- Interaction de Configuration (**CI**) : Dans cette méthode, la fonction d'onde est une combinaison linéaire de déterminants de Slater représentant l'état fondamental et des configurations excitées d'un électron ou plus. Les coefficients sont déterminés selon le principe variationnel ; ainsi l'énergie est une limite supérieure à l'énergie exacte. Or pour atteindre cette limite, on

doit calculer toutes les excitations possibles des n électrons, ce qui implique la saturation du système informatique. Même pour les stations de calculs l'utilisation de la méthode CI se limite à un nombre nettement inférieur au nombre de possibilité total.

La méthode HF et Post-HF, est très puissante du point de vue quelle peut donné des résultats proche de l'expérience. Mais d'une autre part, elle est trop gourmande en temps de calcul et ressources systèmes. Ce si viens du fait quelle traite le système en lui associant une fonction d'onde à $4n$ variables. Les différentes approximations concernant le système et les base atomique utilisées, bien quelles réduits le temps de calcul, elles engendre des erreurs systématique importante.

I.5 Méthodes des Fonctionnelles de la Densité

Une deuxième approche du problème suggère de calculer l'énergie à partir de la densité électronique totale $\rho(x, y, z)$. Donc, au lieu d'utiliser une fonction d'onde à $4n$ variable, on utilise une *fonctionnelle* à 4 variables.

La densité électronique est définie comme l'intégrale à travers toutes les coordonnées de spin et toutes les coordonnées d'espace sauf une de chacun des électrons :

$$\rho(r) = N \int \dots \int |\Psi(X_1, X_2, \dots, X_N)|^2 dX_1 dX_2 \dots dX_N \quad ; \quad X_i \equiv r_i, S_i \quad (\text{I.31})$$

$\rho(r)$ détermine la probabilité de trouver un des N électrons dans l'élément de volume dv .

Les propriétés de la densité électronique sont :

1. $\rho(r)$ est une fonction positive de trois variables. Elle tend vers zéro lorsque r tend vers l'infini et dont l'intégrale sur tout l'espace donne le nombre d'électrons N :

$$\begin{cases} \lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0 \\ \int_{esp} \rho(r) dr = N \end{cases}$$

2. $\rho(r)$ est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (diffraction X).
3. Sur chaque cite atomique, le gradient de ρ présente une discontinuité :

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

4. L'asymptote exponentielle pour une grande distance par rapport à un noyau est :

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

où I l'énergie d'ionisation exacte.

I.5.1 Principe de la DFT

Soit l'équation suivante :

$$f(x) = y$$

où x est une variable $\in \mathfrak{R}$. y scalaire $\in \mathfrak{R}$. f est une **fonction** qui associe à x le scalaire y . Par contre, une **fonctionnelle** F associe un scalaire x à toute fonction f :

$$F[f] = x$$

par exemple :

$$x = \int_0^1 \sqrt{t} dt \tag{I.32}$$

est une fonctionnelle de la fonction \sqrt{t} .

Des théorèmes Dus à Kohn, Sham et Hohenberg établissent les faits suivants :

1. Un système à l'état fondamental non dégénéré, et toutes ses propriétés observables sont entièrement déterminés par la donnée de sa densité électronique totale $\rho(x, y, z)$ en tout point. L'énergie est une fonctionnelle de la densité :

$$E = F[\rho]$$

2. Cet état fondamental est tel que $\rho(x, y, z)$ minimise l'énergie. ceci implique la décomposition suivante de l'énergie :

$$E = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \tag{I.33}$$

où :

- T c'est l'énergie cinétique.
- V_{Ne} c'est l'énergie potentielle noyaux-électrons.

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

Seul, l'énergie potentielle noyaux-électrons s'exprime aisément : la charge d'un volume élémentaire de coordonnée r_1 étant $\rho(r_1)dv_1$, on a :

$$V_{Ne}[\rho] = \int_{\infty} \sum_{i,K} \frac{Z_K \rho(r_1) dv_1}{R_{iK}} \quad (\text{I.34})$$

Les deux autre fonctionnelles sont inconnues. Une partie de l'énergie électrons-électrons peut d'exprimer sous la forme de la répulsion de deux charges ρdv placées en deux points :

$$J[\rho] = \int_{\infty} \int_{\infty} \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2$$

Mais ce terme, n'est pas corrélé, puisque le produit des densités de probabilité devrait être modulé en fonction de r_{12} . L'énergie d'échange n'y est pas aussi incluse.

La densité est exprimée le plus souvent en fonction d'un déterminant de Slater d'Orbitales moléculaires (*monoélectroniques*). Ces orbitales de *Kohn-Sham* ϕ_i ne sont pas identique aux orbitales SCF, ce sont des Orbitales d'un système fictif d'électrons sans interaction, mais possédant la même densité que le système réel. Ceci permet d'exprimer sans approximation les termes V_{Ne} et J . L'énergie cinétique de ce système est :

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

Cette énergie ne peut équaler l'énergie cinétique du système réel. Pour conclure, nous regroupant le reste des termes dans E_{xc} ou terme d'échange corrélation. Se qui nous donne l'expression suivante :

$$E = -\frac{1}{2} \sum_i h_{ii} + \sum_i \int_{\infty} \sum_{i,j>i} \frac{Z_K |\phi_i(r_1)|^2 dv_1}{R_{iK}} + \sum_{i,j>i} \int_{\infty} \int_{\infty} |\phi_i(r_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_j(r_2)|^2 dv_1 dv_2 + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{I.35})$$

tel-que : $h_{ii} = \langle \phi_i | \Delta | \phi_i \rangle$

Le terme d'échange corrélation doit dépendre explicitement de r_1 et r_2 . Son expression représente la principale difficulté de la méthode. Ainsi on se trouvent dans une situation similaire à celle de la méthode HF. Une énergie à minimiser est exprimée en fonction des orbitales KS, également inconnues. On utilise donc la méthode itérative.

I.5.2 Principales méthodes de la DFT

Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation ; elles sont désignées par un groupe de lettres (souvent les initiales des auteurs) dont la première partie désigne la méthode de calcul de l'échange et la deuxième celle de la corrélation. L'expression analytique exacte de la fonctionnelle ne peut être connue, de ce fait, on cherche des approximations qui permettent de décrire le plus fidèlement possible les propriétés étudiées. Donc, la fonctionnelle E_{xc} doit satisfaire les conditions suivantes : les énergies d'échange et de corrélation doivent toujours être négatives. Les conditions aux limites doivent être respectées. Le changement d'unité n'affecte pas la valeur de l'énergie.

Plusieurs types de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées. On peut les grouper en trois familles principales : LDA, GGA et Hybride.

L'approximation de la densité locale LDA

Dans un seul cas modèle, celui du gaz uniforme d'électrons, on connaît les expressions exactes ou avec une excellente approximation des termes d'échange et de corrélation. Dans cette approximation LDA (*Local Density Approximation*), la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dv$$

pour un système à couches ouvertes (*unrestricted*). La fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités α et β sous la forme :

$$E_{xc}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)) dv$$

LSD pour (*Local Spin Density*).

Les fluctuations locales de la densité sont négligées, et le terme ε_{xc} est divisé en deux termes, la densité d'énergie d'échange ε_x et la densité d'énergie de corrélation ε_c .

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

L'énergie d'échange dérive du modèle de Thomas-Fermi [4, 5, 6]. Son expression est donnée par la fonctionnelle de Thomas-Fermi-Dirac :

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (I.36)$$

L'énergie de corrélation, est évaluée de différentes façons. De nombreuses formes sont proposées dans la littérature[4, 6]. Cette méthode, donne souvent d'assez bons résultats pour les systèmes moléculaires simple du point de vue des propriétés moléculaires (géométrie et fréquences) mais conduisent généralement à de très mauvaises données énergétiques telles que l'énergie de liaisons. Par contre, elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques.

L'approximation du gradient généralisé GGA

L'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient. la forme générale de ces fonctionnelles est :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) dv$$

Les principales fonctionnelles GGA utilisées dans les logiciels de calculs quantique tellqu'ADF [1] sont : **BP86** "*Becke-Perdew*", **BLYP** "*Becke-Lee, Yang et Parr*" et **PW91** *Perdew-Wang*. La partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke, la partie de corrélation celle de Lee, Yang et Parr ou celle de Perdew-Wang avec les variante 86 et 91. A titre d'exemple :

$$\varepsilon_x^{PW91} = \varepsilon_x^{LDA} \left(\frac{1 + xa_1 \sinh^{-1}(xa_2) + (a_3 + a_4 e^{-bx^2}) x^2}{1 + xa_1 \sinh^{-1}(xa_2) + a_5 x^2} \right) \quad (I.37)$$

où : a_i et b sont des constantes et x est définie comme suit :

$$x = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{\frac{4}{3}}} \quad (I.38)$$

Fonctionnelles Hybrides

La troisième famille des fonctionnelles est celle des Fonctionnelles Hybrides. Nommé ainsi, car elles contiennent à la fois un terme d'échange DFT et un terme d'échange exact. L'une des fonctionnelles les plus couramment utilisées aujourd'hui est **B3LYP** [7] :

$$E_x^{B3LYP} = 0.2E_x^{exact} + 0.8E_x^{LDA} + 0.72E_x^{Becke} + E_c^{VWN} + 0.81E_c^{LYP} \quad (I.39)$$

avec :

- E_x^{Becke} : fonctionnelle d'échange de Becke.

$-E_c^{VWN}$: fonctionnelle de corrélation de Vosko, Wilk et Nusair[4].

$-E_c^{LYP}$: fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr.

Ces fonctionnelles fournissent généralement de meilleurs résultats que les fonctionnelles GGA. En particulier, les énergies de dissociation sont très peu surestimées.

I.6 Les données calculables

En théorie, une fois la fonction d'onde Ψ calculée, on peut obtenir n'importe quelle grandeur physique a à laquelle est associé l'opérateur A . Soit que Ψ est fonction propre de A , a est égale à la valeur propre correspondante, soit que Ψ n'est pas une fonction propre de A et on ne peut connaître que la valeur moyenne de a selon le postulat de la mécanique quantique[2, 3] :

$$\langle a \rangle = \frac{\langle \Psi | A | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Les grandeurs principales d'importance chimique, accessibles avec les programmes de chimie quantique sont :

I.6.1 Énergie potentielle

Pour une position données des noyaux, l'énergie est obtenue automatiquement, puisque cette grandeur constitue le critère d'optimisation de la fonction d'onde. Il s'agit de l'énergie potentielle. Selon l'approximation de Born-Oppenheimer, les noyaux sont supposés immobiles. Leurs énergies cinétiques de vibration, rotation et translation sont donc omises, le calcul donnant la somme de l'énergie électrostatiques (potentielle) totale et de l'énergie cinétique des électrons seuls.

I.6.2 Optimisation de géométrie

La géométrie d'équilibre d'une molécule correspond à un minimum d'énergie potentielle. Elle est donc caractérisée par les relation suivantes pour toute déformation q_i du squelette nucléaire :

$$\frac{\partial E}{\partial q_i} = 0 \tag{I.40}$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} > 0 \quad (\text{I.41})$$

Si les déformations correspondent aux coordonnées normales Q_i , la variation de E au voisinage du minimum peut être considérée comme parabolique le long de chaque Q_i :

$$E = \frac{1}{2} k_i Q_i^2 \quad (\text{I.42})$$

L'équation (1.41) devient :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial Q_i^2} = k_i > 0 \quad (\text{I.43})$$

La fréquence de vibration associée à cette coordonnée normale étant :

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_i}{\mu_i}} \quad (\text{I.44})$$

La condition $k_i > 0$ équivaut à ν_i réel. Un minimum sur une surface d'énergie potentielle est donc tel que toutes ses fréquences ($3N - 6$, pour N noyaux) de vibrations sont réelles. On parle ainsi de **point stationnaire d'ordre zéro**.

Un état de transition représente sur la surface d'énergie potentielle un "point-selle" qui est un maximum le long de la coordonnée de réaction connectant deux entités chimique, c'est-à-dire deux points stationnaires d'ordre zéro. C'est aussi un point stationnaire qui est un maximum pour la seule déformation Q_r correspondant au franchissement du col et un minimum pour toutes les autres. Ces conditions s'écrivent, dans le système des coordonnées normales :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial Q_{i \neq r}^2} = k_i > 0 \quad (\text{I.45})$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial Q_r^2} = k_r < 0 \quad (\text{I.46})$$

La dernière condition implique que l'une des fréquences de vibration est imaginaire alors que les $3N - 7$ autres sont réelles. Un état de transition est un point stationnaire d'ordre 1.

I.6.3 Grandeurs thermodynamiques et cinétiques

La variation d'énergie potentielle lors d'une transformation chimique est obtenue par différence entre l'énergie des produits et celle des réactif.

On sait que l'énergie de vibration d'un mode normal i de fréquence ν_i est :

$$E_{\nu_i} = h\nu_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{I.47})$$

où le nombre quantique de vibration ν_i est un entier positif ou nul. Donc, même à zéro Kelvin, il existe une énergie de vibration non nulle :

$$\Delta E_{ZPVE} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} h\nu_i \quad (\text{I.48})$$

Cette énergie, permet de corriger les énergies des réactifs et des produits et d'accéder ainsi aux variations d'énergie interne de réaction à zéro K , $\Delta_r U$. A une température $T > 0$, il faut ajouter une énergie de translation, rotation et vibration.

I.6.4 Structure électronique, indices de réactivité et données spectroscopiques

La fonction d'onde donne la densité électronique en tout point. On peut en tracer les surfaces d'isodensité, calculer le moment dipolaire et les charges atomiques. On dispose ainsi d'index de réactivité, en particulier grâce à l'énergie et à la structure des orbitales frontières (HOMO et LUMO).

On peut, calculer l'énergie des états excités et donc les énergies de transitions électroniques (absorption ou émission). Des méthodes de calcul des constantes d'écran magnétique donnent les déplacements chimiques de RMN. Le calcul des constantes de couplage est aussi possible.

I.7 Conclusion

Les méthodes HF et Post-HF, sont des méthodes puissante du point de vue qu'elles donnent des résultats très proche de la réalité. Mais en contre partie, pour ces méthodes, améliorée les résultats implique un temps de calcul nettement plus grand, et des outilles informatique plus puissant. Parcontre, les méthodes DFT, donnent des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs Post-HF à plus faible coût. Se qui implique la possibilité de les utilisées pour étudier des systèmes relativement gros, peuvent contenire des centaines d'électrons.

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (Organique, Inorganique, Organométallique ...)[6, 7, 8, 9]. Ainsi, le choix de la méthode DFT pour étudier les différents systèmes moléculaires proposées dans ce mémoire, s'avère justifié. Par contre; d'autres travaux[8, 10, 11], montrent l'importance de prendre en considération les effets relativistes pour les systèmes incluant des Atomes lourds tel-que les Actinides et les Lanthanides. Ce problème est traité de manière simplifiée en (annexe A).

Deuxième partie

Application à des systèmes moléculaires

Introduction

Dans la première partie, nous avons vu que pour étudier un système moléculaire, le choix de la méthode est très crucial. Du fait de la taille importante des complexes organométalliques choisis pour cette étude, nous avons opté pour les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT dans sa formulation relativiste.

Cette deuxième partie se consacre donc à l'application de la DFT aux systèmes moléculaires formant trois familles assez représentatives de cette chimie. Certaines des molécules traitées, ont été synthétisées expérimentalement par M. Ephritikhine et al. [2004]. Ce qui nous permettra de comparer les géométries calculées aux structures X-Ray. A notre connaissance, ces complexes moléculaires n'ont fait ce jour aucune étude théorique systématique.

Afin de simplifier les calculs DFT d'optimisation des géométries, nous avons procédé à la modélisation de systèmes sur la base des fichiers 'cif' obtenus de la base cristallographique. Le programme CACAO98, permet justement de construire des modèles avec la symétrie désirée. La visualisation des molécules modèles par un autre programme appelé MOLEKEL, permet quant à elle de vérifier la position en 3D des atomes.

Une fois les géométries vérifiées, nous injecterons les coordonnées x, y et z des atomes dans le programme ADF2006 et nous procéderons à leur optimisation.

Chapitre II

Éffets des substituent R et de la Base de Lewis L sur la différentiation Ln(III)/An(III) dans les complexes tris(cyclopentadiényle) $(RCp)_3ML$ du cérium(III) et d'uranium(III).

II.1 Introduction

Le choix porté sur cette série de molécules de type tris(cyclopentadiényle) Cp'_3ML (L = base azotée) est dictée par leur large utilisation sous une forme plus complexes, dans l'extraction sélective des radioéléments. En effet, les ligands azotés multidenté, interagissent de manière covalente avec les ions actinides trivalent notamment. Alors que pour les ions lanthanides trivalents, l'interaction reste plutôt électrostatique ou ionique. De nombreux travaux expérimentaux[12, 13, 14] et théoriques ont pus le démontrer[15].

Il s'agit pour notre part de tester l'interaction de certaine molécules de type azine cyclique et aromatique tell que la pyridine, la lutidine, la pyrazine ou encore la diméthylpyrazine. Ces molécules sont souvent associées à des substituent organiques encombrant tel que le tBu

" $C(Me)_3$ " ou le TMS " $Si(Me)_3$ " pour stabiliser le complexe et empêcher l'approche de toute autre solvant au niveau de la première sphère de coordination.

Les travaux de M. Ephritikhine et al.[16] et d'Adamo et al.[8] dans ce domaine sont particulièrement intéressants. La synthèse de ces molécules a été obtenue en 2004 et leur structure cristalline est établie. Plusieurs composés tris(cyclopentadiényle) Cp'_3ML (L = base azotée) sont présentés dans ce chapitre avec leur forme moléculaire cristalline ainsi que les modèles utilisés. Les travaux expérimentaux de M. Ephritikhine et al.[12] ont en effet montré qu'il pourrait avoir un effet conjugué des ligands cyclopentadiényle substitués et de la base de Lewis L utilisée. Il s'agira pour nous d'entreprendre une étude théorique afin d'analyser les liaisons métal-ligand et la nature covalente et/ou ionique des interactions entre le métal et la base de Lewis. Des effets de donation et de rétro-donation peuvent jouer un rôle clé dans la séparation sélective Ln(III)/An(III). Ces complexes offrent de plus, l'avantage d'être facilement recyclables et préserver par conséquent l'environnement.

II.1.1 Présentation des bases azotées

La figure II.1 présente les différentes bases azotées pour les quelles on étudie l'interaction avec les complexes tris(cyclopentadiényle)ML (L= base azotée) d'actinides et de lanthanides.

Afin de pouvoir quantifier l'interaction entre le métal du cœur et des bases azotées, nous avons optimisé les géométries de toutes les bases en symétrie C_s au niveau ZORA/TZP/PW91, le plan de symétrie est confondu avec le plan des molécules. Les résultats géométriques, charges de Mulliken ainsi que les populations de recouvrements sont présentés dans le tableau II.1 pour la pyridine, la lutidine, la pyrazine, et la diméthylpyrazine et la pyridazine. Les figures II.2, II.3 et II.4 représentent les diagrammes d'orbitales moléculaires pour les différentes bases étudiées.

TAB. II.1 – Données importantes pour les différentes azines.

| base | distance(Å) | | Charge de Mulliken N | Populations de recouvrement | |
|------------------|-------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------|
| | $N - N$ | $\langle N - C \rangle$ | | $N - C$ | $N - N$ |
| pyridine | - | 1,342 | -0,32 | 0,511 | - |
| lutidine | - | 1,340 | -0,33 | 0,512 | - |
| pyrazine | - | 1,340 | -0,27 | 0,487 | - |
| dimethylpyrazine | - | 1,337 | -0,29 | 0,494 | - |
| pyridazine | 1,339 | 1,340 | -0,17 | 0,502 | 0,348 |

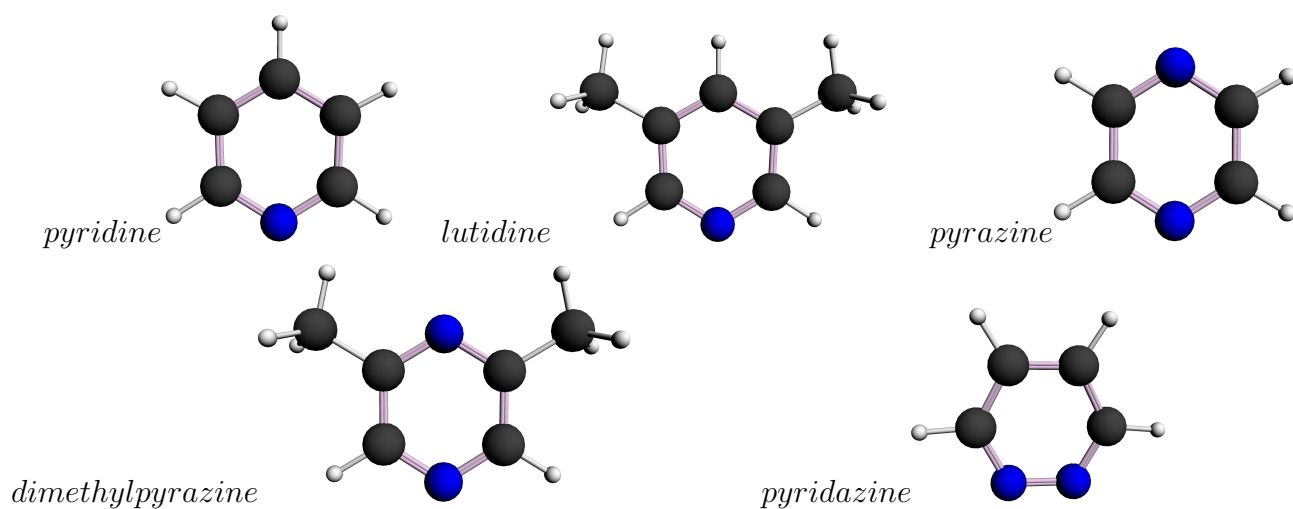


FIG. II.1 – Géométrie des bases azotées.

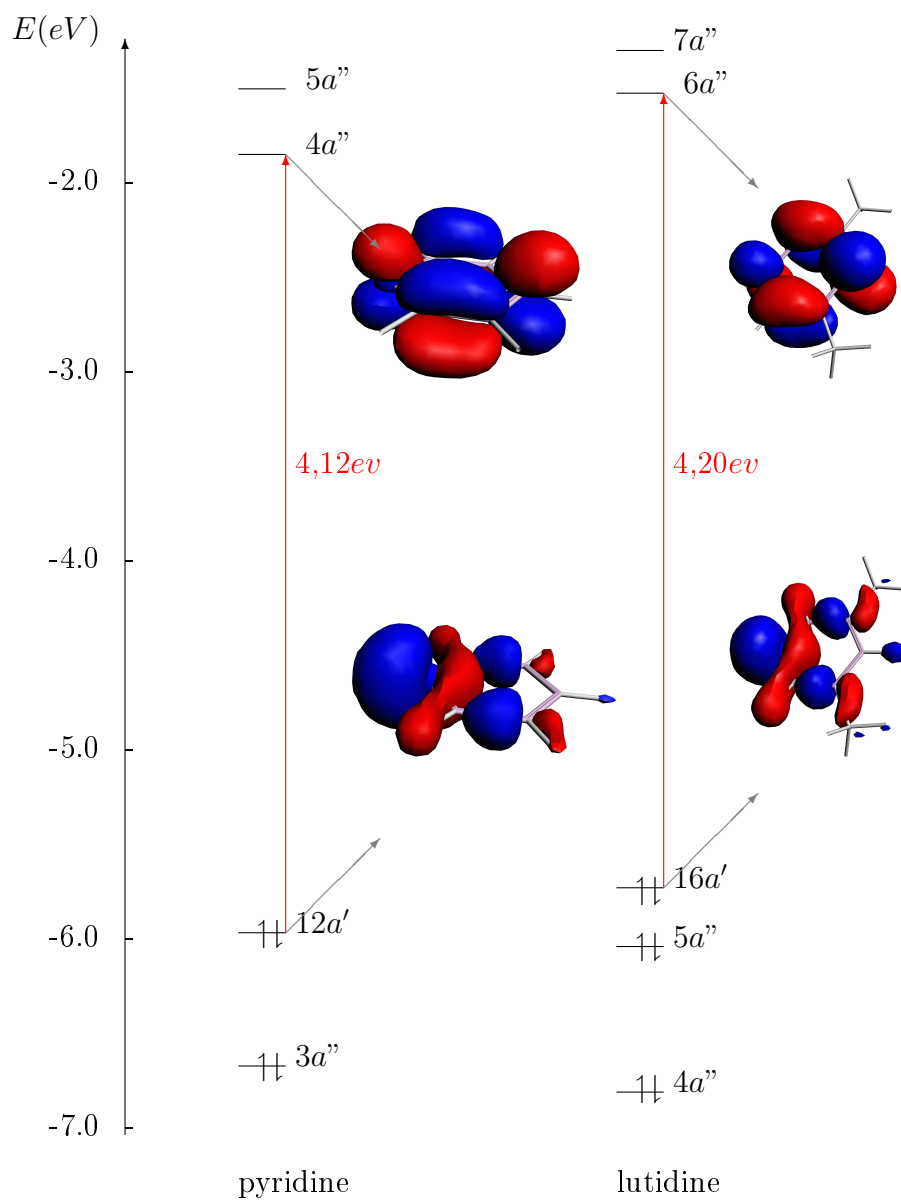


FIG. II.2 – Digrammes orbitales de la pyridine et la lutidine.

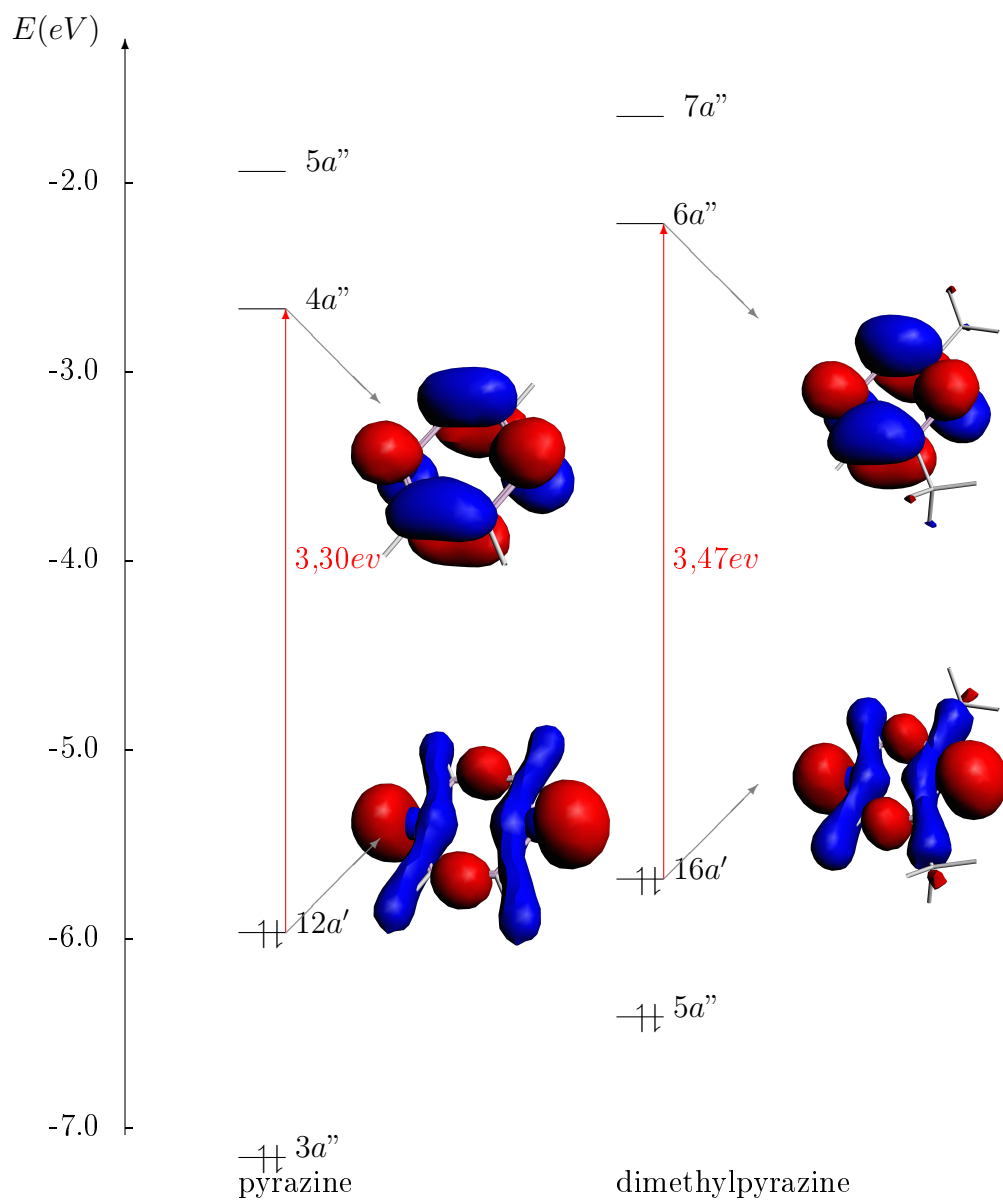


FIG. II.3 – Digrammes orbitales de la pyrazine et la dimethylpyrazine.

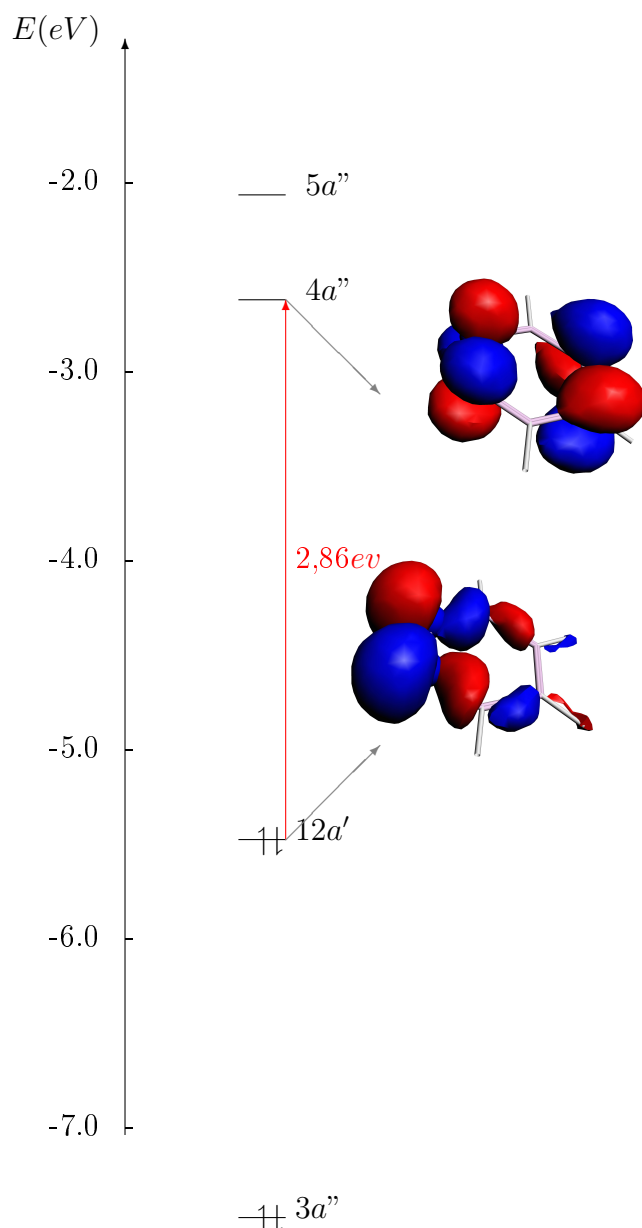


FIG. II.4 – Diagrammes orbitaux de la pyridazine.

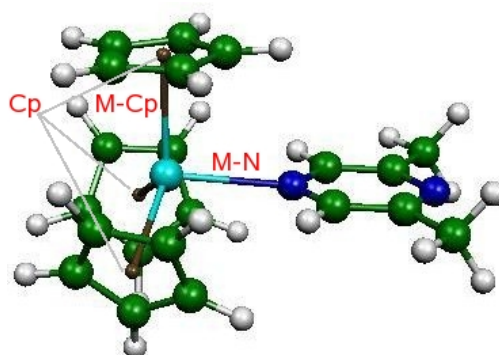
On remarque que toutes les molécules, présentes une HOMO de symétrie a' assez haute en énergie, ce qui fait d'elle une orbitale donatrice d'électrons σ probable du côté de l'azote, et une LUMO de symétrie a'' basse en énergie acceptrice d'électrons possible π^* elle aussi du côté de l'azote. Exception faite pour la pyridazine, pour laquelle on remarque la présence de deux sites d'attaque possible localisés sur les deux azote voisins. Ce qui nous laisse penser que pour cette molécule, un mode de coordination bidentate (η^2) est envisageable, et peut être même préférentiel.

II.2 Analyse structurale

Pour cette première famille de complexe, nous avons effectué des optimisations de géométries au niveau ZORA/TZP avec différentes fonctionnelles (LDA, GGA : BLYP, BP86 et PW91). Vu que nos molécules sont des systèmes à couche ouverte 'état unrestricted', nous avons optimisé les géométries pour deux multiplicités possibles, à savoir l'état doublet et quadruplet. Les résultats présentés en Annexe B, nous amènent à dire que les complexes du cérium supposé trivalent, sont plus stables à l'état doublet avec une configuration électronique $4f^1$. Ceux d'uranium(III) correspondent à un état de spin quadruplet de configuration $5f^3$. Nous présenterons donc dans ce chapitre, uniquement les résultats des calculs au niveau ZORA/TZP/PW91 pour les systèmes de plus haute multiplicité de spin. Les résultats complémentaires sont reportés en annexe. Des calculs DFT non-relativistes ont été également effectués, mais le processus SCF est très laborieux et diverge fortement. Cela démontre que ces structures portant des métaux lourds d'éléments f, sont affectés par les effets relativistes et leur géométrie moléculaire ne peut être prédite sans la prise en compte des corrections.

II.2.1 Cas des composés $(RCp)_3ML$ de la Pyridine et de la lutidine

Les paramètres géométriques optimisés et calculés sont regroupés dans le tableau II.2 pour les complexes de la pyridine $(RCp)_3M(\text{pyridine})$ et dans le tableau II.3 pour leur analogues associés au ligand lutidine $(RCp)_3M(\text{lutidine})$. Nous avons considéré les distances $M - N$, la moyenne des distances $M - C$ et $M - Cp$ (Cp centroïde du cycle), la distance $N - C$ et l'angle de pyramidalisation $Cp - M - N$ (Fig II.5). Les structures non-substituées Cp_3ML ont été calculées en symétrie C_s pour les états multiplet de plus haut spin, à savoir, l'état doublet pour les complexes du cérium(III) de configuration $4f^1$ et quadruplet pour les complexes d'uranium(III) $5f^3$. Idem pour les géométries des complexes substitués qui dérivent des structures expérimentales (X-Ray-CIF) [12]. La structure moléculaire des géométries optimisées des complexes Cp_3ML modélisés est représentée sur la figure II.6 pour les ligands $L = \text{Pyridine}$ et $L = \text{Lutidine}$. Le plan de symétrie C_s c'est le plan même de la base de Lewis L .

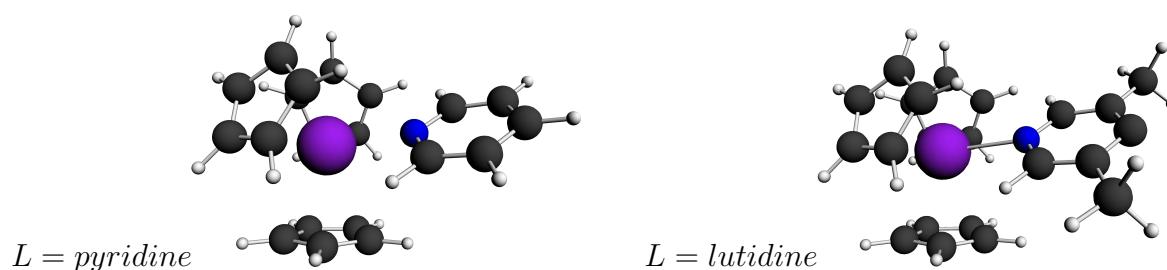
FIG. II.5 – Paramètres géométriques des complexes Cp_3ML .TAB. II.2 – Paramètres géométriques, distances (Å) et angles de liaisons (°) optimisés et données structurales X-ray disponibles pour les complexes $(RCp)_3M(pyridine)$.

| $R - M - pyridine$ | $M - N$ | $\langle M - C \rangle$ | $\langle M - Cp \rangle$ | $N - C$ | $Cp - M - N$ |
|--------------------|---------|-------------------------|--------------------------|-------------|--------------|
| $Ce - py$ | 2,705 | 2,870 | 2,604 | 1,356 | 96,9-105,6 |
| $TMS - Ce - py$ | 2,614 | 2,889 | 2,626 | 1,374-1,377 | 97,0-107,2 |
| $X - ray$ | 2,704 | 2,843 | 2,578 | 1,342-1,362 | 96,4-101,7 |
| $tBu - Ce - py$ | 2,700 | 2,882 | 2,617 | 1,353-1,357 | 96,9-102,5 |
| $X - ray$ | 2,694 | 2,867 | 2,596 | 1,343-1,350 | 95,0-103,1 |
| $U - py$ | 2,607 | 2,816 | 2,544 | 1,367 | 97,2-106,4 |
| $TMS - U - py$ | 2,519 | 2,796 | 2,521 | 1,370-1,374 | 97,7-104,8 |
| $X - Ray$ | 2,683 | 2,816 | 2,547 | 1,343-1,347 | 96,4-101,0 |
| $tBu - U - py$ | 2,529 | 2,815 | 2,543 | 1,372-1,375 | 95,0-107,3 |
| $X - Ray$ | 2,665 | 2,836 | 2,570 | 1,342-1,349 | 95,0-103,0 |

TAB. II.3 – Paramètres géométriques, distances (Å) et angles de liaisons (°) optimisés et données structurales X-ray disponibles pour les complexes $(RCp)_3M(lutidine)$.

| $R - M - lutidine$ | $M - N$ | $\langle M - C \rangle$ | $\langle M - Cp \rangle$ | $N - C$ | $Cp - M - N$ |
|------------------------|---------|-------------------------|--------------------------|-------------|--------------|
| $Ce - Me_2py$ | 2,694 | 2,866 | 2,600 | 1,348 | 95,8-104,6 |
| $TMS - Ce - Me_2py$ | 2,691 | 2,886 | 2,628 | 1,352-1,356 | 95,8-107,1 |
| $X - Ray$ | 2,700 | 2,843 | 2,577 | 1,341-1,347 | 96,3-105,4 |
| ${}^tBu - Ce - Me_2py$ | 2,704 | 2,918 | 2,655 | 1,351-1,355 | 95,2-107,5 |
| $X - ray$ | - | - | - | - | - |
| $U - Me_2py$ | 2,663 | 2,827 | 2,564 | 1,344 | 97,0-106,3 |
| $TMS - U - Me_2py$ | 2,519 | 2,795 | 2,521 | 1,364-1,366 | 97,6-104,6 |
| $X - ray$ | 2,646 | 2,818 | 2,549 | 1,342-1,351 | 96,0-103,8 |
| ${}^tBu - U - Me_2py$ | 2,512 | 2,826 | 2,553 | 1,365-1,369 | 96,3-106,2 |
| $X - Ray$ | - | - | - | - | - |

Les résultats obtenus montrent un bon accord entre les géométries calculées en ZORA/TZP/PW91 et les structures réelles déterminées par diffraction X-Ray. Il est intéressant de noter, qu'en dépit du fait que le rayon ionique du Ce^{+3} (1.01Å) est légèrement plus petit que celui d' U^{+3} (1.025Å), les distances des liaisons M-ligand calculées pour l'ensemble des complexes d'uranium(III) sont nettement plus courtes que celles obtenues dans le cas du cérium(III). Ce qui est en accord avec les données structurales expérimentales. La variation des distances ne suit pas donc celle des rayons ioniques[10, 17]. Les distances N-C au niveau du ligand, Pyridine et Lutidine, sont également plus longues chez les complexes d'uranium(III). Les angles de pyramidalisation Cp-M-N sont globalement plus importants dans le cas des complexes d'uranium(III). Ceci, pourrait être expliqué par l'existence d'un caractère covalent plus prononcé chez les complexes d'uranium trivalent qui conduit à un raccourcissement inhabituel des liaisons métal-ligand et un allongement des liaisons du ligand. Ce phénomène sera discuté dans un prochain paragraphe par l'analyse orbitale de Mulliken.

FIG. II.6 – Géométrie des complexes Modélisés $(Cp)_3ML$.

Effet du groupement R

La comparaison des structures non-substituées $Cp - 3ML$ à celles substituées $(RCp)_3ML$ ($R = {}^tBu$ et TMS), montre un raccourcissement significatif des distances $M - N$ et un allongement de celles des liaisons $N - C$ des ligands pyridine et lutidine. Ceci, est particulièrement vrai pour les complexes d'uranium(III). Les distances $M - C$ et $M - Cp(\text{centroïde})$ sont au contraire, plus longues et pourraient être expliquées par l'effet stérique des gros groupement tBu et TMS présent sur les cycles Cp . On remarque également que principalement pour les complexes de l'uranium, le TMS favorise le raccourcissement des liaison $M - N$ plus que le tBu dans le cas de la pyridine, par contre le contraire est remarqué pour la lutidine. Ceci pourrait être due également à l'effet stérique entre les méthyles de la lutidine et les TMS des Cp plus gros que les tBu .

L'effet du substituent R serait donc plus bénéfique pour la coordination $M - L$ (Basse de Lewis) et semble même s'amplifier dans le cas des complexes d'uranium(III).

Effet du co-ligand L

La comparaison des résultats reportés dans les tableaux II.2 et II.3 précédent, nous permettre d'apprécier l'effet de la substitution de la Base de Lewis L sur les liaisons $M - N$ et $M - Cp$. En accord avec les données expérimentales, il semble que les géométries calculées des complexes du Ce(III) et U(III) se distinguent à ce niveau là ; alors que les distances $Ce - N$ sont plus courtes lorsque la pyridine est remplacée par la lutidine, celles d' $U - N$ sont au contraire plus longues. Dans le cas des structures modélisées Cp_3ML , la distance $Ce - N$ passe

de 2.705 à 2.694 Å respectivement pour la pyridine et la lutidine. Celle d' $U - N$ quant à elle augmente de 2.607 à 2.663 Å dans le même ordre. Ceci est inhabituel et traduit donc un effet inverse de la substitution de la base de Lewis surtout en ce qui concerne les complexes du Ce . par contre, pour les complexes de l'uranium le co-ligand renforce légèrement la liaison $U - N$ dans le cas du tBu où l'influence est minime pour le TMS .

II.2.2 Cas des composés $(RCp)_3ML$ de la pyrazine et de la diméthylpyrazine

Dans le cas de la pyrazine (pz), les complexes $(RCp)_3Mpz$ ont été isolés uniquement pour le cérium. Ceux d'uranium conduisent à des structures bi-nucléaires $[(RCp)_3U]_2(\mu - pz)$ [16]. Dans le cas des complexes non-substitués Cp_3Mpz ($M^{+3} = Ce$ et U), nous avons calculé les géométries moléculaires à partir d'un même modèle. A savoir, une structure tétraédrique de symétrie C_s comme illustrée sur la figure II.7 et II.8 ci-dessous.

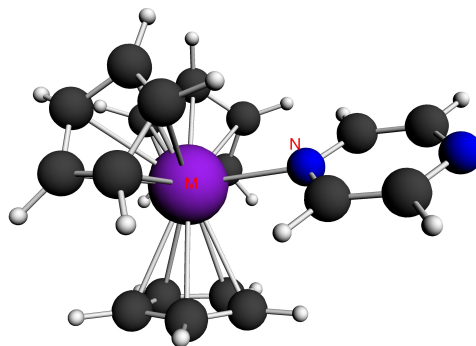


FIG. II.7 – Structure moléculaire optimisée des complexes Cp_3Mpz .

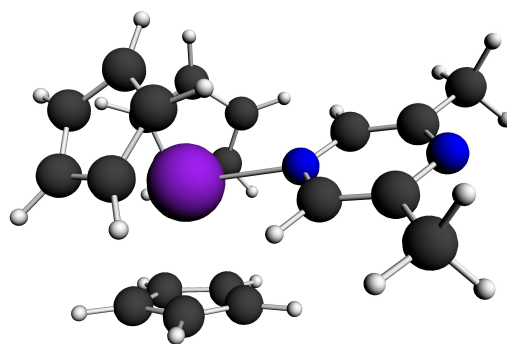


FIG. II.8 – Structure moléculaire optimisée des complexes $Cp_3M(Me_2pz)$.

Les paramètres géométriques optimisés sont regroupés avec les données expérimentales disponibles dans le tableau II.4 et II.5 respectivement pour ceux de la pyrazine et la diméthylpyrazine. Hormis le bon accord entre les géométries calculées et les structures X-ray, la même tendance est observée pour les quatre bases de Lewis utilisées jusqu'à présent. Effectivement, pour les complexes modélisés Cp_3Mpz du cérium(III) et d'uranium(III), l'effet de la substitution du ligand pyrazine (pz) par des groupements méthyle pour donner la diméthylpyrazine (Me_2pz), est correctement reproduit par les calculs ; les distances $M - N$ sont plus longues pour le Ce(III) que l'U(III). Les distances $M - C$ et $M - Cp$, ne subissent en outre aucune variation notable. La comparaison des composés iso-structuraux Ce(III)/U(III), montre toujours un raccourcissement significatif des distances métal-ligand : $U - N$ et $U - Cp$ par rapport à $Ce - N$ et $Ce - Cp$. Ces caractéristiques structurales mettent en évidence l'existence d'un caractère covalent plus exprimé des complexes d'uranium(III). Ces deux bases non-substituées pyridine et la pyrazine, ont un effet favorable certain sur la différenciation Ce(III)/U(III) dans les complexes étudiés. La même tendance est constatée pour leur analogues substituées, la lutidine Me_2py et la diméthylpyrazine Me_2pz , montre un effet défavorisant la différenciation, bien que les distances $U - N$ calculées et observées, importantes dans ce contexte, sont plus courtes que celles observées et calculées dans le cas des ligands py et pz, on remarque une augmentation des distances $M - Cp$ et $M - C$ ainsi qu'une diminution des distances $N - C$ dans les ligands. Ce qui traduit une diminution des interactions métal-azote, un paramètre défavorisant pour une différenciation Ce(III)/U(III) efficace.

TAB. II.4 – Paramètres géométriques, distances (Å) et angles de liaisons (°) optimisés et données structurales X-ray disponibles pour les complexes $(RCp)_3M(pyrazine)$.

| $R - M - pyrazine$ | $M - N$ | $\langle M - C \rangle$ | $\langle M - Cp \rangle$ | $N - C$ | $Cp - M - N$ |
|--------------------|---------|-------------------------|--------------------------|-------------|--------------|
| $Ce - pz$ | 2,725 | 2,869 | 2,603 | 1,359 | 96,8-105,2 |
| $TMS - Ce - pz$ | 2,632 | 2,880 | 2,614 | 1,364 | 95,6-106,3 |
| ${}^tBu - Ce - pz$ | 2,612 | 2,899 | 2,636 | 1,366 | 97,1-104,1 |
| [X - ray] | 2,695 | 2,866 | 2,603 | 1,339 | 93,5-103,6 |
| $U - pz$ | 2,596 | 2,811 | 2,538 | 1,367-1,369 | 97,1-106,0 |
| $TMS - U - pz$ | 2,487 | 2,799 | 2,526 | 1,364-1,369 | 97,0-106,2 |
| ${}^tBu - U - pz$ | 2,543 | 2,881 | 2,614 | 1,378-1,380 | 97,0-105,1 |

TAB. II.5 – Paramètres géométriques, distances (Å) et angles de liaisons (°) optimisés et données structurales X-ray disponibles pour les complexes $(RCp)_3M(dimethylpyrazine)$.

| $R - M - (Me)_2pz$ | $M - N$ | $\langle M - C \rangle$ | $\langle M - Cp \rangle$ | $N - C$ | $Cp - M - N$ |
|------------------------|---------|-------------------------|--------------------------|-------------|--------------|
| $Ce - Me_2pz$ | 2,706 | 2,870 | 2,604 | 1,353-1,356 | 96,7-105,6 |
| $TMS - Ce - Me_2pz$ | 2,664 | 2,889 | 2,623 | 1,357-1,358 | 98,0-103,2 |
| [X - Ray] | 2,689 | 2,836 | 2,571 | 1,343-1,360 | 96,5-101,8 |
| ${}^tBu - Ce - Me_2pz$ | 2,670 | 2,906 | 2,644 | 1,350-1,357 | 95,1-108,6 |
| [X - ray] | 2,706 | 2,955 | 2,604 | 1,324-1,350 | 96,5-102,7 |
| $U - Me_2pz$ | 2,596 | 2,813 | 2,541 | 1,363-1,367 | 97,1-106,4 |
| $TMS - U - Me_2pz$ | 2,485 | 2,794 | 2,518 | 1,369-1,373 | 97,9-104,9 |
| [X - ray] | 2,656 | 2,812 | 2,543 | 1,343-1,374 | 96,2-103,2 |
| ${}^tBu - U - Me_2pz$ | 2,491 | 2,913 | 2,548 | 1,367-1,371 | 95,8-106,9 |

II.2.3 Comparaison de la pyridine et la pyrazine

Dans le tableau II.6, nous regroupons les données géométriques calculées pour les deux espèces Cp_3ML analogues du cérium et de l'uranium associées à la pyridine et de la pyrazine. La comparaison de ces deux entités moléculaires, nous permettra d'apprécier d'avantage, l'effet de la base de Lewis sur la différentiation Ce(III)/U(III). Les distances $M - N$ calculées, montrent effectivement un raccourcissement plus net des liaisons $U - N$ (pyrazine) dans les complexes d'uranium. De plus, alors que la coordination $Ce - Cp$ ne subit aucune modification apparente, celle de $U - Cp$ est au contraire plus affectée. d'un autre côté, les valeurs de l'angle de pyramidalisation $Cp - M - N$, sont légèrement plus importantes dans les complexes d'uranium. La présence de la pyrazine, induit donc des changements structuraux significatifs et démontrent que celle interagit plus fortement avec le métal central d'une part que la pyridine, et d'autre part, le caractère covalent des liaisons U-ligand semble se renforcer avec celle-ci. Nous en déduisons alors, que la pyrazine serait plus efficace dans la différentiation Ce(III)/U(III) que la pyridine.

TAB. II.6 – Paramètres géométriques, distances (Å) et angles de liaisons (°) optimisés des complexes modèles Cp_3ML (L=pyridine et pyrazine).

| $M - L$ | $M - N$ | $\langle M - C \rangle$ | $\langle M - Cp \rangle$ | $N - C$ | $Cp - M - N$ |
|---------|---------|-------------------------|--------------------------|---------|--------------|
| Ce-py | 2,705 | 2,870 | 2,604 | 1,356 | 96,9-105,6 |
| Ce-pz | 2,725 | 2,869 | 2,603 | 1,359 | 96,8-105,2 |
| U-py | 2,607 | 2,816 | 2,544 | 1,367 | 97,2-106,4 |
| U-pz | 2,513 | 2,784 | 2,509 | 1,377 | 97,1-106,0 |

La structure expérimentale bi-nucléaire d'uranium $[(RCp)_3U]_2(\mu - pz)$ obtenue et caractérisée par M. Ephritikhine et al.[16], montre à quel point, cette base influe considérablement sur les réactions de compétition $(RCp)_3M + pz$ ($M = Ce$ et U) et constitue un facteur de différentiation Ln(III)/An(III) important dans le traitement des déchets nucléaires. Cette question sera détaillée comme mentionnée précédemment, dans l'analyse de la structure électronique des complexes étudiés.

II.2.4 Cas des composés $(RCp)_3Mpyridazine$, mise en évidence d'un mode de coordination bidentate $M(\eta^2 - pyd)$

Le cas de cette base de Lewis la pyridazine, est particulièrement intéressant. Sa structure moléculaire illustrée sur la figure II.9, montre qu'elle peut interagir avec le métal central du complexe $(RCp)_3M$ selon deux de modes de coordination ; un mode monodentate $M(\eta^1 - pyd)$ et bidentate $M(\eta^2 - pyd)$.

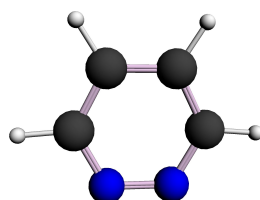


FIG. II.9 – *pyridazine*.

Nous étudierons la stabilité de chacune des deux conformations moléculaires optimisées et vérifier l'état fondamental le plus probable.

compétition entre le mode monodentate et bidentate

On regroupe dans le tableau II.7, les résultat de l'optimisation de géométrie des modèles pour les deux mode de liaison mono et bidentate. La figure II.10, illustre le modèle $Cp_3M(\eta^1 - pyridazine)$ avant et après l'optimisation de géométrie. il est claire que la pyridazine se réarrange et semble vouloir adopter un mode de liaison η^2 avec le métal central. En plus, les distances $M - N_1$ et $M - N_2$ nous confirme cette remarque du fait quelles passe de 2,422 et 2,952 pour le mode mono à 2,354 et 2,472 Å pour le mode bidentate de l'uranium.

TAB. II.7 – Grandeurs géométrique importante des modèles $Cp_3M(\eta^1 - pyridazine)$ et $Cp_3M(\eta^2 - pyridazine)$. distance Å, et énergie totale (eV).

| M | mode | $M - N_1$ | $M - N_2$ | $N_1 - N_2$ | $N_1 - C$ | $N_2 - C$ | TBE |
|-----|----------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|----------|
| Ce | η^1 | 2,690 | 3,237 | 1,365 | 1,351 | 1,332 | -258,532 |
| | η^2 | 2,539 | 2,634 | 1,365 | 1,349 | 1,339 | -263,093 |
| U | η^1 | 2,422 | 2,952 | 1,377 | 1,364 | 1,331 | -260,657 |
| | η^2 | 2,354 | 2,472 | 1,363 | 1,367 | 1,329 | -265,250 |

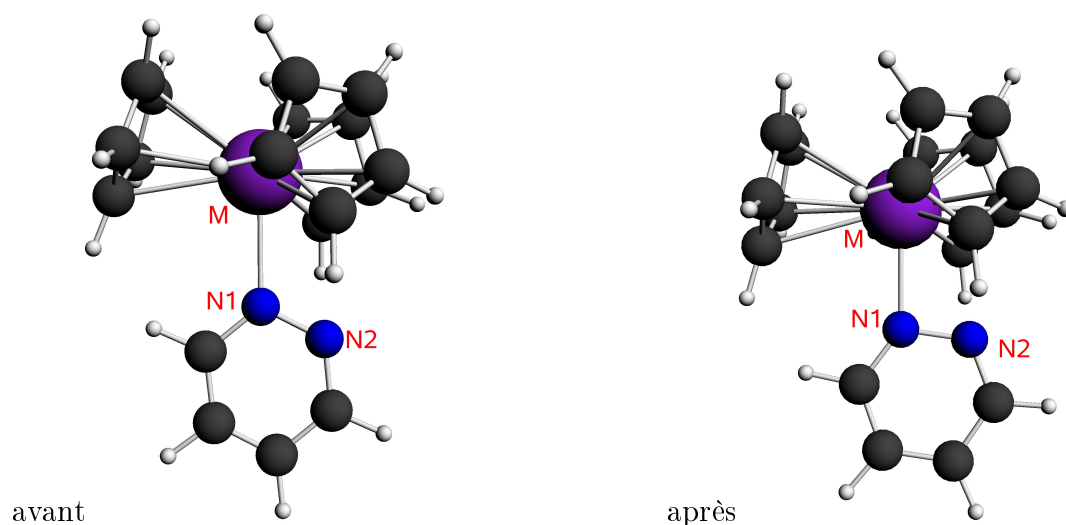


FIG. II.10 – Géométrie du molèle $(Cp)_3M(\eta^1 - pyridazine)$.

L'étude structurale montre qu'entre ces deux modes de liaisons η^1 et η^2 , le mode bidentate est plus stable pour cette base bi-azotée. Les diagrammes orbitaux Fig II.11 confirment cette tendance.

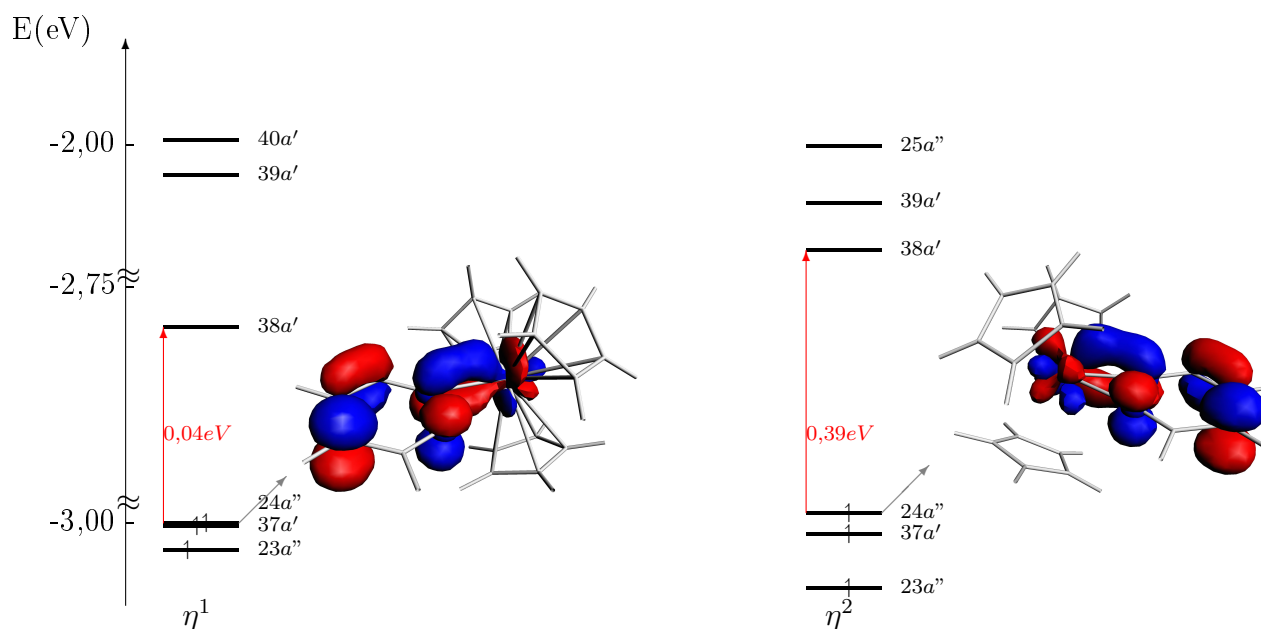


FIG. II.11 – Digrammes orbitaux des complexes $RCp_3U(\eta^x - \text{pyridazine})$ ($x = 1, 2$).

Étude du complexe $(RCp)_3M(\eta^2 - \text{pyridazine})$

Les résultats d'optimisation des géométries moléculaires modélisées et celle donnée par la diffraction X-Ray, sont regroupés dans le tableau II.8. Dans le cas de cette base de Lewis, uniquement le complexe du cérium(III) avec $R = {}^tBu$ a été isolé et caractérisé[12].

Nous illustrons sur la figure II.12, la structure moléculaire optimisée en symétrie C_s des complexes modélisés du cérium et d'uranium $Cp_3M(\eta^2 - \text{pyridazine})$. Les données structurales du tableau II.8, montrent toujours un raccourcissement des distances U-N par rapport à Ce-N. Les liaisons U-N particulièrement courtes, s'apparentent plutôt à celles observées chez un complexe d'uranium(IV). Le complexe $Cp_3U(\eta^2 - \text{pyridazine})$ supposé trivalent, s'est oxydé en U(IV) par effet de la base de Lewis pyridazine. Les effets de retro-donation seraient donc particulièrement prononcés et auraient conduit à une réduction de la base. Ce que nous pourrions vérifier par le calcul de l'état triplet d' $U^{+4}(5f^2)$ et par l'analyse des structures électroniques des différents complexes étudiés.

TAB. II.8 – Paramètres géométriques, distances (Å) et angles de liaisons (°) optimisés et données structurales X-ray disponibles pour les complexes $(RCp)_3M(\eta^2 - pyridazine)$.

| $R - M - pyridazine$ | $M - N$ | $\langle M - C \rangle$ | $\langle M - Cp \rangle$ | $N - C$ |
|----------------------|-------------|-------------------------|--------------------------|-------------|
| $Ce - pyd$ | 2,539-2,634 | 2,879 | 2,614 | 1,339-1,349 |
| $TMS - Ce - pyd$ | 2,568-2,582 | 2,906 | 2,642 | 1,343-1,344 |
| $^tBu - Ce - pyd$ | 2,529-2,597 | 2,928 | 2,668 | 1,343-1,344 |
| [X-ray] | 2,650-2,719 | 2,885 | 2,625 | 1,327-1,329 |
| $U - pyd$ | 2,354-2,472 | 2,810 | 2,537 | 1,329-1,367 |
| $TMS - U - pyd$ | 2,364-2,453 | 2,827 | 2,555 | 1,329-1,365 |
| $^tBu - U - pyd$ | 2,388-2,416 | 2,857 | 2,590 | 1,333-1,360 |

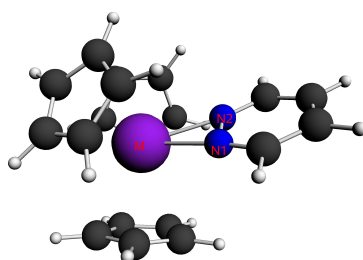


FIG. II.12 – Structure moléculaire des complexes $Cp_3M(\eta^2 - pyridazine)$.

II.3 Analyse de la structure électronique

L'analyse structurale peut fournir des informations intéressantes sur l'interaction Ln(III)/An(III) en mettant en exergue, une interaction de la base de Lewis plus nette avec l'uranium. Pour étayer cette hypothèse, nous avons approfondi l'analyse des charges nettes de Mulliken et les populations de recouvrement ainsi que celle des OM par l'interaction orbitalaire.

II.3.1 Cas des composés $(RCp)_3ML$ de la pyridine et de la lutidine

Dans le tableau II.9, nous représentons les résultats concernant les composés $(RCp)_3ML$ de la pyridine. Par contre, ceux de la lutidine dans le tableau II.10. Nous avons considéré la densité de spin du métal $\rho_s(M)$ les charges de Mulliken de M , N , du Ligand et des Carbone des Cp et les Populations de recouvrement métal-Azote, métal-carbone des Cp et $N - C$ du Ligand.

Ce qu'il faut noter dans le tableau II.9 de l'analyse de Mulliken, et que le recouvrement $M - N$

TAB. II.9 – Analyse unrestrictée de Mulliken du composé $(RCp)_3M(pyridine)$.

| M,R,pyridine | $\rho_s(M)$ | Charge Nette de Mulliken | | | | Population de recouvrement ($\alpha + \beta$) | | | |
|--------------|-------------|--------------------------|-------|--------|-------|---|----------|---------|-------|
| | | M | N | Cp_3 | L | $M - N$ | $M - Cp$ | $N - C$ | |
| Ce | 0,89 | 1,54 | -0,54 | -1,48 | -0,06 | 0,051 | 0,104 | 0,462 | 0,436 |
| Ce,TMS | 0,86 | 1,80 | -0,50 | -1,66 | -0,14 | 0,034 | -0,140 | 0,455 | 0,459 |
| Ce,tBu | 0,87 | 2,76 | -0,63 | -2,60 | -0,16 | 0,039 | -1,949 | 0,312 | 0,297 |
| U | 2,76 | 0,83 | -0,51 | -0,70 | -0,13 | 0,116 | 0,253 | 0,432 | 0,409 |
| U,TMS | 2,69 | 0,84 | -0,54 | -0,44 | -0,41 | 0,132 | -0,364 | 0,423 | 0,402 |
| U,tBu | 2,68 | 0,74 | -0,54 | -0,52 | -0,22 | 0,118 | -0,134 | 0,418 | 0,407 |

dans les complexes $(RCp)_3M(pyridine)$ est plus important pour le complexe d'uranium que pour celui du cérium, et semble augmenter avec le substituent R qu'il soit le ligand TMS ($U - N = 0,132$) ou le tBu ($U - N = 0,118$) contre 0,116 pour la forme non-substituée $Cp_3M(pyridine)$. Bien que pour tBu , de taille plus grande que le TMS , explique son effet de donation plus faible et traduit un effet stérique plus important. Toutefois, l'effet électro-donneur des groupements TMS et tBu s'avère bénéfique et permet de renforcer plus le caractère covalent de la liaison uranium-azote. Par contre, dans le cas du complexe du cérium, cette interaction reste faible ($Ce - N = 0,034 - 0,039$) seulement pour $R = TMS$ et tBu , bien que la distance $Ce - N$ diminue avec la substitution des Cp par RCp ($R = tBu$ et TMS). Cela semble être du plutôt à des effets stériques qu'électroniques. Ceci suggère en effet, que la liaison cérium-azote dans ces complexes est à caractère plus ionique que covalent. Ceci se confirme par la charge nette plus forte du cérium et celle de l'azote coordonné.

Par ailleurs, le recouvrement $M - Cp$ du métal central avec les ligands cyclopentadiényles, diminue avec la substitution des Cp par RCp par l'action de l'effet stérique des groupements encombrant tBu et TMS . Ce qui est en accord avec l'augmentation des distances $M - RCp$ observées expérimentalement.

On constate aussi, que ce recouvrement $M - RCp$ devient négatif chez les complexes substitués du cérium et d'uranium. Ce qui s'explique par un effet stérique plus important et se traduit par un caractère plus ionique des liaisons $M - RCp$.

Pour pouvoir évaluer les effets de donation ligand $\rightarrow M$ et de rétro-donation $M \rightarrow$ ligand, nous avons calculé le recouvrement $N - C$ dans la pyridine libre qui est égale à 0,511. Celui, par effet de complexation du groupement métallique Cp_3M , s'affaiblit jusqu'à l'ordre de 0,4 pour les complexes de l'uranium. Ceci, qui est en accord avec l'augmentation de la liaison $N - C$. Cette diminution du caractère électronique du recouvrement $N - C$, reste faible pour l'uranium comparé au cérium, comme le montre les valeurs du tableau II.9. Ce qui suppose des effets de rétro-donation moins fortes dans les liaisons Ce - ligand, et confirme un caractère covalent encore une fois plus faible.

TAB. II.10 – Analyse unrestrictée de Mulliken du composé $(RCp)_3M(lutidine)$.

| M,R,lutidine | $\rho_s(M)$ | Charge Nette de Mulliken | | | | Population de recouvrement ($\alpha + \beta$) | | | |
|--------------|-------------|--------------------------|-------|--------|-------|---|----------|---------|-------|
| | | M | N | Cp_3 | L | $M - N$ | $M - Cp$ | $N - C$ | |
| Ce | 0,69 | 1,54 | -0,48 | -1,93 | 0,39 | 0,060 | 0,438 | 0,474 | 0,448 |
| Ce,TMS | 0,87 | 1,77 | -0,51 | -1,66 | -0,12 | 0,042 | 0,176 | 0,456 | 0,450 |
| $Ce,^tBu$ | 0,88 | 1,72 | -0,50 | -1,63 | -0,09 | 0,047 | 0,271 | 0,460 | 0,479 |
| U | 2,60 | 0,79 | -0,49 | -0,51 | -0,28 | 0,122 | 0,647 | 0,450 | 0,426 |
| U,TMS | 2,70 | 0,82 | -0,55 | -0,47 | -0,35 | 0,142 | 0,088 | 0,418 | 0,396 |
| $U,^tBu$ | 2,72 | 0,89 | -0,54 | -1,12 | 0,24 | 0,154 | 0,186 | 0,417 | 0,396 |

Concernant la lutidine, elle montre globalement la même variation des effets de donation ligand $\rightarrow M$ et de rétro-donation $M \rightarrow$ ligand. L'augmentation du recouvrement U-N pour le complexe d'uranium persiste par effet de la substitution des RCp ($R = ^tBu$ et TMS). De plus, ces valeurs de recouvrement, sont nettement supérieures avec la lutidine qu'avec la pyridine.

Dans le cas Ces effets restent néanmoins des complexes du cérium, le recouvrement $Ce - N$ est plus faibles légèrement plus important avec la lutidine qu'avec la pyridine.

Concernant les charges nettes de Mulliken, les variations sont plus importantes avec la lutidine. En effet, les charges plus négatives portées par cette dernière, témoignent d'un effet de rétro-donation $M \rightarrow$ ligand plus prononcé notamment dans le cas des complexes d'uranium(III). De plus, les charges métalliques calculées sont plus faibles chez les complexes d'uranium(III) que ceux du cérium(III).

En conclusion, la différentiation $Ce(III)/U(III)$, est plus nette avec la lutidine qu'avec la pyridine.

II.3.2 Cas des composés $(Rcp)_3ML$ de la pyrazine et de la diméthylpyrazine.

Nous représentons dans le tableau II.11, les résultats concernant les composés $(Rcp)_3M$ (*pyrazine*), et dans le tableau II.12 ceux relatifs à la diméthylpyrazine. On remarque les mêmes tendances citées pour la pyridine et la lutidine. Mieux encore, la pyrazine montre une stabilité plus importante puisque toutes les valeurs du recouvrement métal-ligand son positives. Ce qui traduit un caractère covalent plus fort que dans le cas de la pyridine et de la lutidine pour les deux métaux du cérium et d'uranium.

Dans le cas des complexes d'uranium-pyrazine, on note des populations de recouvrement $N - C$ nettement plus faibles que celles calculées précédemment. Ceci traduit bien sur un caractère de rétro-donation $M \rightarrow$ ligand et donc covalent plus fort avec cette base de Lewis. Cet effet semble même se renforcer avec la diméthylpyrazine puisque les valeurs de recouvrement $U - N$ sont plus importantes et celles de $N - C$ plus faibles. Celles calculées chez les complexes du cérium, sont moins affectées par les deux effets de donation ligand $\rightarrow M$ et de rétro-donation $M \rightarrow$ ligand et expliqueraient le caractère covalent plus faible du cérium.

TAB. II.11 – Analyse unrestrictée de Mulliken du composé $(RCp)_3M(\text{pyrazine})$.

| M,R,pyrazine | $\rho_s(M)$ | Charge Nette de Mulliken | | | | Population de recouvrement ($\alpha + \beta$) | | | |
|--------------------------|-------------|--------------------------|----------|------------------------|----------|---|---------------|--------------|-------|
| | | <i>M</i> | <i>N</i> | <i>Cp</i> ₃ | <i>L</i> | <i>M – N</i> | <i>M – Cp</i> | <i>N – C</i> | |
| <i>Ce</i> | 0,84 | 1,55 | -0,43 | -1,39 | -0,16 | 0,055 | 0,433 | 0,437 | 0,407 |
| <i>Ce,TMS</i> | 0,73 | 1,81 | -0,45 | -1,51 | -0,30 | 0,048 | 0,170 | 0,426 | 0,415 |
| <i>Ce,^tBu</i> | 0,72 | 1,78 | -0,45 | -1,15 | -0,29 | 0,052 | 0,233 | 0,425 | 0,416 |
| <i>U</i> | 2,69 | 0,83 | -0,45 | -0,60 | -0,23 | 0,118 | 0,642 | 0,402 | 0,377 |
| <i>U,TMS</i> | 2,59 | 0,86 | -0,49 | -0,51 | -0,35 | 0,137 | 0,333 | 0,389 | 0,375 |
| <i>U,^tBu</i> | 2,60 | 0,94 | -0,48 | -0,59 | -0,34 | 0,147 | 0,347 | 0,391 | 0,377 |

TAB. II.12 – Analyse unrestrictée de Mulliken du composé $(RCp)_3M(\text{dimethylpyrazine})$.

| M,R,Me ₂ pyrazine | $\rho_s(M)$ | Charge Nette de Mulliken | | | | Population de recouvrement ($\alpha + \beta$) | | | |
|------------------------------|-------------|--------------------------|----------|------------------------|----------|---|---------------|--------------|-------|
| | | <i>M</i> | <i>N</i> | <i>Cp</i> ₃ | <i>L</i> | <i>M – N</i> | <i>M – Cp</i> | <i>N – C</i> | |
| <i>Ce</i> | 0,86 | 1,54 | -0,45 | -1,42 | -0,13 | 0,057 | 0,448 | 0,440 | 0,413 |
| <i>Ce,TMS</i> | 0,79 | 1,81 | -0,46 | -1,61 | -1,20 | 0,060 | 0,307 | 0,442 | 0,426 |
| <i>Ce,^tBu</i> | 0,77 | 1,75 | -0,46 | -1,53 | -0,22 | 0,060 | 0,388 | 0,437 | 0,421 |
| <i>U</i> | 2,71 | 0,82 | -0,47 | -0,62 | -0,20 | 0,124 | 0,641 | 0,405 | 0,378 |
| <i>U,TMS</i> | 2,62 | 0,83 | -0,51 | -0,55 | -0,28 | 0,148 | 0,575 | 0,392 | 0,371 |
| <i>U,^tBu</i> | 2,63 | 0,90 | -0,50 | -0,62 | -0,28 | 0,165 | 0,611 | 0,392 | 0,372 |

Les figures II.13 et II.14, illustrent les diagrammes orbitaux des complexes substitués de la pyridine et la lutidine. On peut constater le bon accord entre l'analyse structurale, électronique et orbitale. Dans le cas du complexe de l'uranium-pyridine, on remarque que le bloc 5*f* s'éclate en quatre groupes principaux qui interagissent avec la LUMO de la pyridine donnant l'orbitale moléculaire 41a". Cette dernière, traduit une forte interaction des orbitales 5*f* et le rôle qu'elles peuvent jouer dans les liaisons des complexes d'uranium(III). Dans le cas du cérium, l'éclatement des orbitales 4*f* est nettement inférieur et leur participation est moins importante au vue des pourcentages orbitaux (d/f/Cp/ligand) calculés.

Sur un plan énergétique, les complexes substitués d'uranium ($(TMS - Cp)_3U(\text{pyridine})$)

et $(tBuCp)_3U(pyridine)$ présentent des écarts HOMO-LUMO de 0,58 et 0,74 eV contre 0,43 eV pour le complexe $(TMSCp)_3Ce(pyridine)$ analogue du cérium. Ceux d'uranium à l'état quadruplet, sont donc plus stables que ceux du cérium à l'état doublet.

On présente sur les figures II.15 et II.16, les diagrammes des OM des complexes substitués de la pyrazine de la diméthylpyrazine. Ces diagrammes d'interaction du métal d'uranium avec les différents ligands Cp et la base de Lewis utilisée, montrent le rôle crucial que peut jouer les orbitales 5f de l'uranium notamment dans la coordination $U - L$. Le diagramme des OM du complexe $(tBuCp)_3U(pyrazine)$, met en évidence un écart HOMO-LUMO relativement important de 0,75eV par rapport aux autres espèces. Ce résultat, est en accord avec l'analyse structurale et électronique.

Pour conclure enfin sur cette partie, globalement nous pouvons dire que pour cette série de complexes tris(cyclopentadiényle)ML (L = pyridine, lutidine, pyrazine et diméthylpyrazine), à travers l'analyse de la structure moléculaire et électronique, que les composés d'uranium sont comme attendu plus covalent que ceux du cérium. Ce qui est soutenu par les structures X-Ray. L'effet électronique et/ou stérique du substituent $R = TMS$ et tBu varie à la fois, selon la nature du métal et la base de Lewis utilisée pour la complexation des métaux Ce(III) et U(III) trivalent. L'effet de la base montre que la pyrazine est la plus efficace en terme de différenciation Ce(III)/U(III). L'effet du substituent R quant à lui, est plus spectaculaire avec le tBu qui est connu pour être plus électro-donneur. Cette base a conduit à la synthèse $Cp_3U + pyrazine$, d'un complexe bimétallique d'uranium $[Cp_3U]_2(\mu - pyrazine)[16]$. Alors que la réaction de synthèse $Cp_3Ce + pyrazine$, conduit dans le cas du cérium à un monomère $Cp_3Ce(pyrazine)$.



FIG. II.13 – Digrammes orbitales des complexes $RCp_3Mpyridine$ ($M = Ce, U$).

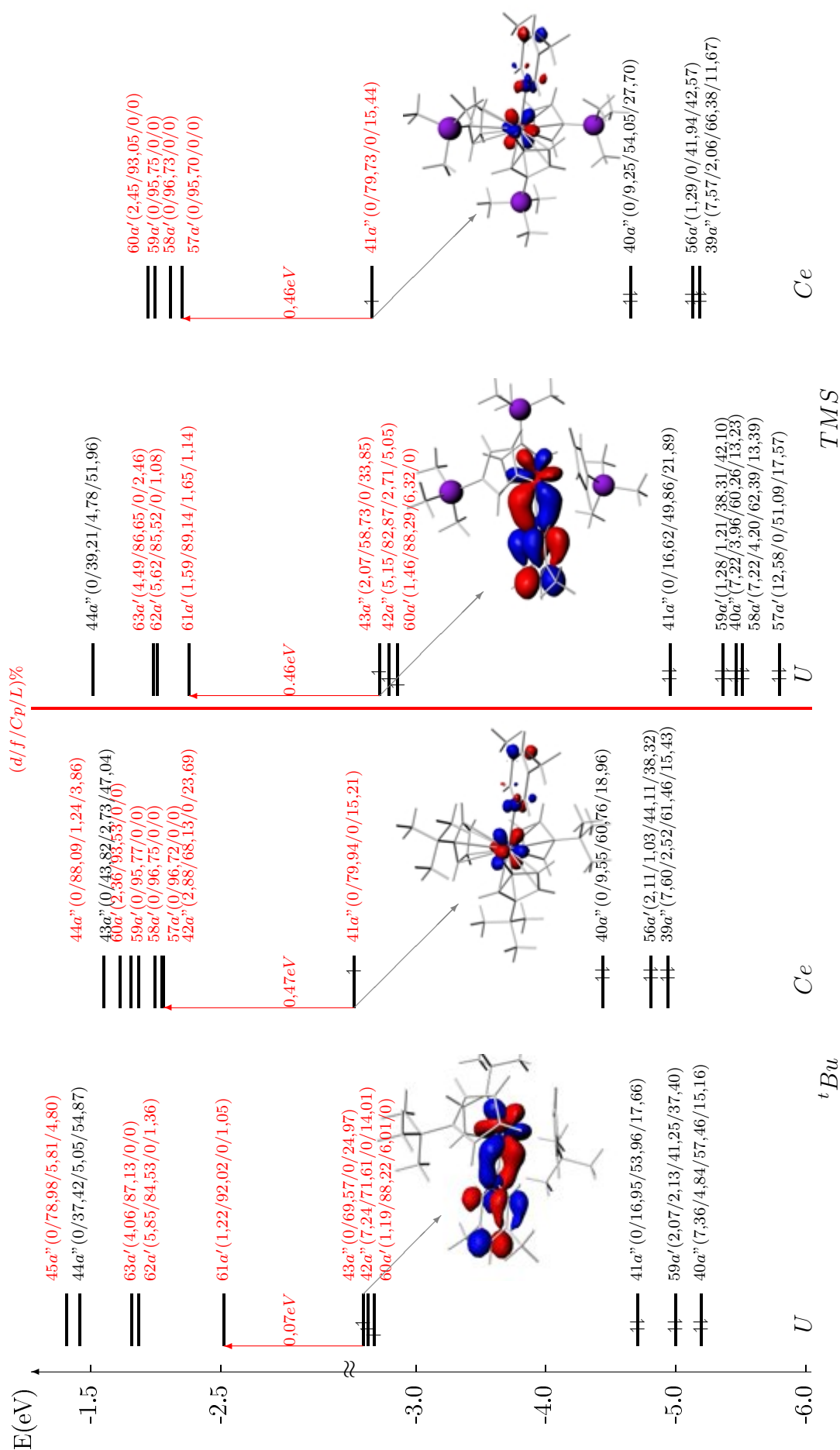


FIG. II.14 – Diagrammes orbitales des complexes $(RCp)_3Mutidine$.

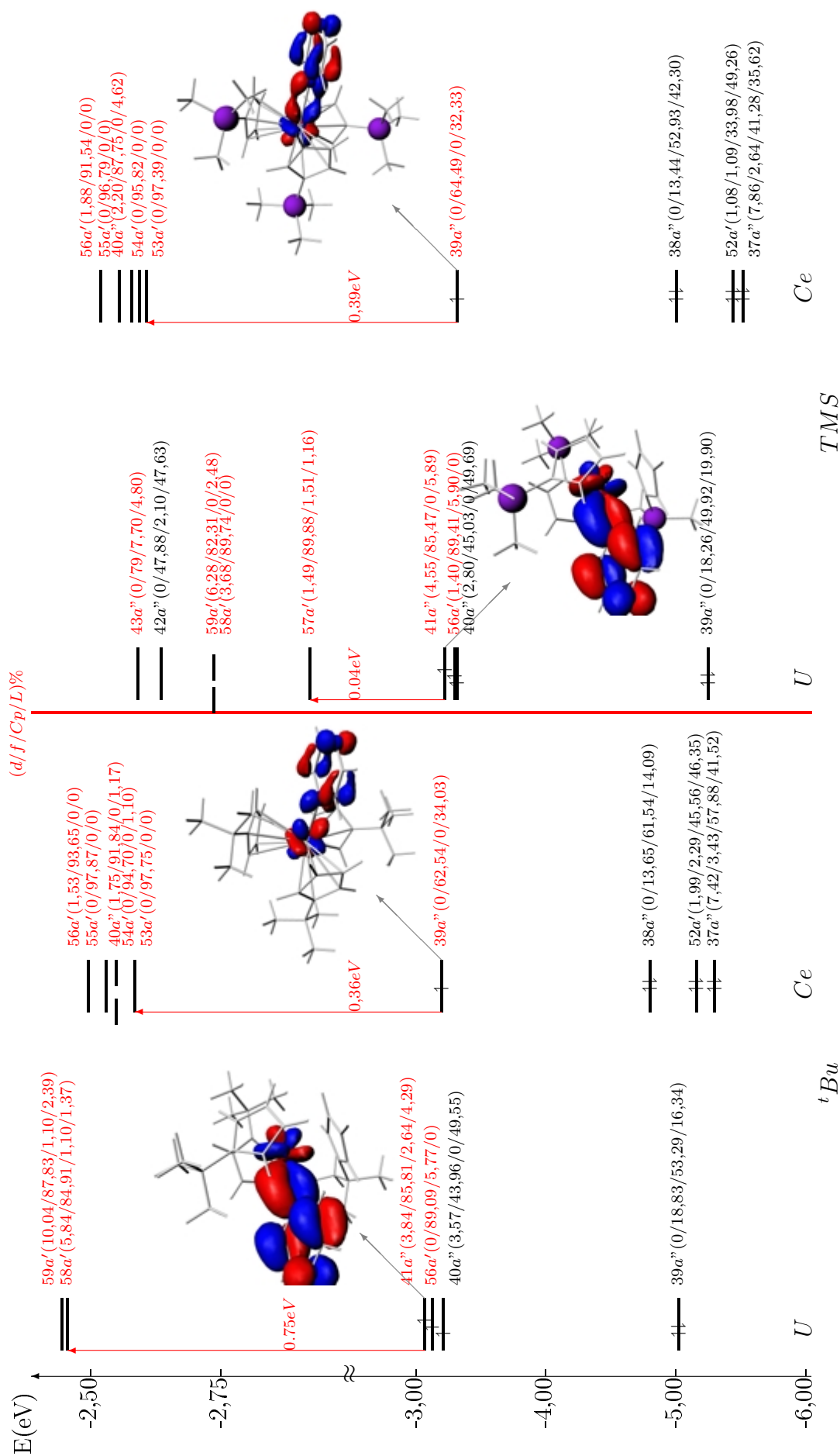


FIG. II.15 – Diagrammes orbitales des complexes $(RCp)_3M$ pyrazine.

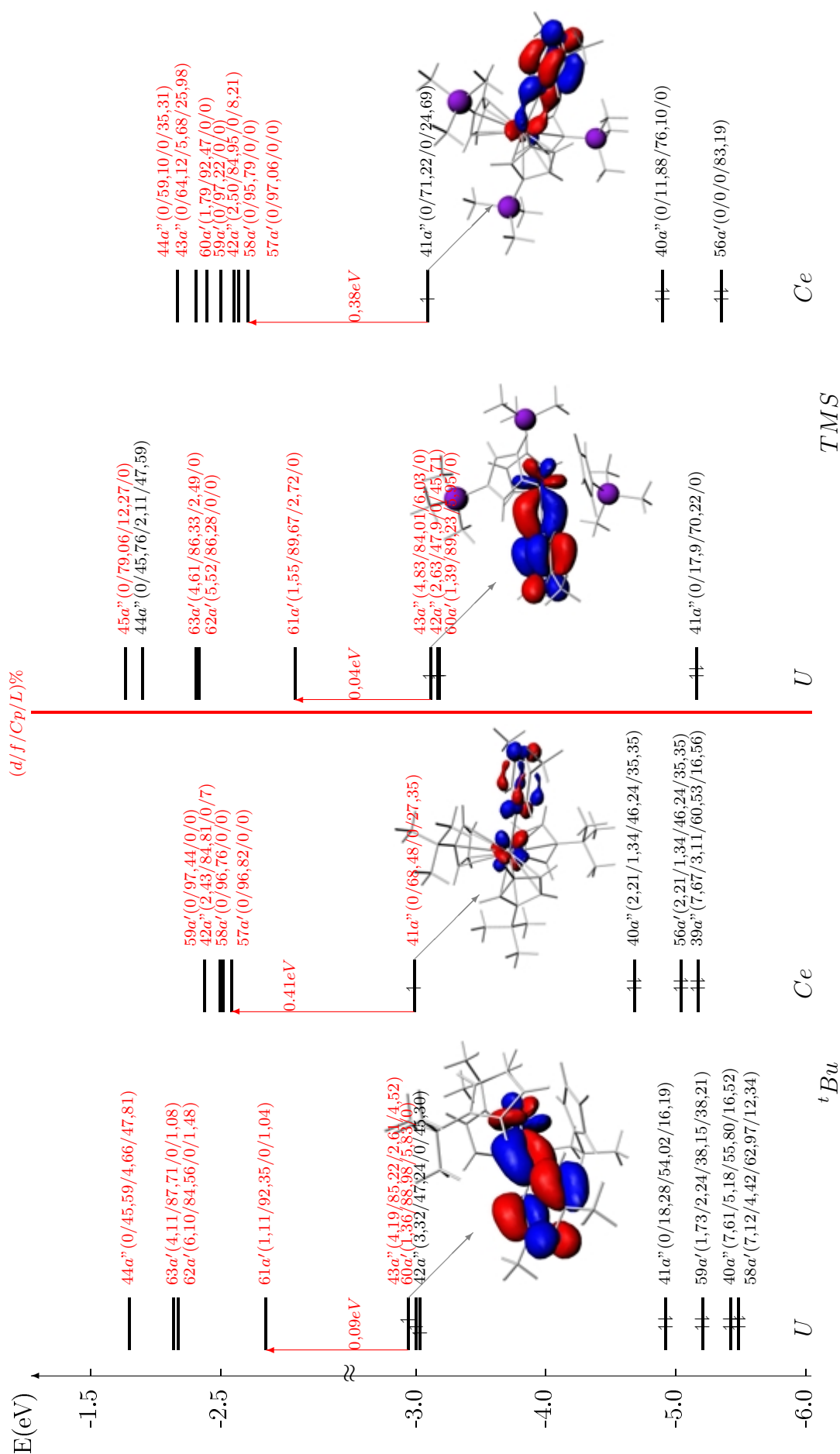


FIG. II.16 – Diagrammes orbitales des complexes $(RCp)_3M(Me)_2pyrazine$.

II.3.3 Cas des composés $(RCp)_3M(\eta^2 - pyridazine)$.

Nous reportons dans le tableau II.13, les résultats concernant les complexes $Cp_3M - pyridazine$ présentant un mode de coordination bidentate (η^2). Bien que l'interaction semble évidente avec l'uranium, le recouvrement reste nettement plus faible comparé avec les autres bases de Lewis. Les diagrammes moléculaires illustrés sur la figure II.17, permettent de vérifier cela. Ces résultats, prédisent toutefois une stabilité plus grande pour les complexes du cérium avec un gap HOMO-LUMO d'environ $0,60eV$. Celui des complexes de l'uranium, est légèrement plus faibles de l'ordre de $0,46 eV$. Ces résultats, expliquent en partie, le fait que les complexes d'uranium de ce type sont relativement instables et non pu être isolés. Ceci, rend la pyridazine peut efficace dans la différenciation Ce(III)/U(III).

TAB. II.13 – Analyse unrestricted de Mulliken du composé $(RCp)_3M(\eta^2 - pyridazine)$.

| M,R,pyridazine | $\rho_s(M)$ | Charge Nette de Mulliken | | | | Popullation de recouvrement ($\alpha + \beta$) | | | | |
|--------------------------|-------------|--------------------------|-------|-------|-------|--|-----------|-------------|-----------|-----------|
| | | M | N_1 | N_2 | L | $M - N_1$ | $M - N_2$ | $N_1 - N_2$ | $N_1 - C$ | $N_2 - C$ |
| <i>Ce</i> | 0,60 | 1,66 | -0,29 | -0,25 | -0,30 | 0,007 | -0,011 | 0,186 | 0,519 | 0,540 |
| <i>Ce,TMS</i> | 0,61 | 1,87 | -0,28 | -0,27 | -0,32 | -0,023 | -0,022 | 0,197 | 0,530 | 0,536 |
| <i>Ce,^tBu</i> | 0,59 | 1,18 | -0,27 | -0,27 | -0,34 | -0,029 | -0,025 | 0,193 | 0,532 | 0,535 |
| <i>U</i> | 2,41 | 1,06 | -0,26 | -0,18 | -0,42 | 0,044 | 0,034 | 0,128 | 0,456 | 0,535 |
| <i>U,TMS</i> | 2,42 | 1,06 | -0,27 | -0,18 | -0,47 | 0,009 | 0,002 | 0,136 | 0,461 | 0,541 |
| <i>U,^tBu</i> | 2,42 | 1,17 | -0,27 | -0,20 | -0,48 | 0,016 | -0,005 | 0,130 | 0,474 | 0,530 |

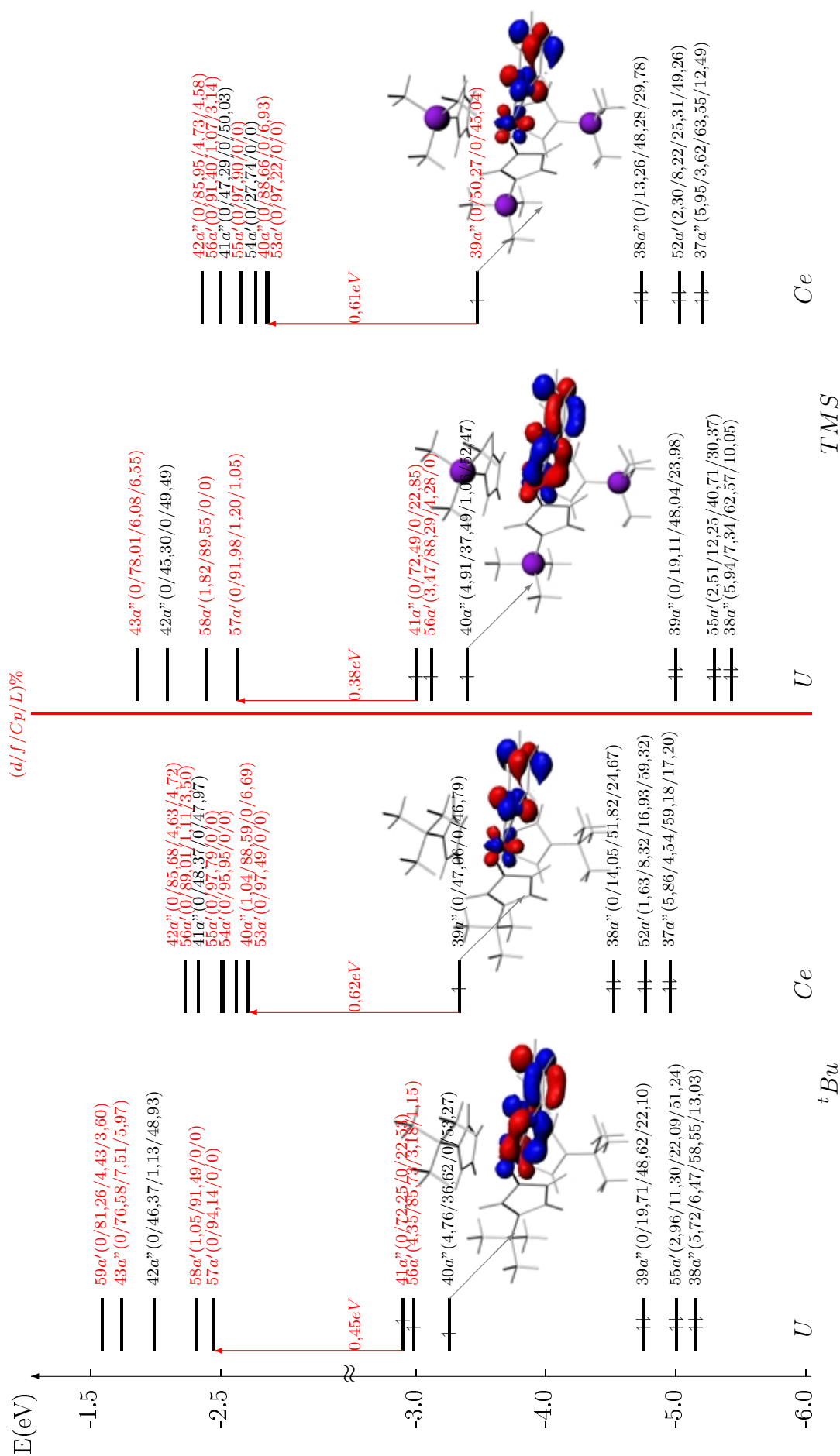


FIG. II.17 – Diagrammes orbitales des complexes $(RCp)_3Mpyridazine$.

II.4 Conclusion

L'étude des complexes tris(cyclopentadiényle)ML, a permis de mettre en évidence deux facteurs pouvant avoir un effet de différenciation Ln(III)/An(III). Ces deux effets sont en réalité compétitifs et se traduisent le caractère covalent et/ou ionique des liaisons métal-ligand engagées. Le premier s'agissant de l'effet de la base, met en évidence la forte interaction covalente de la pyrazine avec le métal central notamment l'uranium(III) relativement aux autres bases utilisées. La réaction de synthèse du complexe bimétallique d'uranium, en est un exemple réel de l'efficacité de sa complexation. Alors que pour le cérium, uniquement le monomère a été obtenu.

Le deuxième effet quant à lui, traduit le pouvoir électro-donneur plus important du *t*Bu par rapport au TMS dans le renforcement des liaisons $M - N$. Ceci, est particulièrement vrai pour les complexes d'uranium(III) du fait du caractère covalent plus prononcé de leurs liaisons.

Enfin, nous mettons en évidence le rôle crucial des orbitales $5f$ de l'uranium relativement à celui de $4f$ du cérium moins important dans la différenciation Ln(III)/An(III). En effet, les orbitales $5f$ sont très diffuses, ce qui leur permet d'interagir plus fortement avec les ligands. La liaison uranium-ligand, grâce à la contribution de ces orbitales de valence, revêt d'un caractère majoritairement covalent. Les liaisons cérium-ligand, du fait de l'inertie des orbitales $4f$, sont donc faiblement covalentes ou plus ioniques.

Nous entreprenons en perspectives, étendre l'étude DFT de cette famille de complexes organométalliques très représentatifs de ceux présents en milieu hautement radioactif, moyennant une analyse NBO plus rigoureuse que celle donnée par Mulliken de leurs propriétés électroniques. Nous comptons exploiter d'autres composés moléculaires connus ou non encore synthétisés, pour mieux comprendre les facteurs influant sur la différenciation Ln(III)/An(III).

Chapitre III

Étude de la différenciation

An(III)/Ln(III) dans les complexes

$(\eta^5 - Cp)(\eta^8 - COT)ML$, (M= Ce, U ;

L=Bipyridine et Terpyridine).

III.1 Introduction

Les ligands polyazotés ou communément appelés polyazines, sont considérés comme particulièrement efficaces dans la séparation des radioéléments au niveau des déchets nucléaires. Ceci est sans doute dû, à leur pouvoir extractif plus important que leurs homologues monodentate. Parmi eux, la terpyridine et ses dérivés BTP ou la tpza illustrées sur la figure III.1 et III.2 respectivement, constituent les éléments de base pour le système extractif Purex[14] à titre d'exemple.

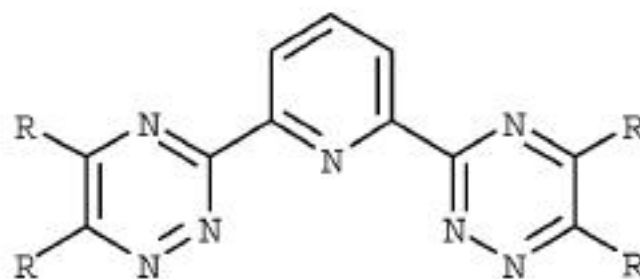


FIG. III.1 – btp.

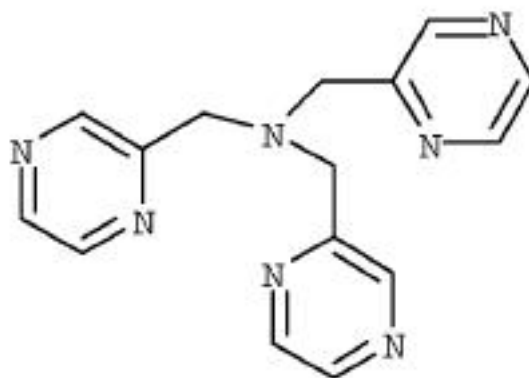


FIG. III.2 – tpza.

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la sélectivité des ligands monodentates qui constituent les unités de base pour les ligands expérimentaux [18, 19]. C'est dans ce contexte, que nous nous intéressons à cette famille de ligand polydentate en entreprenant une étude comparative sur les complexes mixte Cp/COT d'uranium de formule $CpUCOT(L)$ avec L un co-ligand. Pour ce dernier, nous avons considéré les entités simplifiées de ligands polydentate tels que la bipyridine figure III.3 et la terpyridine figure III.4. Cette étude nous permettra de comprendre pourquoi de tels ligands sont particulièrement efficace et quels sont les effets électroniques et/ou stériques favorisant cette sélectivité envers la différentiation Ln(III)/An(III). Nous signalons que le complexe de l'uranium avec la bipyridine en été synthétisés par l'équipe de Ann R. Schake en 1992 [20], mais nous n'avons pas de données expérimentales.

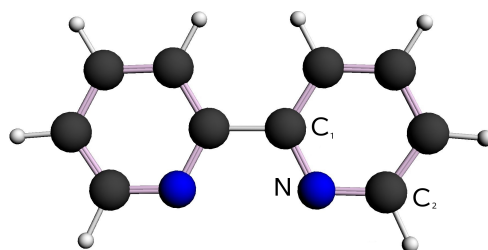


FIG. III.3 – bipyridine.

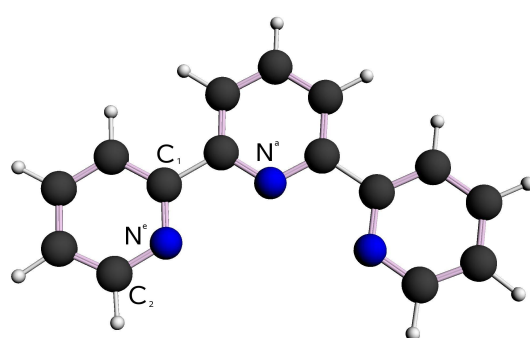


FIG. III.4 – terpyridine.

III.2 Analyse structurale

Les géométries ont été optimisées en symétrie C_s où le plan de symétrie est perpendiculaire à la base bipyridine ou terpyridine pour les états de plus haute multiplicité de spin, à savoir l'état doublet pour les complexes de cérium et quadruplet pour ceux de l'uranium. Les résultats de l'optimisation de géométrie au niveau ZORA/TZP/PW91, sont groupés dans le tableau III.1 pour la bipyridine et le tableau III.2 pour la terpyridine.

Dans le cas des complexes d'uranium, les distances des liaisons métal-ligand calculées sont plus courtes que celles de son homologue du cérium. La comparaison de l'effet des deux ligands bipyridine et la terpyridine sur les liaisons $M - N$, $M - Cp$ et $M - COT$, montre que les distances en question sont plus courtes dans le cas de la bipyridine. Ceci, traduit en fait, l'effet stérique plus prononcé de la terpyridine. Mais ce qu'il faut en outre noter, c'est que les distances uranium-ligand : $U - N$, $U - Cp$ et $U - COT$ pour les deux ligands, sont plus courtes que celles

calculées pour le complexe du cérium.

TAB. III.1 – distances importantes (Å) dans les structure optimisées des complexes ($\eta^5 - Cp$)($\eta^8 - COT$)*Mbipyridine*.

| M | $M - N$ | $\langle M - C \rangle_{Cp}$ | $M - Cp$ | $\langle M - C \rangle_{COT}$ | $M - COT$ | $N - C$ |
|-----------|---------|------------------------------|----------|-------------------------------|-----------|-------------|
| <i>Ce</i> | 2,610 | 2,827 | 2,558 | 2,768 | 2,064 | 1,345 1,369 |
| <i>U</i> | 2,464 | 2,727 | 2,446 | 2,726 | 2,007 | 1,355 1,381 |

TAB. III.2 – distances importantes (Å) dans les structure optimisées des complexes ($\eta^5 - Cp$)($\eta^8 - COT$)*Mterpyridine*.

| M | $M - N^a$ | $M - N^e$ | $\langle M - C \rangle_{Cp}$ | $M - Cp$ | $\langle M - C \rangle_{COT}$ | $M - COT$ | $N - C$ |
|-----------|-----------|-----------|------------------------------|----------|-------------------------------|-----------|-------------|
| <i>Ce</i> | 2,634 | 2,634 | 2,866 | 2,601 | 2,833 | 2,152 | 1,349 1,375 |
| <i>U</i> | 2,536 | 2,538 | 2,778 | 2,504 | 2,785 | 2,090 | 1,357 1,382 |

Ce dernier résultat, confirme un caractère covalent plus important chez les complexes d'uranium(III). Par ailleurs, on constate aussi que l'interaction $M - N$ est plus forte pour la bipyridine que pour la terpyridine du fait que les distances correspondantes sont plus courtes.

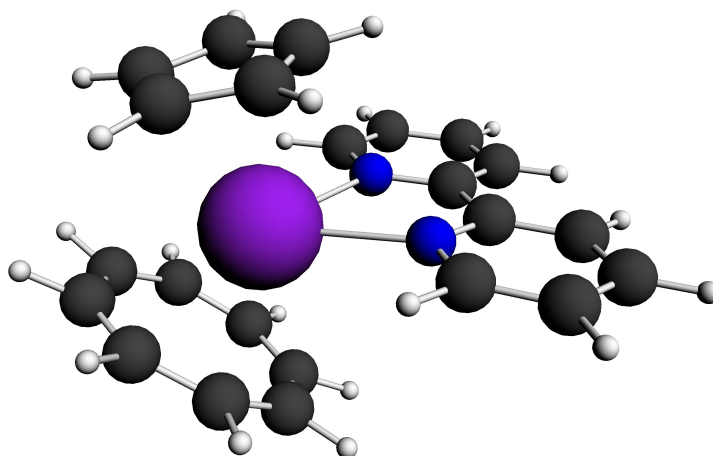
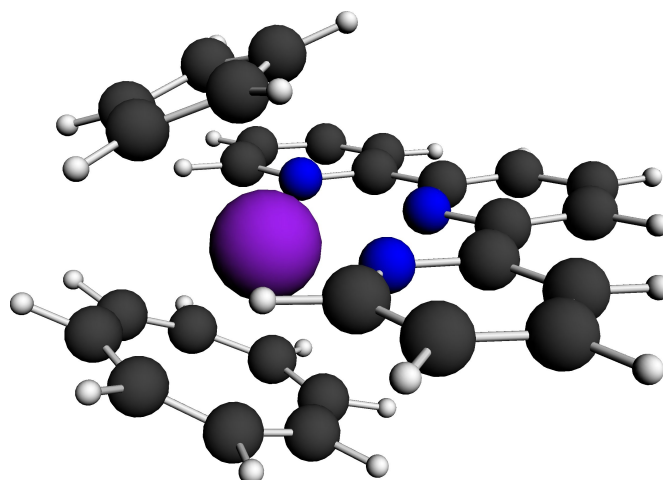


FIG. III.5 – Complexes $CpMCOT(bipyridine)$.

FIG. III.6 – Complexes $CpMCOT(terpyridine)$.

Pour les ligands bipyridine et la terpyridine, les distances N-C calculées pour les complexes d'uranium(III), sont relativement plus importantes que celles obtenues pour le cérium(III). Ces caractéristiques structurent en effet, l'existence d'un effet de donation ligand \rightarrow métal et de rétro-donation métal \rightarrow ligand plus important chez l'uranium(III) et donc un caractère covalent plus net des interactions mises en jeu.

III.3 Analyse de la structure électronique

L'analyse de Mulliken, reportée dans le tableau III.3 et III.4 a été obtenue pour les états multiplet de plus haut spin. Les composés du cérium(+3) de configuration atomique $4f^1$, sont calculés dans leur état doublet. Ceux des analogues de l'uranium(+3) de configuration $5f^3$, sont calculés quant à eux dans leur état quadruplet. Nous donnons pour chaque structure, la densité métallique du spin, les charges nettes du métal et des ligands ainsi que les populations de recouvrement atome-atome. Tous ces résultats sont donnés pour la somme des spins α et β .

Les résultats du tableau III.3, montrent des valeurs de charge nette de l'ion U^{+3} , plus faible que celle de Ce^{+3} . Les ligands cycliques Cp et COT portent des charges négatives plus faibles dans les complexes d'uranium(+3). Ceci, peut s'expliquer par une donation ligand \rightarrow uranium plus importante et un caractère des liaisons plus covalent.

D'un autre côté, les charges négatives portées par les deux ligands bipyridine et la terpy-

ridine, sont sensiblement plus importantes dans le cas de l'uranium(+3). Ceci peut signifier un effet de rétro-donation U \rightarrow ligand plus fort. L'interaction orbitalaire entre le métal central et les deux ligands devrait être aussi plus prononcée chez l'uranium(+3).

Concernant les populations de recouvrement atome-atome, les valeurs calculées des liaisons U-N sont nettement plus importantes que celles obtenues pour Ce-N. On note toutefois, une faible interaction U-N dans le cas de la bipyridine que celle dans la terpyridine. Cette dernière, semble interagir plus fortement avec l'uranium(+3) et confirme son pouvoir de différenciation Ce(III)/U(III) plus efficace.

TAB. III.3 – Analyse unrestricted de Mulliken du composé $(\eta^5-Cp)(\eta^8-COT)M(bipyridine)$.

| M | $\rho_s(M)$ | Charge de Mulliken | | | | Population de recouvrement | | | | |
|-----|-------------|--------------------|-------|-------|-------|----------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|
| | | M | L | Cp | COT | $M - N$ | $M - Cp$ | $M - COT$ | $N - C_1$ | $N - C_2$ |
| Ce | 0,54 | 1,70 | -0,31 | -0,50 | -0,89 | -0,004 | 0,006 | 0,051 | 0,186 | 0,227 |
| U | 2,38 | 0,77 | -0,36 | -0,18 | -0,23 | 0,075 | 0,062 | 0,015 | 0,160 | 0,200 |

TAB. III.4 – Analyse unrestricted de Mulliken du composé $(\eta^5-Cp)(\eta^8-COT)M(terpyridine)$.

| M | $\rho_s(M)$ | Charge de Mulliken | | | | Population de recouvrement | | | | | |
|-----|-------------|--------------------|-------|-------|-------|----------------------------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| | | M | L | Cp | COT | $M - N^a$ | $M - N^e$ | $M - Cp$ | $M - COT$ | $N - C_1$ | $N - C_2$ |
| Ce | 0,37 | 1,67 | -0,38 | -0,48 | -0,81 | -0,010 | -0,011 | 0,026 | 0,011 | 0,193 | 0,223 |
| U | 2,17 | 1,17 | -0,39 | -0,14 | -0,20 | 0,084 | 0,084 | 0,060 | 0,006 | 0,171 | 0,206 |

Afin de mieux comprendre les facteurs électroniques favorisant la différenciation Ln(III)/An(III) ainsi que la nature des liaisons dans le cas des complexes du cérium(+3) et d'uranium(+3), nous avons effectués un calcul de fragments pour les états multiples de plus haut spin les plus stables. Nous illustrons sur les figures III.7 et III.8 les diagrammes d'interactions orbitales pour les complexes bipyridine et terpyridine respectivement du cérium(+3)

et d'uranium(+3). La décomposition de l'énergie d'interactions de fragments est représentée dans le tableau III.5. Concernant les complexes de la bipyridine, on constate que l'interaction a un caractère covalent pour les deux métaux, mais il est plus fort dans le cas de l'uranium que celui du cérium. Par contre, dans le cas de la terpyridine, le caractère covalent et prépondérant pour le complexe de l'uranium, par contre, il est de caractère ionique pour le cérium mais l'interaction reste plus faible.

TAB. III.5 – Décomposition de l'énergie (eV) des complexes $CpCOTML$.

| $M; L$ | $Pauli$ | ES | ST | OR | EB |
|-----------|---------|---------|--------|---------|--------|
| $Ce; bpy$ | 3,816 | -3,534 | 0,282 | -2,914 | -2,632 |
| $U; bpy$ | 7,119 | -5,269 | 1,850 | -5,359 | -3,509 |
| $Ce; tpy$ | 7,733 | -10,647 | -2,914 | -1,034 | -3,948 |
| $U; tpy$ | 21,120 | -7,867 | 13,253 | -18,240 | -4,987 |

Concernant l'énergie de liaison, bien que les distances $U - N$ sont plus longue dans les complexes de la terpyridine comparées à celles de la bipyridine, l'interaction uranium-terpyridine est plus forte que celle de l'uranium-bipyridine. Ceci est dû au fait que l'uranium dans le cas de la terpyridine, se coordonne avec trois azote, par contre dans le cas de la bipyridine, il se coordonne avec deux atome d'azote. Les effets stériques sont eux aussi très accentués dans les complexes de la terpyridine vu la taille de cette dernière.

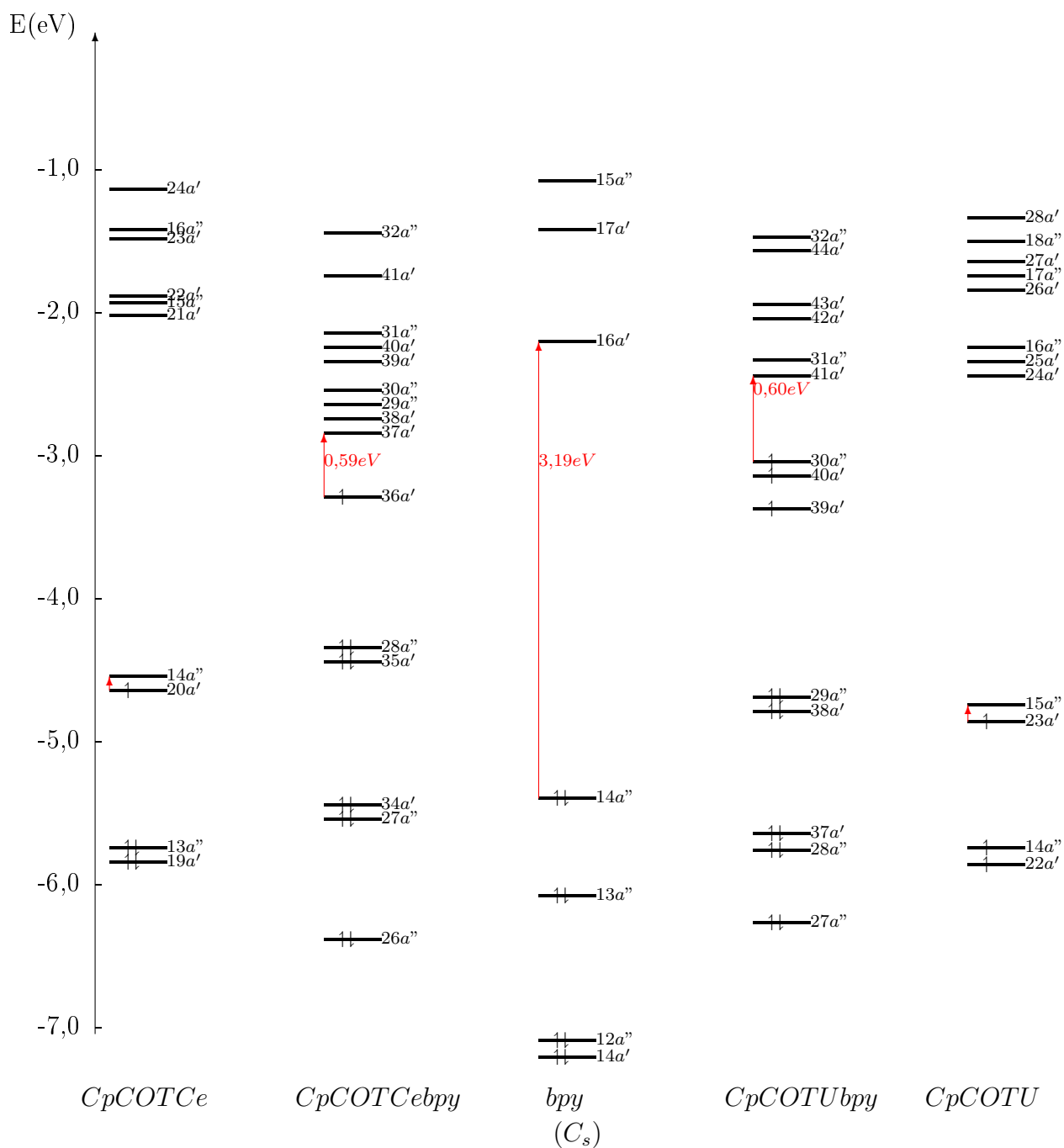


FIG. III.7 - Diagrammes d'interactions orbitales des complexes $(\eta^5 - Cp)(\eta^8 - COT)Mbipyridine$.

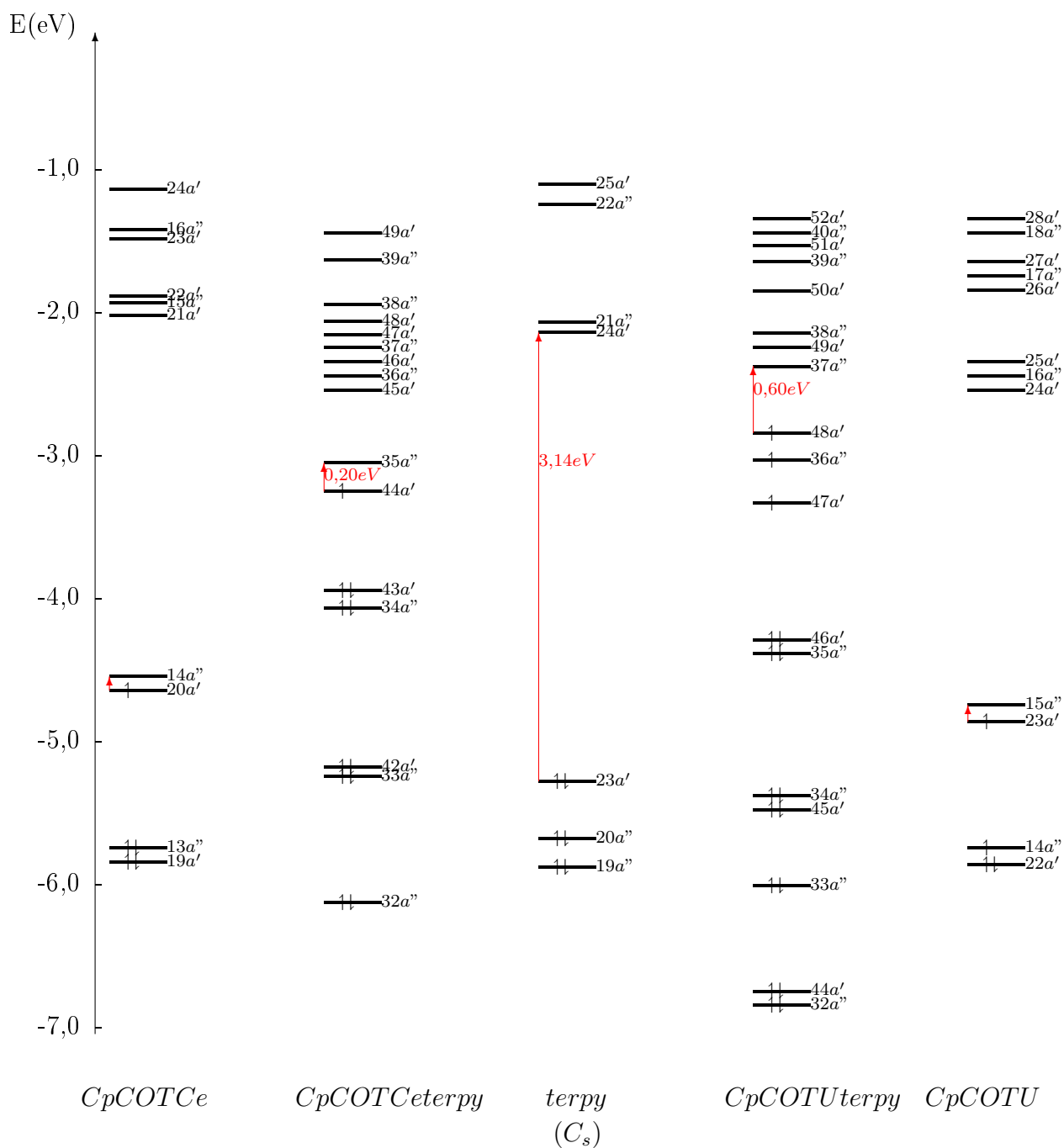


FIG. III.8 - Diagrammes d'interactions orbitales des complexes $(\eta^5 - Cp)(\eta^8 - COT)Mterpyridine$.

Dans le cas des complexes d'uranium(III), les orbitales moléculaires frontières (OMF) se distinguent par la présence d'interaction de rétro-donation uranium→ligand au niveau des niveaux SOMO-1 et SOMO-2. Le caractère délocalisé de ces OM, montre une plus forte contribution des orbitales $5f$ qui renforcent les liaisons U-N notamment. Alors que dans le cas cérium, cette interaction reste toutefois très faible et contribue peu à la stabilité du complexe.

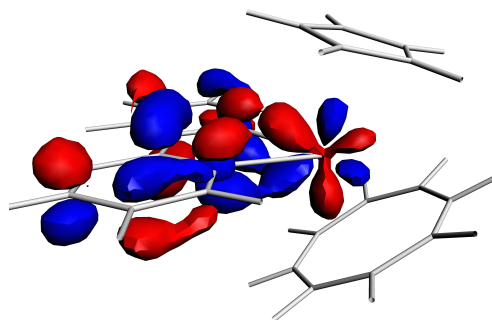


FIG. III.9 – OM rétro-donatrices dans le complexe $CpUCOT(bpy)$

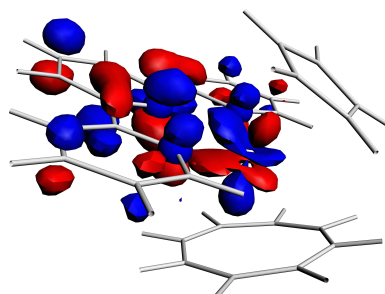


FIG. III.10 – OM rétro-donatrices dans le complexe $CpUCOT(terpy)$

III.4 Conclusion

L'étude des complexes mixte ($CpCotML$), nous a permis d'apprécier les propriétés de coordinations de l'uranium. En effet, les orbitales $5f$ de l'uranium qui son très diffuses, lui permettes de se coordonne avec des ligands volumineux multidentés telle que la terpyridine. Le caractère covalent de ces liaisons est toujours prépondérant. Par contre, les orbitales $4f$ du cérium ne permettes pas de telles propriétés du fait de la présences non négligeable du caractère ionique dans les liaisons cérium-Ligand.

La terpyridine et la bipyridine, ce présentes comme des candidates potentielles dans la différentiations An(III)/ Ln(III), vue les nombre de complexes synthétisés ces dernière années a base de ces ligands [21].

En perspectives, une études plus approfondie DFT de cette famille de complexes moyennant l'analyse NBO est envisagé tout en étendant l'étude aux autres atomes lourds.

Chapitre IV

Étude des complexes $[(C_2B_9H_{11})_2M]^{-1}$ et $[M(C_2B_9H_{11})_2X_2]^{-2}$.

IV.1 Introduction

Les carboranes, sont connus depuis les années 1960, ce sont des composés dérivés des clusters de bore où un ou plusieurs sommets polyédrique du Bore sont remplacés par autant d'atomes de carbone[7]. Les premiers carboranes qui ont été découvert aux Etats-Unis et en ex-URSS sont : $C_2B_3H_5$, $C_2B_4H_6$ et $C_2B_5H_7$. Les carboranes constituent une discipline de chimie très complète dans le domaine des boranes et hétéroboranes. Le premier mono-carborane a été synthétisé dans l'ancienne Tchécoslovaquie en 1980 [16]. L'isomère du cluster dicarba-closo dodecaborane, se présente sous forme de trois types " *o*–, *m*–, et *p*–" carborane : c-à-d "1.2-, 1.7- et 1.12-" dicarba-closo-dodecaborane. Les trois isomères correspondants sont montrés sur la fig IV.1. Les carboranes sont largement utilisés dans divers domaine tel que la médecine, optique électrochimie et chimie organique, organométallique et inorganique.

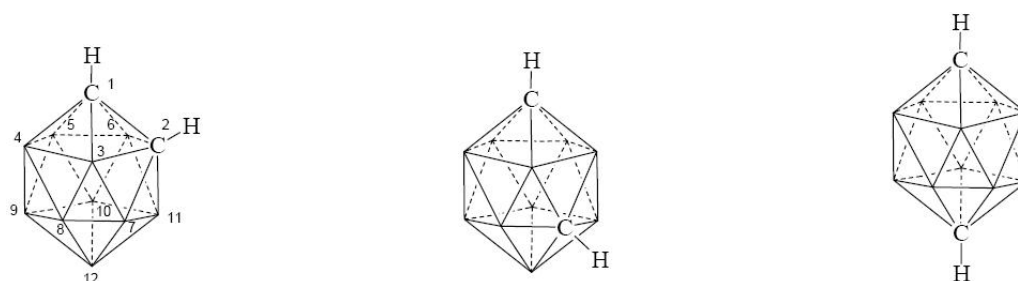


FIG. IV.1 – Les trois isomères du cluster dicarba-closo-dodecaborane.

L'utilisation des carboranes dans la chimie des actinides remonte aux années 1970. Le premier complexe metallocarborane est le Bis(η^5 -(3)-1,2-dicarbollyl)diclorouranium(IV) Dianion, $[U(C_2B_9H_{11})_2Cl_2]^{2-}$ synthétisés par F.R. Fronczek et al.[22].

On s'intéresse dans le présent chapitre, à l'étude de la complexation de l'uranium par des cages nido-carborane fig IV.2. Malheureusement nous n'avons pas trouvés beaucoup d'information sur les composés metallocarborane de lanthanides ou d'actinides, et aucune étude théorique n'a été publiée.

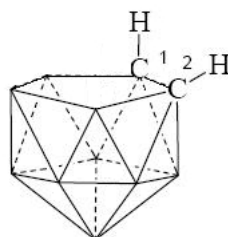
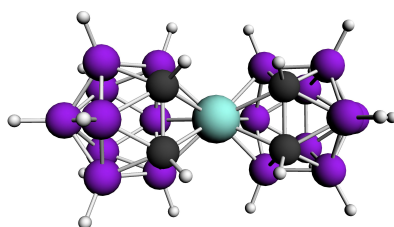


FIG. IV.2 – Le cluster nido-carborane.

IV.2 Étude des complexes sandwich $[nCB_2M]^{-1}$ ($M = Co, U$).

L'utilisation des cages $[(1,2 - C_2B_9H_{11})]^{-2}$ dans l'extraction sélective des radioéléments remonte au début des années 2000 [23]. Ils sont utilisés sous une forme ionique très complexe. De notre part, on s'inspire du complexe ionique sandwich de cobalt(+3) pour modéliser une molécule isostructurale d'uranium fig IV.3.

FIG. IV.3 – structure du complexe $[(C_2B_9H_{11})_2Co]^{-1}$.

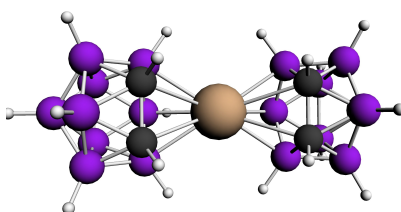
IV.2.1 Analyse structurale

Les géométries ont été optimisées en symétrie C_{2v} au niveau ZORA/TZP/PW91 pour l'état de plus haute multiplicité le plus stable, à savoir l'état quarté pour le complexe de l'uranium, et l'état singulier pour le cobalt. Les résultats d'optimisations de géométrie sont reportés sur le tableau IV.1. On considère la moyenne des distances $M - C$ et $M - B$ de la base du nido-carborane ainsi que la distance M -(centroïde) de la base et l'angle $A - M - A$ avec ($A \equiv cage$).

TAB. IV.1 – Données structurales calculées pour les ions $[(C_2B_9H_{11})_2M]^{-1}$, distances (Å) et angles (°).

| M | $\langle M - C \rangle$ | $\langle M - B \rangle_{base}$ | $M - A$ | $A - M - A$ |
|-----|-------------------------|--------------------------------|---------|-------------|
| Co | 2,091 | 2,136 | 1,529 | 178,1 |
| U | 2,729 | 2,534 | 2,199 | 172,9 |

Les distances U-base du nido-carborane et comparables à celle connue des Cp, se qui nous laisse supposée que les cages dicarboranes sont des remplaçants éventuels des cyclopentadiényles traditionnellement utilisés dans la complexation des actinides et lanthanides. Les distances de liaisons cobalt-carbone et cobalt-bore sont plus courtes que celles de l'uranium. Cela est dû au fait que le rayon ionique du cobalt(+3) est plus petit que celui de l'uranium(+3).

FIG. IV.4 – structure du complexe $[(C_2B_9H_{11})_2U]^{-1}$

D'une autre part, on remarque que la molécule est légèrement coudé, cela est probablement dû aux effets stériques vue que le rayon ionique du carbone est plus grand que celui du bore.

IV.2.2 Analyse de la structure électronique

Dans le tableau IV.2, nous représentons les résultats des calculs concernant les complexes $[(C_2B_9H_{11})_2M]^{-1}$. Nous avons considéré la densité de spin du métal $\rho_s(M)$ les charges de Mulliken de M , C , et la moyenne de la charge du B et les Populations de recouvrement métal-Carbone, métal-bore appartenants à la base de la cage, $C - C$ et $C - B$.

TAB. IV.2 – Analyse unrestrictée de Mulliken du composé $[(C_2B_9H_{11})_2M]^{-1}$.

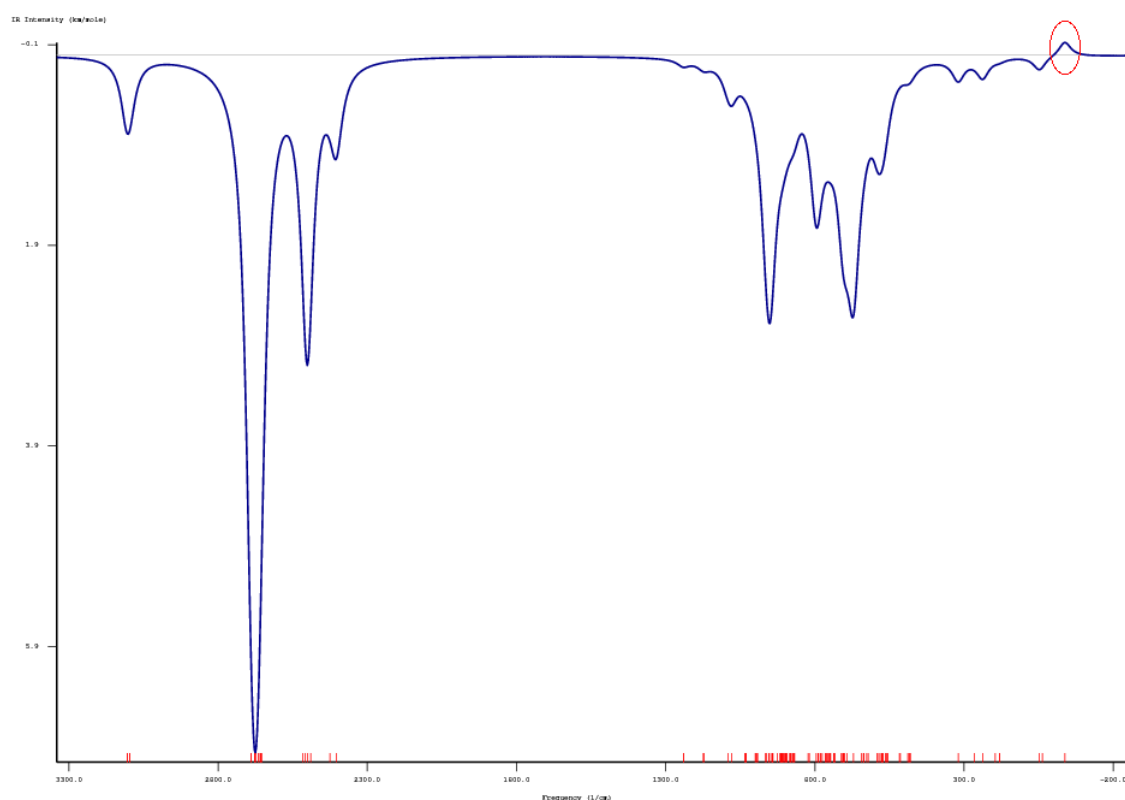
| M | $\rho_s(M)$ | Charge Nette de Mulliken | | | Population de recouvrement ($\alpha + \beta$) | | | |
|------|-------------|--------------------------|-------|---------------------|---|-------------------------|---------|---------|
| | | M | C | $\langle B \rangle$ | $M - C$ | $\langle M - B \rangle$ | $C - C$ | $C - B$ |
| Co | 0,00 | -0,20 | +0,10 | +0,13 | +0,137 | +0,169 | +0,129 | +0,077 |
| U | 2,06 | +0,43 | -0,17 | +0,35 | -0,188 | -0,461 | +0,101 | +0,142 |

Vu les valeurs négatives des populations de recouvrements de l'uranium avec le carbone et le bore, on peut conclure que l'interaction de l'uranium avec les deux cages est ionique contrairement à nos prédictions. Un calcul de fragments avec les deux cages d'une part et l'atome de l'uranium de l'autre, pour le quels le tableau IV.3 représente les résultats, montre que les effets stériques sont plus intenses que les interactions orbitales. De ce fait, le mode de coordination de l'uranium avec les deux cages est essentiellement ionique, bien que les interactions orbitales ne soient pas négligeables.

TAB. IV.3 – Décomposition de l'énergie (eV) du complexe $[(C_2B_9H_{11})_2U]^{-1}$.

| <i>Pauli</i> | <i>ES</i> | <i>ST</i> | <i>OR</i> | <i>BE</i> |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| +15,149 | -61,193 | -46,044 | -43,958 | -90,002 |

De ce fait, on doit s'attendre à une instabilité de la molécule. Pour confirmer cette hypothèse, on a effectué un calcul de fréquences de vibrations en symétrie C_{2v} pour le complexe de l'uranium. Ce dernier présente une fréquence imaginaire de $-37,49cm^{-1}$ avec une amplitude de $-11,706 Kcal/mol$. Les calculs des fréquences en symétries C_s et C_1 , ont donnés les même résultats. Ce qui prouve que le modèle proposé est un état de transitions d'ordre 1. La figure IV.5 illustre de spectre de vibrations de la molécule. La visualisations du mode de vibrations correspondant à la fréquence imaginaire, comme le montre la fig IV.6, montre que la molécule tend a prendre une géométrie coudé.

FIG. IV.5 – Spectre vibrationnelle du complexe $[(C_2B_9H_{11})_2U]^{-1}$.

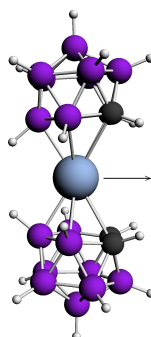


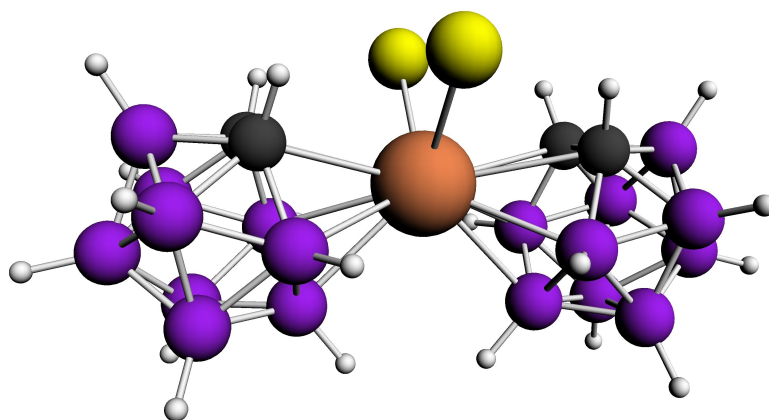
FIG. IV.6 – Mode de vibration imaginaire du complexe $[(C_2B_9H_{11})_2U]^{-1}$.

IV.3 Étude des complexes $[M(C_2B_9H_{11})_2X_2]^{-2}$

En 1976, Frank R. Fronczek et al [22], ont synthétisés les premiers complexes metallo-carborane d'uranium $[U(C_2B_9H_{11})_2Cl_2]^{-2}$. Plus tard, en 1995 au laboratoire national de Los Alamos (USA), D. Rabinovich et al [24, 25] ont synthétisés des complexes iso-structuraux de formule $[M(C_2B_9H_{11})_2X_2]^{-2}$ de thorium et d'uranium avec une série de halogène ($X = Cl, Br$ et I). On ce propose ici, de faire une étude théorique comparatif entre l'uranium et le thorium en ajoutant en plus de la série des halogènes nommé plus haut le fluor.

IV.3.1 Analyse structurale

L'état d'oxydations des deux métaux est supposé (+4). Les géométries en été optimisé au niveau ZORA/TZP/ PW91 en symétrie C_{2v} pour les états multiples de plus haut spin, à savoir, l'état singulet pour les complexes du thorium (IV) de configuration $5f^0$ et l'état triplet pour les complexes d'uranium(IV) de configurations $5f^2$. Les paramètres géométriques optimisés et calculés sont regroupés dans le tableau IV.4. Nous avons considéré les distances $M - base$, la moyenne des distances $M - C$ et $M - B$, la distance $N - X$ et les angles $X - M - X$ et $A - M - A$. La structure moléculaire des géométries optimisée des complexes est représentée sur la figure IV.7.

FIG. IV.7 – Structure du complexe $[(C_2B_9H_{11})_2MX_2]^{-2}$.TAB. IV.4 – Paramètres géométriques, distances (Å) et angles de liaisons (°) des complexes $[M(C_2B_9H_{11})_2X_2]^{2-}$.

| M, X | $M - Base$ | $\langle M - C \rangle$ | $\langle M - B \rangle$ | $M - X$ | $X - M - X$ | $A - M - A$ |
|---------------|------------|-------------------------|-------------------------|---------|-------------|-------------|
| <i>Th, F</i> | 2,458 | 2,886 | 2,807 | 2,179 | 87,9 | 154,0 |
| <i>Th, Cl</i> | 2,414 | 2,854 | 2,765 | 2,747 | 86,8 | 148,4 |
| <i>Th, Br</i> | 2,444 | 2,911 | 2,769 | 2,949 | 86,8 | 151,7 |
| <i>Th, I</i> | 2,402 | 2,860 | 2,743 | 3,262 | 85,4 | 149,5 |
| <i>U, F</i> | 2,374 | 2,826 | 2,724 | 2,148 | 86,5 | 157,4 |
| <i>U, Cl</i> | 2,367 | 2,834 | 2,709 | 2,707 | 85,9 | 157,1 |
| <i>U, Br</i> | 2,347 | 2,836 | 2,678 | 2,939 | 84,4 | 154,0 |
| <i>U, I</i> | 2,344 | 2,832 | 2,677 | 3,247 | 84,8 | 152,9 |

Toutes les distances des liaisons calculées sont plus courtes dans le cas de l'uranium comparées à celles du thorium, cette constatation est en accord avec ce qu'on peut attendre, du fait que le rayon ionique du thorium 1,21Å est plus grand que celui de l'uranium 1,17Å pour un état d'oxydation (+4).

En général, la substitution d'un halogène par un autre plus électropositif semble renforcer la liaison du métal avec les cages di(carborane) du fait que les distances diminuent avec la substitution. Cependant, le cas du brome semble être intéressant. En effet, dans le cas du

thorium la distance $Th - base$ est plus grande 2,444Å que celle du cas du chlore et l'iode 2,414 et 2,402Å respectivement. L'analyse de la structure géométrique ne permet pas de comprendre ce phénomène.

IV.3.2 Analyse de la structure électronique

Dans le tableau IV.5, nous représentons les résultats calculés pour les états de plus haute multiplicité à savoir l'état singulet pour le thorium et l'état triplet pour l'uranium en symétrie C_{2v} des complexes $[M(C_2B_9H_{11})_2X_2]^{-2}$. Nous avons considéré la densité de spin du métal $\rho_s(M)$ les charges de Mulliken de M , C , $\langle B \rangle$ de la base du nido-carborane et X , et les Populations de recouvrement métal-carbone, la moyenne métal-bore, $M - X$, $C - C$ et $C - B$.

TAB. IV.5 – Analyse unrestrictée de Mulliken des complexes $[M(C_2B_9H_{11})_2X_2]^{-2}$.

| M, X | $\rho_s(M)$ | Charge Nette de Mulliken | | | | Population de recouvrement ($\alpha + \beta$) | | | | |
|----------|-------------|--------------------------|-------|---------------------|-------|---|-------------------------|---------|---------|---------|
| | | M | C | $\langle B \rangle$ | X | $M - C$ | $\langle M - B \rangle$ | $M - X$ | $C - C$ | $C - B$ |
| Th, F | 0,00 | +1,29 | -0,14 | +0,34 | -0,60 | -0,103 | -0,095 | -0,136 | +0,144 | +0,152 |
| Th, Cl | 0,00 | +0,81 | -0,14 | +0,31 | -0,51 | -0,097 | -0,103 | +0,150 | +0,141 | +0,151 |
| Th, Br | 0,00 | +1,01 | -0,14 | +0,30 | -0,62 | -0,088 | -0,098 | +0,088 | +0,146 | +0,156 |
| Th, I | 0,00 | +0,11 | -0,11 | +0,30 | -0,35 | -0,096 | -0,113 | +0,306 | +0,124 | +0,126 |
| U, F | 2,05 | +1,07 | -0,12 | +0,35 | -0,60 | -0,111 | -0,221 | -0,121 | +0,118 | 0,135 |
| U, Cl | 2,12 | +0,64 | -0,12 | +0,32 | -0,49 | -0,097 | -0,230 | +0,128 | +0,123 | +0,137 |
| U, Br | 2,13 | +0,68 | -0,12 | +0,33 | -0,61 | -0,097 | -0,242 | +0,078 | +0,117 | +0,131 |
| U, I | 2,16 | -0,09 | -0,09 | +0,33 | -0,36 | -0,081 | -0,230 | +0,283 | +0,110 | +0,115 |

Pour l'uranium, on remarque que la densité de spin du métal augmente légèrement avec la substitution, elle passe de 2,05 pour le complexe du fluor à 2,16 pour l'iode. La charge de l'uranium quand elle diminue et devient négative dans le cas du complexe iodé, on peut expliquer ces remarques par un transfert de charges des atomes halogène vers l'uranium. La diminution du recouvrement $C - C$ et $C - B$ traduit très bien le renforcement des liaisons cages métal constaté dans l'analyse géométrique.

Dans le cas du thorium, la densité nulle du spin confirme l'état d'oxydation (+4). Le point

qu'on avais soulevé dans l'analyse géométrique concernant le brome, apparaît ici clairement. On remarque une forte augmentation de la charge du thorium ainsi que celle du brome, par contre le recouvrement $Th - Br$ diminue considérablement, pour le reste des valeurs il n'y a pas de variations notable. Ce qui suggère un mode de coordinations a fort caractère ionique pour se complexe.

IV.4 Étude des propriétés redox du complexe $[U(C_2B_9H_{11})_2Cl_2]^{-q}$ ($q = -2, -1, 0$)

Les carboranes sont réputés d'être des réservoirs électroniques tridimensionnels [7]. Pour cette raison, nous entamons dans cette section une étude préliminaire sur les propriétés d'oxydoréductions du complexe ionique $[U(C_2B_9H_{11})_2Cl_2]^{-2}$.

IV.4.1 Analyse structurale

Les données géométriques du complexe initial et oxydés calculés au niveau ZORA/TZP/PW91 en symétrie C_{2v} sont reportés sur le tableau IV.6. On remarque, une diminution des distances $U - B$ et $U - Cl$ avec l'oxydation de l'uranium, ceci est probablement dû à la diminution des répulsions électrostatiques. On remarque aussi une diminution des distances $C - C$ et une augmentation des distances $C - B$, ceci traduit une déformation de la cage résultante du transfert de charges de l'uranium vers les cages. Ces perturbations sont aussi confirmées par la diminution de l'angle de pyramidisation $A - U - Cl$.

TAB. IV.6 – Paramètres géométriques, distances (Å) et angles de liaisons ($^\circ$) des complexes $[M(C_2B_9H_{11})_2X_2]^{-q}$.

| structure | $U - C$ | $\langle U - B \rangle$ | $\langle U - Cl \rangle$ | $C - C$ | $C - B$ | $A - U - Cl$ |
|-------------------|---------|-------------------------|--------------------------|---------|---------|--------------|
| $[A_2UCl_2]^{-2}$ | 2,834 | 2,709 | 2,707 | 1,558 | 1,646 | 99,6 |
| $[A_2UCl_2]^{-1}$ | 2,824 | 2,636 | 2,610 | 1,550 | 1,651 | 98,8 |
| $[A_2UCl_2]^0$ | 2,836 | 2,581 | 2,555 | 1,548 | 2,653 | 98,0 |

IV.4.2 Analyse de la structure électronique

L'étude de Mulliken, pour laquelle les résultats calculés sont reportés dans le tableau IV.7, confirme les hypothèses énoncés dans l'analyse structurale. L'augmentation du degré d'oxydation de l'uranium entraîne la diminution de la charge métallique, du chlore et légèrement celle du carbone par contre on constate une augmentation de la charge du bore. Le recouvrement $U - Cl$, n'a pas une variation significative bien qu'il augmente légèrement. Par contre, ceux de $U - C$ et $U - B$ diminuent considérablement, traduisant ainsi l'augmentation des effets stériques.

La liaison $U - Cl$ a un caractère covalent prépondérant, par contre celle de l'uranium avec les cages est fortement ionique. L'oxydation de l'uranium renforce globalement les liaisons et donne plus de stabilité à la molécule.

TAB. IV.7 - Étude de Mulliken pour les états de plus haut spin des complexes $[M(C_2B_9H_{11})_2X_2]^{-q}$.

| structure | $\rho_s(M)$ | Charge de Mulliken | | | | Population de recouvrement $\alpha + \beta$ | | | | |
|-------------------|-------------|--------------------|-------|-------|-------|---|---------|----------|---------|---------|
| | | U | C | B | Cl | $U - C$ | $U - B$ | $U - Cl$ | $C - C$ | $C - B$ |
| $[A_2UCl_2]^{-2}$ | 2,12 | +0,64 | -0,12 | +0,32 | -0,49 | -0,097 | -0,230 | +0,128 | +0,123 | +0,137 |
| $[A_2UCl_2]^{-1}$ | 1,24 | +0,53 | -0,11 | +0,38 | -0,36 | -0,105 | -0,265 | +0,126 | +0,118 | +0,139 |
| $[A_2UCl_2]^0$ | 0,00 | +0,39 | -0,10 | +0,38 | -0,24 | -0,106 | -0,314 | +0,132 | +0,107 | +0,135 |

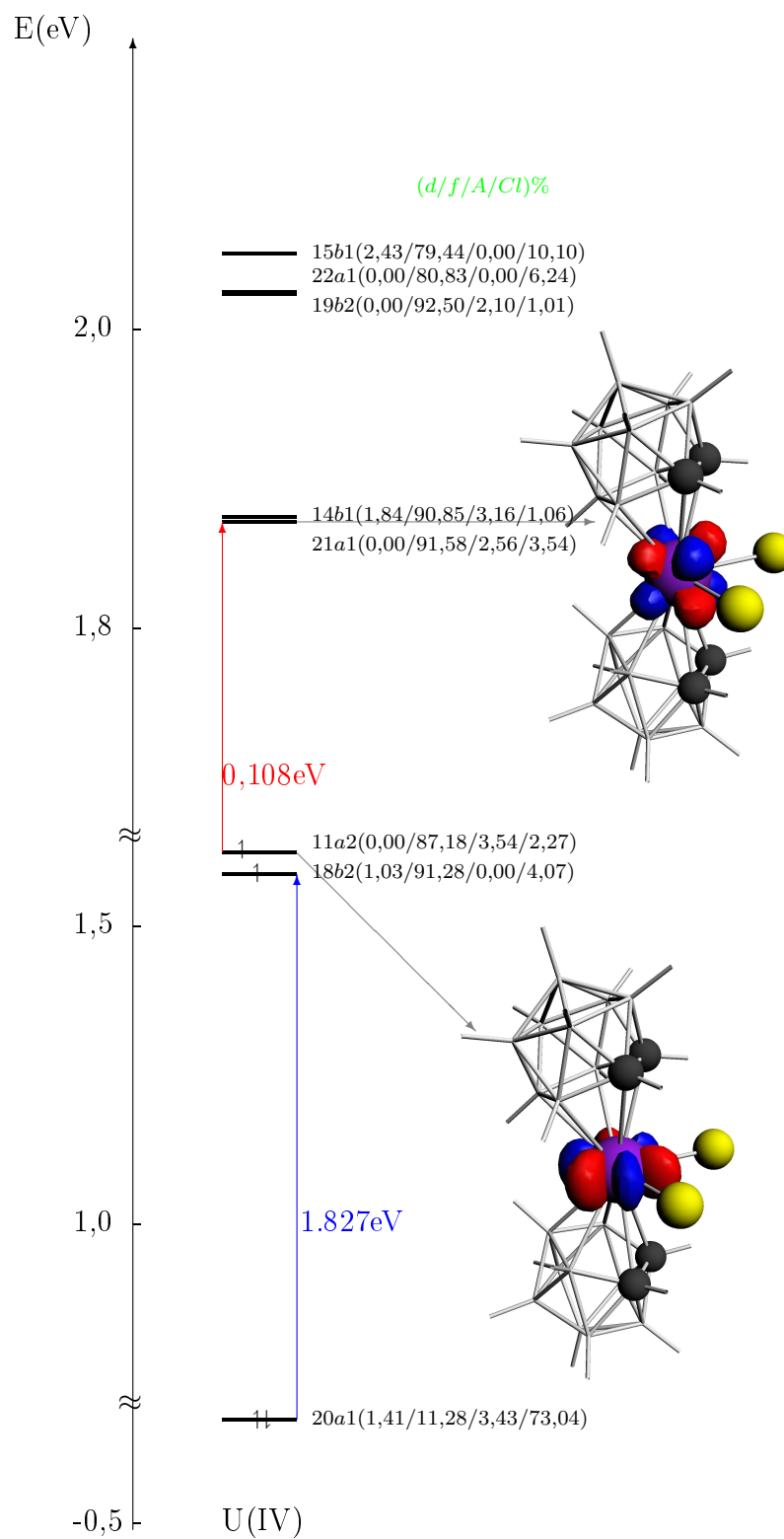


FIG. IV.8 – Digrammes orbitales du complexe $[M(C_2B_9H_{11})_2Cl_2]^{-2}$.

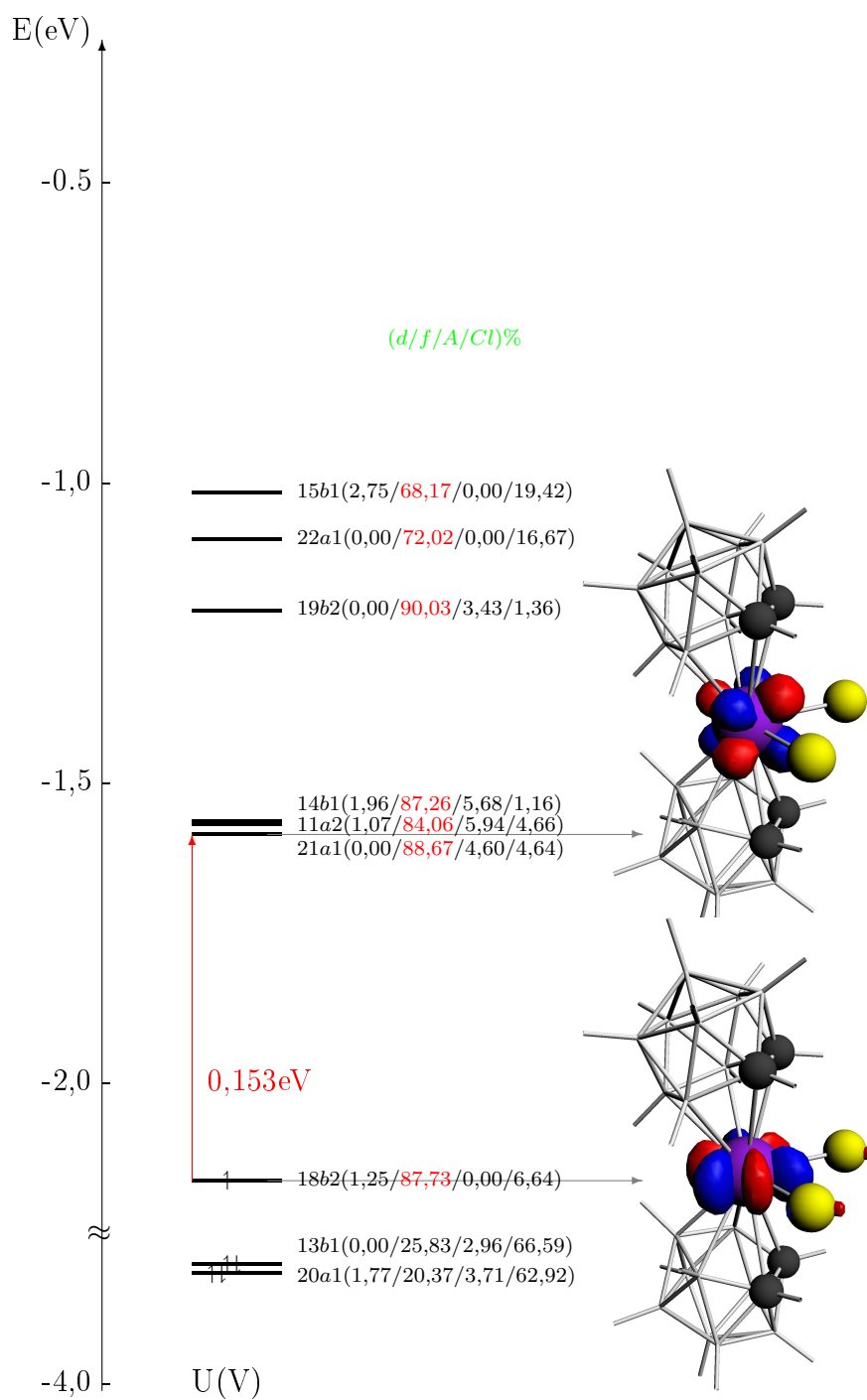


FIG. IV.9 – Digrammes orbitales du complexe $[U(C_2B_9H_{11})_2Cl_2]^{-1}$.

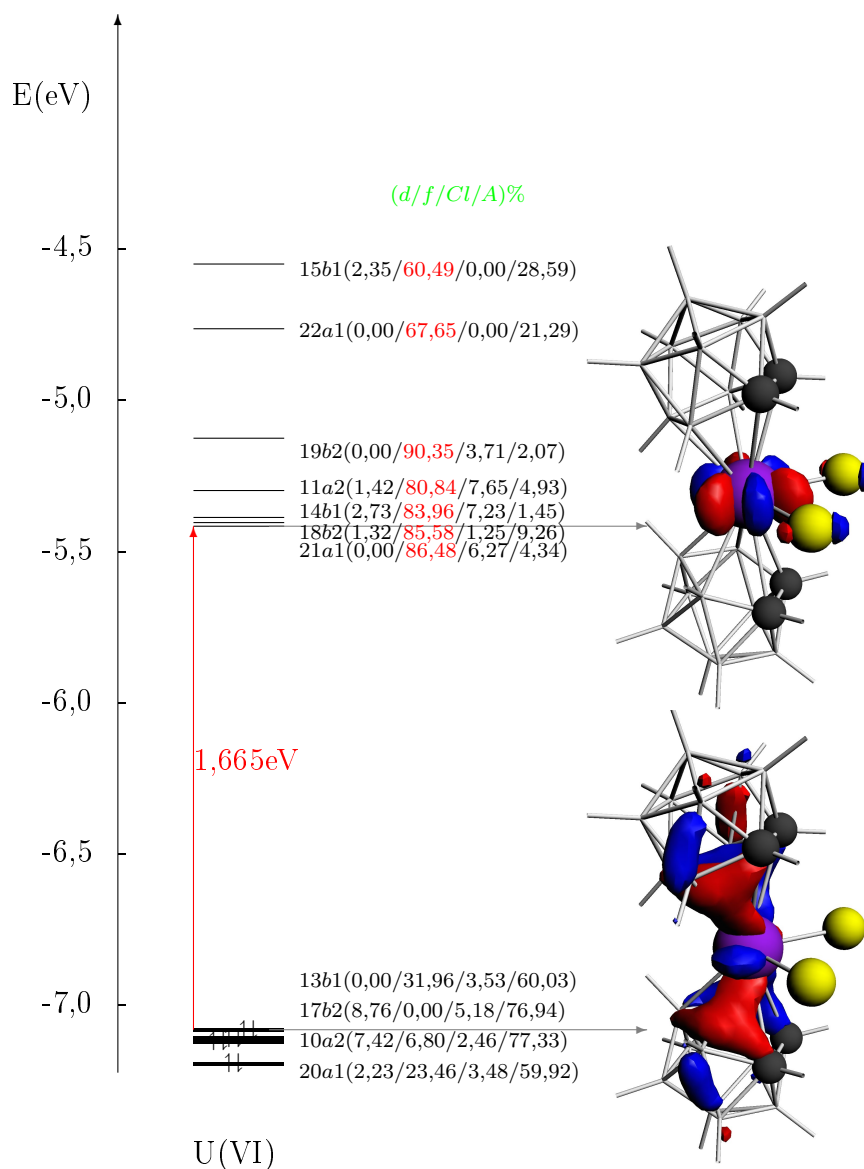


FIG. IV.10 – Digrammes orbitales du complexe $[U(C_2B_9H_{11})_2Cl_2]^0$.

Les figures IV.8, IV.9 et IV.10 schématisent les diagrammes orbitales des molécules bi(nido-carborane)dichlorouranium pour les différents états d'oxydations. Le dépeuplement des orbitales frontières localisées principalement sur l'uranium entraîne une stabilisation globale de la molécule et du bloc 5f de l'uranium.

IV.4.3 Stabilité des complexes

Pour confirmer la stabilité des molécules pour les différents états d'oxydations du métal notamment pour l'uranium(+5) et (+6), nous avons effectué un calcul de fréquences de vibrations pour chacune des structures concernées. Les figures IV.11 et IV.12, représentent les spectres correspondants. On constate, qu'il n'y-a aucune fréquence imaginaire.

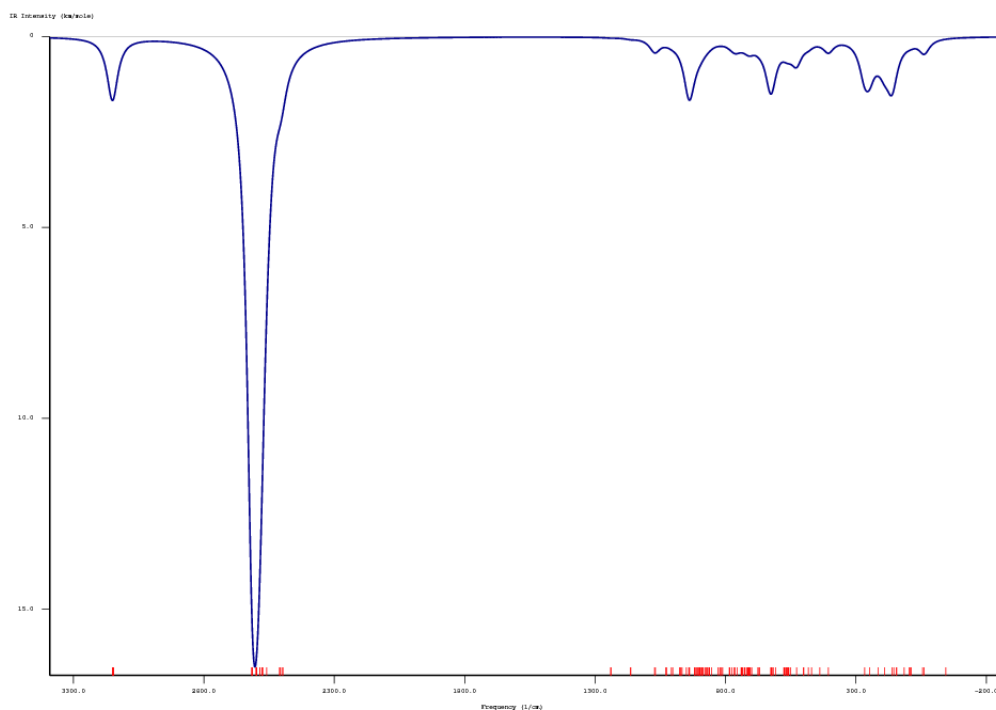
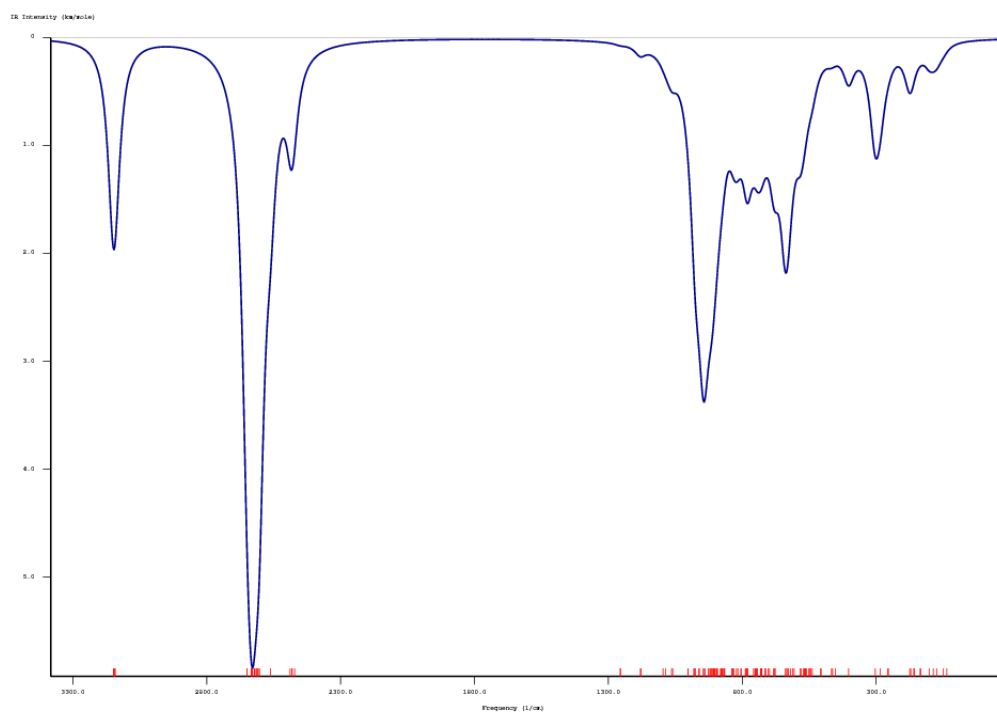


FIG. IV.11 – Fréquences de vibrations du complexe $[A_2UCl_2]^{-1}$.

FIG. IV.12 – Fréquences de vibrations du complexe $[A_2UCl_2]^0$.

IV.5 Conclusion

L'étude théorique menée dans ce chapitre concernant les complexes $[M(C_2B_9H_{11})_2X_2]^{-2}$, montre que les cages nido-carborane sont des candidats potentiels pour remplacer les cycles cyclopentadiényle largement utilisé dans la complexation des actinides et des lanthanides. Globalement, les cages nido-carborane agissent comme un piège pour l'uranium, et lui permet de se coordonner avec d'autres ligands. En plus, sachant qu'ils sont des clusters aromatiques tridimensionnels, ainsi que les propriétés d'oxydoréductions qu'ils présentent, ils sont aussi candidats à être utilisés dans de nombreux domaines de l'industrie notamment en électronique et électromécanique.

En perspectives, une étude plus approfondie est envisagée pour ces complexes principalement en NBO. En plus, étendre l'étude à l'état solide donnerait plus d'informations sur les propriétés optiques, électriques, magnétiques ...etc.

Conclusion générale

Dans le contexte de l'étude de la structure électronique et moléculaire de complexes organo-métalliques des métaux lourds de lanthanides $4f$ et d'actinides $5f$, nous avons entrepris une étude en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) relativiste. Nous nous particulièrement intéressés, aux facteurs électroniques et/ou stériques favorisant la différenciation Ln(III)/An(III). Ce thème constitue un des problèmes majeurs auquel est confronté le traitement des déchets nucléaires. Le mode de liaisons métal-ligands, le rôle des orbitales f du métal et les propriétés physico-chimiques de tels systèmes sont au nombre des questions étudiées dans cette thèse. Plusieurs séries de composés, ont été choisis et n'ont fait l'objet à ce jour, d'aucune étude quantique systématique.

Dans le premier chapitre, nous présentons un aperçu sur les méthodes modernes de chimie quantique relativistes. La prise en compte des effets relativistes est en effet, nécessaire pour une description satisfaisante de leur structure électronique. La corrélation électronique forte et le nombre important des électrons à traiter, constituent des contraintes majeures dans notre étude. Pour cela, les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT sont bien adaptées aux calculs de tels systèmes. ce qui nous a permis d'aboutir à des structures géométriques optimisées en bon accord avec les données expérimentales.

Dans le deuxième chapitre, nous nous sommes intéressé à l'étude de la différenciation des Ln(III)/An(III) pour une série de complexes moléculaires tris(cyclopentadiényle) de formule (RCp) $_3$ ML apparentés aux composés réels. Notre choix s'est porté sur des ligands L azotés (azines) monodendates de type pyrazine, pyridine, pyradazine et lutidine. Ces ligands constituent des unités de base pour des extractants sélectifs plus complexes dans les procédés de séparation des radioéléments. Les résultats obtenus pour cette série, ont montré qu'il existe un effet simultané des substituant RCp et ceux portés par les bases de Lewis. Les interactions Ce(III)-ligand restent essentiellement ioniques, alors que celles des complexes d'uranium u(III)-ligand sont dotées d'un caractère covalent plus prononcé grâce à la participation effective des orbitales $5f$.

Le troisième chapitre, porte sur l'étude d'une famille de complexes mixtes $CpMCOT(L)$ associés à des ligands polyazotés plus volumineux. Il s'agit des ligands bipyridine et terpyridine

qui sont plus utilisées, sous une forme plus complexe, dans la séparation des éléments trivalents. En effet, la combinaison de ces deux cycles anioniques Cp^-/COT^{-2} , a permis de synthétiser des équivalents de composés trivalent de lanthanides et d'actinides. Pour notre part, les résultats obtenus sur la série de complexes $CpMCOT(L)$ du cérium(III) et d'uranium(III) modélisées en symétrie C_s , ont permis de mettre en évidence une interaction plus forte de ces deux ligands avec l'ion U(III) et notamment la terpyridine, qui affiche un effet de rétro-donation plus important. Ce résultat, explique le pouvoir sélectif des dérivés de la terpyridine et leur large utilisation expérimentale.

Le quatrième chapitre quant à lui, est consacré à une étude de composés di(carboranes) d'actinides tel que le complexe di-anionique $[(C_2B_9H_{11})_2AnCl_2]^{-2}$ du thorium et d'uranium tétravalent. Le cas de leur analogue du cobalt de type sandwich $[(C_2B_9H_{11})_2Co]^-$ est tout à fait unique. Ses composés sont également utilisés dans le traitement des déchets nucléaires, Nous avons donc étudié la nature des liaisons métal-carborane pour les deux structures uniques tétraédrique et sandwich. Les résultats obtenus dans le cas de ces structures mono-sandwich, ont permis de mettre en évidence les spécificités électroniques et structurales de cette catégorie de composés par rapport aux complexes sandwich parents peu réactifs.

En conclusion, nous avons pu confirmer le rôle important que jouent les orbitales $5f$ d'uranium dans la différenciation Ln(III) /An(III). L'étude de leur structure électronique et les modes de liaisons métal-ligand, confirme le caractère covalent plus prononcé des complexes d'uranium(III) par rapport à ceux du cérium(III). Ces orbitales $5f$ sont donc loin de rester localisées sur le métal central; elles sont souvent fortement impliquées dans les liaisons métal-ligand.

En perspective, nous comptons étendre notre étude sur d'autres systèmes et d'autres éléments lourds de lanthanides et d'actinides plus présents dans le traitement des déchets nucléaires.

Annexe A

Rappels sur les effets relativistes

Introduction

le début du XX siècle, a connu l'apparition de deux grande théorie physique. La mécanique quantique, pour laquelle le champs d'application est les systèmes microscopique tel-que les atomes et les molécules; et la relativité restreinte (1905), qui s'applique sur les systèmes physique ayant une grande vitesse non négligeable devant celle de la lumière "système a haute énergie". Or, que se passent il si une particule -un électron par exemple- acquis une grande vitesse?. pour la mécanique quantique la quantité de mouvement augmente se qui entraine une augmentation de l'énergie totale, par contre pour la relativité restreinte les choses ne sont plus pareils. En faite, la théorie d'Einstein prédit une augmentation de la masse de l'électron suivant la relation :

$$m = m_0 \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (1)$$

avec :

$$\beta = \frac{v}{c}$$

v est la vitesse de la particule et c c'est la vitesse de la lumière.

D'autre part, les calculs quantique classique sur les éléments lourds, montre une divergence avec les résultats expérimentaux. par exemple, la couleur jaune de l'Or, l'état liquide du Mercure, le raccourcissement des distances inter-atomiques dans le composé de AuH comparé à AgH , l'angle de liaison dans UO_2 et l'augmentation de l'énergie de dissociation de $W - W$ dans W_2H_6 [11, 10].

Se basent d'une part sur la théorie quantique, et d'une autre parts sur la relativité restreinte. P. Dirac a proposé vers les années 1929[26], une nouvelle théorie, qui prend compte les effets relativiste pour les électrons dit de "haute énergie". Pour se type de système La vitesse des particules n'est pas négligeable par rapport à celle de la lumière. Rien que pour une

augmentation de 1% de la masse de l'électron au repos, ce dernier doit avoir une vitesse de $4,21 \cdot 10^7 m.s^{-1}$ et on aura une augmentation de l'énergie de l'électron de $5,11 KeV$. A première vue cela paré très grand, mais les calculs montre par exemple que la vitesse de l'électron de l'atome d'hydrogène est de $2,19 \cdot 10^6 m.s^{-1}$, qui nous donne l'énergie de l'orbitale 1s de l'hydrogène " $13,63 eV$ " en valeur absolus. par contre, cette valeur croît rapidement avec le numéro atomique $v = \frac{(K^2 4\pi^2 e^4 Z^2)}{\hbar^2}$ pour atteindre $115,53 KeV$ pour l'Uranium, se qui donne une vitesse $v = 0,58.c$. Dans ce qui suit, nous allons énoncé le plus simplement possible la théorie quantique relativiste et décrire les résultats qui en découle.

L'équation de Dirac

Soit un système physique constitué d'une particule libre. L'Hamiltonien décrivant le système est de la forme :

$$H = T_c = \frac{p^2}{2m} \quad (2)$$

avec :

- m : la masse de la particule.

- p : l'opérateur impulsion. $p = -i\hbar\nabla$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi = E\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (3)$$

En relativité restreinte, l'énergie d'une particule libre est donnée par :

$$E^2 = m_0^2 c^4 + p^2 c^2 \quad (4)$$

D'après eq. (2.3)

$$E\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

se qui vœux dir :

$$E^2\Psi = (i\hbar\frac{\partial}{\partial t})^2\Psi \quad (5)$$

en simplifiant, on obtiens l'équation de Klein-Gordon :

$$\left(\nabla^2 - \frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2}\right)\Psi = \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} \quad (6)$$

Pour avoir une équation covariante. Dirac a proposé d'écrire E sous la forme :

$$E = c\vec{\alpha}\vec{p} + \beta mc^2 \quad (7)$$

Pour simplifier les expressions qui suivent, nous allons adopter la notation suivante :

$$X_{1,2,3,4} \equiv X_{x,y,z,ct}; \quad X_i Y^j \equiv \sum_i \sum_j X_i Y^j$$

En élevant l'éq.(2.7) au carré, et en mettant $\vec{\alpha}$ et \vec{p} sous la forme α_i, p_i , on aura donc :

$$E^2 = c^2 \alpha_i P^i \alpha_j P^j + (c\alpha_i P^i)\beta mc^2 + \beta mc^2 (c\alpha_i P^i) + \beta^2 m^2 c^4; \quad i, j = 1, 2, 3, 4 \quad (8)$$

par identification on trouve :

$$\alpha_i^2 = 1 \quad i = 1, 4 \quad (9)$$

$$\alpha_i \alpha^j + \alpha_j \alpha^i = 1 \quad i \neq j \quad (10)$$

Les nombres α_i anticommute entre eux ; parcontre, ils commutent avec les p_i . Ils sont représenté par des matrice carrées d'ordre quatre comme suit :

$$\alpha_i = \left(\begin{array}{c|c} 0 & \sigma_i \\ \hline \sigma_i & 0 \end{array} \right) \quad (11)$$

où les σ_i sont les matrice de Pauli :

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (12)$$

et :

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (13)$$

si on pose :

$$\gamma^i = \beta \alpha_i$$

On obtient donc l'équation de Dirac :

$$\left(\gamma^i \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2} \right) \Psi(\vec{r}, t) = 0 \quad (14)$$

avec : $x = 1, 4$

considérant maintenant, que l'électron est en présence d'un champ extérieur. L'équation de Dirac s'écrit :

$$\left[c\alpha \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) + \beta m_0 c^2 + eU \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (15)$$

Dans cette expression \vec{A} représente le potentiel vecteur du champs magnétique $\vec{\mathcal{H}}$ défini par $\vec{\mathcal{H}} = \text{rot} \vec{A}$, et U le potentiel scalaire du champ électrique.

L'énergie relativiste de la particule contient aussi son énergie de repos $m_0 c^2$. Les conditions limite, imposent l'élimination de cette entité. ce pour quoi nous utilisons une fonction d'ondes ψ définie par :

$$\Psi = \psi e^{-\frac{im_0 c^2 t}{\hbar}} \quad (16)$$

se qui donne :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\partial (\psi e^{-\frac{im_0 c^2 t}{\hbar}})}{\partial t} \quad (17)$$

après simplification, on trouve :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = e^{-\frac{im_0 c^2 t}{\hbar}} \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + m_0 c^2 \right) \psi \quad (18)$$

Mettant ψ sou la forme :

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$$

et en le replacent dans eq.(2.15), nous obtenons le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} (i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - eU) \psi_1 = c \vec{\sigma} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \psi_2 \\ (i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - eU + 2m_0 c^2) \psi_2 = c \vec{\sigma} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \psi_1 \end{cases} \quad (19)$$

après simplification[11, 26], nous obtenons l'équation de Pauli suivante :

$$i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} = \left(\frac{1}{2m_0} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + eU - \frac{e\hbar}{2m_0 c} \vec{\sigma} \text{rot} \vec{A} \right) \psi_1 \quad (20)$$

le terme $-\frac{e\hbar}{2m_0 c} \vec{\sigma} \text{rot} \vec{A}$, a la forme de l'énergie potentielle d'un dipôle magnétique dans un champ extérieur[27]. L'électron se comporte comme une particule possédant un moment magnétique :

$$\mu = \frac{e\hbar}{2m_0 c} \sigma = \frac{e\hbar}{2m_0 c} s \quad (21)$$

s étant le spin de l'électron.

On voit bien que le spin, pour la mécanique quantique relativiste constitue une caractéristique intrinsèque de l'électron.

Posant h_D l'Hamiltonien monoélectronique de Dirac :

$$h_D = \alpha p + \beta mc^2 + eU$$

La résolution du système d'équations (2.19) nous amène à l'Hamiltonien de Dirac final :

$$h_D = \frac{p^2}{2m} + eU - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{e\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma}(\vec{E} \wedge \vec{p}) - \frac{e\hbar}{8m^2c^2} \text{div} \vec{E} \quad (22)$$

où $\vec{E} = \frac{Ze}{r^3} \vec{r}$.

On retrouve dans l'Hamiltonien de Dirac, l'Hamiltonien non relativiste $\frac{p^2}{2m} + eU$ en plus des termes suivant[26] :

1. Terme de masse-vitesse : $h_{mv} = -\frac{p^4}{8m^3c^2}$.
2. Terme de couplage spin-orbitale : $h_{so} = -\frac{e\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma}(\vec{E} \wedge \vec{p})$.
3. Terme de Darwin : $h_{Darwin} = -\frac{e\hbar}{8m^2c^2} \text{div} \vec{E}$.

Pour un système polyélectronique, l'Hamiltonien s'écrit :

$$H_D = \sum_i h_D^i + \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (23)$$

De même que pour un système classique, seule une résolution approchée de l'équation de Dirac peut être envisageable.

Les effets relativistes

La résolution de l'équation de Dirac pour un système atomique, montre que les effets relativistes se manifestent de plusieurs façons : contraction radiale des orbitales s et p, expansion radiale des orbitales d et f, couplage spin-orbite et terme de Darwin.

Contraction radiale des orbitales s et p

Les contractions radiales concernent essentiellement les électrons du cœur donc les niveaux s et p, qui se stabilisent énergétiquement. En effet, la vitesses d'un électron au voisinage du noyau donnée par la eq. (2.24) :

$$v = \frac{K^2 4\pi^2 e^4 Z^2}{\hbar^2} \quad (24)$$

la masse m de l'électron est déduite de l'eq.(2.1). L'eq.(2.25) montre que le rayon de Bohr est inversement proportionnel a la masse de l'électron. Donc toute augmentation de vitesse entraine une augmentation de la masse se qui implique une contraction du rayon "réduction de la distance électron-noyau".

$$a_0 = (4\pi\epsilon_0) \frac{\hbar^2}{me^2} \quad (25)$$

En contre partie, l'expression relativiste de l'énergie d'une particule de masse au repos m_0 et d'impulsion p est :

$$E = -\sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} \quad (26)$$

Le développement limité de E en puissance de c^{-1} nous donne l'équation suivante :

$$E = m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m_0} - \frac{p^4}{8m_0^3 c^2} + \dots \quad (27)$$

le terme correctif $-\frac{p^4}{8m_0^3 c^2}$ est un terme stabilisant.

Pour les molécules, d'après les études de T. Ziegler et al[11]. ainsi que celle de P. Pyykkö et J. G. Snijders[28, 29] la diminution des longueurs de liaison dans les édifices moléculaires, n'est pas due à celle de l'OA en question mais plutôt à la relaxation de la répulsion cinétique des électrons mise en jeu par ces orbitales. puisque les électrons deviennent plus lourds à proximité du noyau, leurs activité cinétique diminue, par conséquent les noyaux peuvent se rapprocher.

Au niveau des OA, cette contraction se traduit par des énergie orbitalaire plus basses ou des potentiels d'ionisation plus élevés. la stabilité des OA s par rapport aux OA d par exemple, peut être constatée dans la configuration des éléments appartenant à la 5ième et la 6ième période du tableau périodique., par exemple le *Ta* a une configuration $5d^3 6s^2$ par contre *Nb* préfère la configuration $4d^2 5s^1$. ainsi que le *Pd* comparé a *Pt* : $4d^{10}$ contre $5d^9 6s^1$.

expansion radiale des orbitales d et f

Les électrons d et f ayant des moments angulaires plus élevés $l = 2$ et $l = 3$ respectivement, n'arrivent pratiquement jamais à proximité du noyau. Les électrons représentés par les OA contractées forment un écran vis à vis des autres électrons. L'attraction noyau-électrons s'affaiblit et provoque une dilatation des OA d et f. Ces dernières sont déstabilisées et montent en énergie. le tableau suivant, est un exemple de calcul effectué pour l'atome de l'Uranium. Il illustre la différence d'énergie entre les orbitales du cœur et ceux de valence.

| orbitale | occupation | <i>Eev</i> |
|----------|------------|--------------|
| 1S | 2.00 | -115532.7378 |
| 2S | 2.00 | -21602.6806 |
| 2P | 6.00 | -17968.6550 |
| 3S | 2.00 | -5456.3282 |
| 3P | 6.00 | -4447.0432 |
| 3D | 10.00 | -3565.4543 |
| 4S | 2.00 | -1389.7046 |
| 4P | 6.00 | -1060.2090 |
| 4D | 10.00 | -726.1715 |
| 4F | 14.00 | -371.0232 |
| 5S | 2.00 | -307.9661 |
| 5P | 6.00 | -206.1978 |
| 5D | 10.00 | -98.3482 |
| 6S | 2.00 | -47.5376 |
| 6P | 6.00 | -23.2338 |
| 7S | 2.00 | -4.3406 |
| 5F | 3.00 | -3.1262 |
| 6D | 1.00 | -2.4594 |
| 7P | 0.00 | -0.7543 |

Ceci nous amène à dire que les contractions relativistes des OA internes constituent une des causes de la grande valence de l'*Au(III)*, et celle des actinides. Ce phénomène fut constaté pour la première fois par D. F. Mayers et R. G. Boyd et al.[11].

couplage spin-orbite

Le couplage spin-orbite traduit l'interaction du moment magnétique intrinsèque $M_s = \frac{q\hbar}{m_s}$ de l'électron avec l'induction magnétique $\vec{B} = -\frac{1}{c^2} \vec{v} \times \vec{E}$ créée par le mouvement orbitalaire autour du noyau et dont la vitesse radiale est $v = \frac{p}{m}$; \vec{E} est le champ électrostatique créé par le noyau.

L'électron interagit avec B et l'énergie d'interaction correspondante est $h_{so} = -M_s B$.

$$h_{so} = \frac{1}{2m^2 c^2 r} \frac{dU(r)}{dr} \vec{L} \vec{S} \quad (28)$$

avec : $U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ est le potentiel électrostatique coulombien pour un atome hydroénoïde, se qui donne :

$$h_{so} = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \left(\frac{1}{r}\right)^3 \vec{L} \vec{S} \quad (29)$$

on pose :

$$A = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2}$$

d'une autre part, on sait que :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

se qui implique :

$$\vec{J}^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2$$

se qui nous donne :

$$\vec{L} \vec{S} = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2) \quad (30)$$

par conséquent :

$$h_{so} = \frac{1}{2} A \left(\frac{1}{r}\right)^3 (J^2 - L^2 - S^2) \quad (31)$$

finalemt, en aurai après simplification et en pose $S = \frac{1}{2}$:

$$h_{so} = \frac{1}{2} \xi_{nl} \left(J(J+1) - L(L+1) - \frac{3}{4} \right) \quad (32)$$

avec :

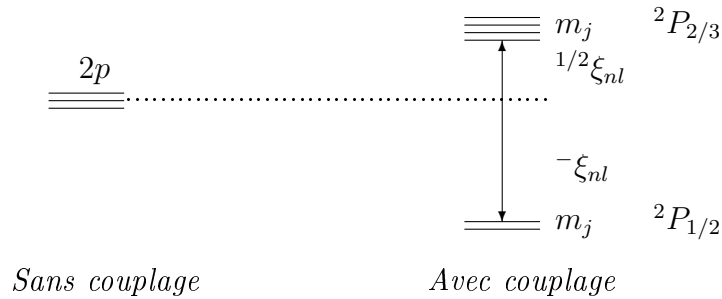
$$\xi_{nl} = \alpha^2 \frac{RZ^4}{n^3 L(L + \frac{1}{2})(L + 1)} \quad (33)$$

et :

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \quad (34)$$

Le traitement quantitatif du couplage spin-orbite est possible. La levée de dégénérescence d'un niveau n, l est caractérisée par la constante de couplage ξ_{nl} . Il est clair que pour un état de nombre quantique nul $l = 0$, cette dégénérescence persiste, et il faudra d'autre perturbation pour la lever [2, 3].

Dans le cas d'un état $2p$ par exemple, le couplage spin-orbite provoque l'éclatement du niveau en deux, l'un de multiplicité 4 situé à une énergie $^{1/2}\xi_{nl}$ au dessus du niveau non relativiste et l'autre de multiplicité 2 situé à une énergie ξ_{nl} au dessous de $2p$ non relativiste.



Par convention la notation suivante est agréementée :

$$^{2s+1}X_j \quad ; \quad ^2P_{3/2}, ^2P_{1/2}$$

avec : $j = l \pm s$ et $s = \frac{1}{2}$.

On remarque que ces deux états sont eux même dégénérés dans la base $|nls; jm_j\rangle$; avec $-j \leq m_j \leq +j$ et la multiplicité est $2j + 1$.

terme de Darwin

Le terme de Darwin, tient compte du caractère non local de l'interaction de l'électron avec le potentiel électrostatiques du cœur. L'électron n'est plus considéré comme un point matériel, mais comme une distribution de charge diffuse. de se fait, il n'affecte que les électrons du type s pour lesquels $|\Psi_{ns}(o)| \neq 0$.

conclusion

Pour les atomes lourds, tel-que les Actinides et les Lanthanides, il est important de considérer les corrections relativistes a fin de se rapprocher le plus possible des résultats expérimentaux. Les plus importantes parmi elles on trouvent la variation de la masse avec la vitesse, le couplage spin-orbitale et le terme de Darwin.

En se qui concerne se mémoire, les systèmes moléculaires étudiés sont des complexes organométallique de métaux lourds tel que l'Uranium, le Cérium, le Thorium. De ce fait, il est primordial de prendre en considération les effets relativiste. On utilise un logiciels de chimie quantique "ADF2006"[1] basé sur la méthode ab-initio DFT et en plus il intègre un sous programme nommé "ZORA" pour "*Zero Order Regular Approximation*". qui prend en considération les effets relativiste. de nombreuses études en montrées la concordance des résultats issus des méthodes DFT relativiste avec les résultats expérimentaux[30, 31].

Annexe B

Tableaux complémentaires

Multiplicité des complexes non substitués Cp_3ML .

Calculs effectués au niveau ZORA/TZP/PW91.

| Ligand | pyridine | | | | lutidine | | | |
|--------------|-----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|
| Métal | <i>Ce</i> | | <i>U</i> | | <i>Ce</i> | | <i>U</i> | |
| Multiplicité | d | q | d | q | d | q | d | q |
| TBE[eV] | -268,326 | -265,204 | -268,240 | -269,748 | -295,726 | -294,178 | -296,040 | -297,527 |

| Ligand | pyrazine | | | | dimethylpyrazine | | | |
|--------------|-----------|----------|----------|----------|------------------|----------|----------|----------|
| Métal | <i>Ce</i> | | <i>U</i> | | <i>Ce</i> | | <i>U</i> | |
| Multiplicité | d | q | d | q | d | q | d | q |
| TBE[eV] | -263,386 | -260,644 | -263,486 | -264,940 | -296,914 | -294,125 | -296,953 | -298,436 |

Les résultats présentés ci-dessus, montrent que l'état de plus haute multiplicité possible, est l'état doublet pour les complexes du cérium, et l'état quadruplet pour les complexes de l'uranium.

Géométries des complexes $(R - Cp)_3ML$.

Les géométries optimisées au niveau ZORA/TZP avec différents fonctionnels à l'état de spin de plus haute multiplicité.

TAB. 8 – Distances interatomique (Å) et angles (°) dans les complexes $(R - Cp)_3Mpy$.

| Structure | F | $M - N$ | $\langle M - Cp \rangle$ | $\langle M - C \rangle$ | $Cp - M - Cp$ | $Cp - M - N$ |
|----------------------|------|---------|--------------------------|-------------------------|---------------|--------------|
| $[(^tBuCp)_3Cepy]_d$ | LDA | 2,510 | 2,801 | 2,534 | 117,2-119,5 | 97,0-107,3 |
| | BLYP | 2,680 | 2,938 | 2,676 | 117,2-119,5 | 97,0-107,2 |
| | BP86 | 2,612 | 2,892 | 2,625 | 117,2-119,6 | 93,7-107,3 |
| | PW91 | 2,521 | 2,517 | 2,792 | 116,7-117,5 | 97,7-104,9 |
| X-ray | - | 2.694 | 2.596 | 2.867 | 116.5-118.0 | 95.0-103.1 |
| $[(^tBuCp)_3Uppy]_q$ | LDA | 2,365 | 2,716 | 2,448 | 115,1-120,3 | 95,2-106,2 |
| | BLYP | 2,543 | 2,881 | 2,614 | 116,2-119,3 | 97,0-105,1 |
| | BP86 | 2,529 | 2,815 | 2,543 | 116,0-120,8 | 95,0-107,3 |
| | PW91 | 2,510 | 2,531 | 2,807 | 116,4-120,0 | 94,5-108,2 |
| X-ray | - | 2.665 | 2.570 | 2.847 | 116.6-117.8 | 95.0-103.0 |
| $[TMSCp)_3Cepy]_d$ | LDA | 2,515 | 2,798 | 2,532 | 117,2-119,6 | 97,0-103,2 |
| | BLYP | 2,736 | 2,902 | 2,632 | 117,0-118,1 | 97,0-102,5 |
| | BP86 | 2,696 | 2,886 | 2,620 | 117,0-118,1 | 97,0-102,4 |
| | PW91 | 2,700 | 2,617 | 2,882 | 116,9-118,1 | 96,9-102,5 |
| X-ray | - | 2.704 | 2.578 | 2.843 | 114.3-119.5 | 96.4-101.7 |
| $TMSCp)_3Uppy]_q$ | LDA | - | - | - | - | - |
| | BLYP | - | - | - | - | - |
| | BP86 | 2,519 | 2,796 | 2,521 | 116,7-117,6 | 97,7-104,8 |
| | PW91 | 2,521 | 2,517 | 2,792 | 116,7-117,5 | 97,7-104,9 |
| X-ray | - | 2.683 | 2.551 | 2.824 | 114.5-118.9 | 96.4-100.9 |

TAB. 9 – Distances interatomique (Å) et angles (°) dans les complexes $(R - Cp)_3Mlut$.

| Structure | F | $M - N$ | $\langle M - Cp \rangle$ | $\langle M - C \rangle$ | $Cp - M - Cp$ | $Cp - M - N$ |
|----------------------|------|---------|--------------------------|-------------------------|---------------|--------------|
| $[TMSCp)_3Celut]_d$ | LDA | 2,580 | 2,756 | 2,503 | 116,8-119,0 | 94,6-109,1 |
| | BLYP | 2,741 | 2,913 | 2,672 | 117,0-118,1 | 95,8-107,2 |
| | BP86 | 2,691 | 2,886 | 2,628 | 117,0-117,9 | 95,8-107,1 |
| | PW91 | 2,689 | 2,623 | 2,884 | 117,0-117,9 | 95,8-107,0 |
| X-ray | - | 2.700 | 2.581 | 2.844 | 115.7-117.8 | 96.2-105.4 |
| $[TMSCp)_3Ulut]_q$ | LDA | - | - | - | - | - |
| | BLYP | - | - | - | - | - |
| | BP86 | 2,519 | 2,795 | 2,521 | 116,5-118,2 | 97,6-104,6 |
| | PW91 | 2,521 | 2,521 | 2,796 | 116,5-118,2 | 97,6-104,6 |
| X-ray | - | 2.646 | 2.552 | 2.823 | 117.2-117.5 | 96.0-103.8 |
| $[^tBuCp)_3Celut]_d$ | LDA | 2,576 | 2,758 | 2,512 | 117,0-118,2 | 94,9-107,3 |
| | BLYP | 2,756 | 2,967 | 2,702 | 117,0-118,4 | 95,2-107,5 |
| | BP86 | 2,704 | 2,918 | 2,655 | 116,9-118,4 | 95,2-107,5 |
| | PW91 | 2,701 | 2,651 | 2,912 | 116,9-118,5 | 95,2-107,5 |
| X-ray | - | - | - | - | - | - |
| $[^tBuCp)_3Ulut]_q$ | LDA | - | - | - | - | - |
| | BLYP | - | - | - | - | - |
| | BP86 | 2,512 | 2,826 | 2,553 | 116,1-119,7 | 96,3-106,2 |
| | PW91 | 2,509 | 2,551 | 2,821 | 116,1-119,7 | 96,3-106,1 |
| X-ray | - | - | - | - | - | - |

TAB. 10 – Distances interatomique (\AA) et angles ($^\circ$) dans les complexes $(RCp)_3Mpz$.

| Structure | F | $M - N$ | $\langle M - Cp \rangle$ | $\langle M - C \rangle$ | $Cp - M - Cp$ | $Cp - M - N$ |
|----------------------|------|---------|--------------------------|-------------------------|---------------|--------------|
| $[(^tBuCp)_3Cepz]_d$ | LDA | 2,510 | 2,824 | 2,556 | 117,2-117,3 | 97,0-105,1 |
| | BLYP | 2,678 | 2,947 | 2,701 | 117,1-118,0 | 97,1-104,3 |
| | BP86 | 2,612 | 2,899 | 2,636 | 117,2-117,8 | 97,1-104,1 |
| | PW91 | 2,617 | 2,634 | 2,897 | 117,2-117,8 | 97,1-104,0 |
| X-ray | - | 2.695 | 2.603 | 2.877 | 116.6-118.8 | 93.5-103.6 |
| $[(^tBuCp)_3Upz]_q$ | LDA | - | - | - | - | - |
| | BLYP | 2,543 | 2,614 | 2,881 | 116,2-119,3 | 97,0-105,1 |
| | BP86 | 2,489 | 2,541 | 2,813 | 116,2-119,3 | 97,3-104,7 |
| | PW91 | 2,487 | 2,539 | 2,811 | 116,2-119,3 | 97,3-104,7 |
| X-ray | - | - | - | - | - | - |
| $[(TMSCp)_3Cepz]_d$ | LDA | 2,527 | 2,804 | 2,534 | 116,8-118,7 | 94,7-107,5 |
| | BLYP | 2,701 | 2,937 | 2,678 | 116,9-118,7 | 95,6-106,4 |
| | BP86 | 2,632 | 2,880 | 2,614 | 117,0-118,5 | 95,6-106,3 |
| | PW91 | 2,634 | 2,610 | 2,877 | 117,0-118,6 | 95,6-106,3 |
| X-ray | - | - | - | - | - | - |
| $[(TMSCp)_3Upz]_q$ | LDA | 2,450 | 2,706 | 2,427 | 116,6-117,7 | 97,3-105,9 |
| | BLYP | 2,647 | 2,868 | 2,601 | 116,5-117,9 | 97,3-106,0 |
| | BP86 | 2,596 | 2,811 | 2,538 | 116,3-117,9 | 97,1-106,0 |
| | PW91 | 2,487 | 2,513 | 2,789 | 116,8-117,8 | 97,7-104,3 |
| X-ray | - | - | - | - | - | - |

TAB. 11 – Distances interatomique (Å) et angles (°) dans les complexes $(R - Cp)_3Mdpz$.

| Structure | F | $M - N$ | $\langle M - Cp \rangle$ | $\langle M - C \rangle$ | $Cp - M - Cp$ | $Cp - M - N$ |
|-----------------------|------|---------|--------------------------|-------------------------|---------------|--------------|
| $[(^tBuCp)_3Cedpz]_d$ | LDA | 2,569 | 2,831 | 2,564 | 116,2-118,8 | 95,4-105,6 |
| | BLYP | 2,746 | 2,965 | 2,708 | 116,5-118,6 | 95,1-108,6 |
| | BP86 | 2,670 | 2,906 | 2,644 | 116,6-118,6 | 95,1-108,6 |
| | PW91 | 2,677 | 2,641 | 2,903 | 116,7-118,7 | 95,0-108,6 |
| X-ray | - | 2.707 | 2.602 | 2.867 | 116.9-118.4 | 94.5-101.8 |
| $[(^tBuCp)_3Udpz]_q$ | LDA | 2,373 | 2,702 | 2,424 | 116,4-117,7 | 96,9-107,2 |
| | BLYP | 2,553 | 2,865 | 2,593 | 116,5-118,2 | 97,1-105,3 |
| | BP86 | 2,491 | 2,913 | 2,548 | 116,4-119,7 | 95,8-106,9 |
| | PW91 | 2,491 | 2,542 | 2,813 | 116,4-119,3 | 95,8-106,9 |
| X-ray | - | - | - | - | - | - |
| $[TMSCp)_3Cedpz]_d$ | LDA | 2,579 | 2,811 | 2,541 | 115,3-118,2 | 98,0-104,1 |
| | BLYP | 2,738 | 2,950 | 2,688 | 115,5-118,0 | 98,0-103,1 |
| | BP86 | 2,664 | 2,889 | 2,623 | 115,5-118,0 | 98,0-103,2 |
| | PW91 | 2,679 | 2,618 | 2,883 | 115,4-118,2 | 97,9-102,9 |
| X-ray | - | 2.689 | 2.572 | 2.844 | 117.5-117.9 | 95.5-101.8 |
| $[(TMSCp)_3Udpz]_q$ | LDA | 2,375 | 2,705 | 2,427 | 116,4-117,7 | 96,9-107,2 |
| | BLYP | 2,555 | 2,865 | 2,596 | 116,5-118,4 | 97,2-105,2 |
| | BP86 | 2,485 | 2,794 | 2,518 | 116,5-117,9 | 97,9-104,9 |
| | PW91 | 2,482 | 2,516 | 2,792 | 116,4-117,8 | 97,9-105,0 |
| X-ray | - | 2.656 | 2.542 | 2.813 | 117.4-117.6 | 96.2-103.2 |

Groupe : f

U

Configuration électronique : Rn $5f^3 6d^1 7s^2$

Densité : 18.97 g/cm³

Rayon de covalence : 138.5 pm

Rayon ionique (Charge) : 97 pm (+4)

Rayon de van der Waals : 186 pm

Rayon atomique : 175 pm

Masse : 238.029 u

Table des isotopes

| Masse | Neutrons | Pourcentage | Demi-vie | Énergie et mode de désintégration | Spin et parité | Moment magnétique |
|-----------|----------|-------------|--------------------------|-----------------------------------|----------------|-------------------|
| 232.037 u | 140 | | 73.6 années | 5.41 MeV α | 0+ | 0 μ_n |
| 233.04 u | 141 | | 159200 années | 4.91 MeV α | 5/2+ | +0.55 μ_n |
| 234.041 u | 142 | 0.005 % | 245000 années | 4.856 MeV α | 0+ | 0 μ_n |
| 235.044 u | 143 | 0.72 % | 7.038e+08 années | 4.6793 MeV α | 7/2- | -0.35 μ_n |
| 236.046 u | 144 | | 2.3415e+07 années | 4.569 MeV α | 0+ | 0 μ_n |
| 237.049 u | 145 | | 6.75 jours | 0.52 MeV β^- | 1/2+ | |
| 238.051 u | 146 | 99.2748 % | 4.468 milliards d'années | 4.039 MeV α | 0+ | 0 μ_n |
| 240.057 u | 148 | | 846 minutes | 0.5 MeV β^- | 0+ | |

FIG. 13 – Données atomique de l'uranium.

Groupe : f

Ce

Configuration électronique : Xe 4f¹ 5d¹ 6s²

Densité : 6.77 g/cm³

Rayon de covalence : 165 pm

Rayon atomique : 182.5 pm

Masse : 140.116 u

Table des isotopes

| Masse | Neutrons | Pourcentage | Demi-vie | Énergie et mode de désintégration | Spin et parité | Moment magnétique |
|-----------|----------|-------------|--------------|-----------------------------------|----------------|-------------------|
| 135.907 u | 78 | 0.193 % | | | 0+ | 0 μ_n |
| 136.908 u | 79 | | 540 minutes | β^+ CE | 3/2+ | |
| 137.907 u | 80 | 0.25 % | | | 0+ | 0 μ_n |
| 138.905 u | 81 | | 137.64 jours | 0.27 MeV CE | 3/2+ | $\pm 0.9 \mu_n$ |
| 139.905 u | 82 | 88.46 % | | | 0+ | 0 μ_n |
| 140.908 u | 83 | | 32.501 jours | 0.581 MeV β^- | 7/2- | $\pm 0.97 \mu_n$ |
| 141.909 u | 84 | 11.07 % | | | 0+ | 0 μ_n |

FIG. 14 – Données atomique du cérium.

Groupe : f

Th

Configuration électronique : $Rn\ 6d^2\ 7s^2$

Densité : $11.72\ g/cm^3$

Rayon de covalence : Valeur inconnue

Rayon ionique (Charge) : $100\ pm\ (+4)$

Rayon atomique : $179.8\ pm$

Masse : $232.038\ u$

Table des isotopes

| Masse | Neutrons | Pourcentage | Demi-vie | Énergie et mode de désintégration | Spin et parité | Moment magnétique |
|-----------|----------|-------------|-----------------------|-----------------------------------|----------------|-------------------|
| 227.028 u | 137 | | 18.718 jours | 6.145 MeV α | 3/2+ | |
| 228.029 u | 138 | | 1.9131 années | 5.52 MeV α | 0+ | |
| 229.032 u | 139 | | 7340 années | 5.17 MeV α | 5/2+ | +0.46 μ_n |
| 230.033 u | 140 | | 75380 années | 4.77 MeV α | 0+ | |
| 231.036 u | 141 | | 1.06333 jours | 0.389 MeV β^- | 5/2+ | |
| 232.038 u | 142 | 100 % | 14 milliards d'années | 4.081 MeV α | 0+ | 0 μ_n |
| 234.037 u | 144 | | 22.3 minutes | 0.27 MeV β^- | 0+ | |

FIG. 15 – Données atomique du cérium.

Bibliographie

- [1] ADF2006.01, Theoretical Chemistry, Vrije University, Amsterdam, The Netherlands ;
<http://www.scm.com>.
- [2] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, Mécanique quantique, Hermann (1977).
- [3] D. Blokhintsev, Principes de mécanique quantique, Éditions MIR Moscou (1981).
- [4] F. Jensen ; Introduction to Computational Chemistry ; JOHN WILEY & SONS (1999).
- [5] R. Dronskowski ; Computational Chemistry of solid state materials ; WILEY-VCH(2005).
- [6] H. Valencia ; thèse de Doctora en Chimie ; université de Poitier France (2006).
- [7] N. Bouchakri ; Memoir de Magister en Chimie ; Université Mentouri Constantine (2007).
- [8] P. Maldivi et al ; C.R. Chimie X (2007).
- [9] L. Belkhiri ; Thèse de Doctora en Chimie ; Université Mentouri Constantine(2005).
- [10] N. Kaltsoyannis, P. Scott ; the f elements ; Oxford science publication N°76(1999).
- [11] L. Belkhiri ; Thèse de Magister en Chimie ; Université Mentouri Constantine (1994).
- [12] T. Mehdoui et al ; Dalton Trans ; 579-590 ; (2004).
- [13] P. Von Raguè Schleyer and K. Najafian ; Inorg Chem ; 37 ; 3454-3470 ; (1998).
- [14] Clefs du cea, Déchets radioactifs des solutions en progrès continue ; N°53 ; (2005).
- [15] P. Maldivi et al ; C. R. Chimie X (2007).
- [16] M. Ephritikhine ; Dalton Trans ; 2501-2516 ; (2006).
- [17] R.D. Shannon ; Acta Cryst. A ; 32 ; 751 ; (1976).
- [18] D.Guillaumont ; Journal of Molecular Structure : THEOCHEM ; 771 ; 105-110,(2006).
- [19] J. L. Sessler et al ; Inorganica Chimica Acta ; 341 ; 54-70 ; (2002).

-
- [20] Ann R. Schake et al; *Organometallics*; 12; 1497-1498; (1993).
- [21] F.T. Edelmann; *Coordination Chemistry Reviews*; 250; 2511-2564; (2006).
- [22] F.R. Fronczek et al. *Journal of the American Chemical Society*; 99 :6; (1977).
- [23] J. Pelsek et al; *Polyhedron*; 21; 975-986; (2002).
- [24] D. Rabinovich et al; *Inorganic Chemistry*; 36; 4216-4217; (1997).
- [25] D. Rabinovich et al; *Inorganic Chemistry*; 35; 1425-1426; (1996).
- [26] L. Landau et E. Lifchitz; *Théorie quantique relativiste*; Mir (1972).
- [27] N. Hulin-Jung; *relativité ondes électromagnétiques*; Herman Paris (1972).
- [28] J. G. Snijders and P. Pyykkö; *Chem. Phys. Lett*; 75, 5-8 (1980).
- [29] P. Pyykkö; *Chem. Rev*; 88, 563-594 (1988).
- [30] P. Maldivi et al; *C.R. Chimie X* (2007).
- [31] M. Roger et al; *Organometallics*; 24, 4940-4952 (2005).

ABSTRACT:

The aim of this work is a theoretical study under relativistic DFT calculations of organometallic lanthanide and actinide compounds series. These complexes, cause of the similar ionic radius, their coordination sphere shown near structural properties. In the nuclear wastes management, their separation causes often serious problems at nuclear industry. In this way, we have been interested to investigate the electronic and/or encumbrance factors which can affect the Ln(III)/An(III) differentiation. We have used the relativistic DFT calculations of electronic and molecular structure of trivalent f-elements compounds. The results obtained here, have shown that the metal-ligand bonding in the lanthanide Ln(III) cases, are essentially ionic. While, in the actinide (III) species, a covalent character of their bonding permits to differentiate these f elements, especially when the ligand is a donor and acceptor pi. The tris(cyclopentadienyl) (RCp)₃ML (M = Ce⁺³ et U⁺³ ; L = azine ; R = TMS et tBu) cases, reveals a substitution effects R and the Lewis basis used in the complexation. This latter, is coordinate to the central metal, thanks to the stronger ligand-to-metal donation and metal-to-metal back-donation in the uranium molecules. These effects can be amplified by the substituent donation of R = TMS and tBu, which have a stronger back-bonding power. The study of the mixed Cp/COT compounds with CpMCOTL formula is very interesting. The Lewis basis L = terpyridine and bipyridine used here, are more efficient in the Ln(III)/An(III) differentiation. Indeed, these two ligands, exist with more complex form, in the experimental SANEX processing. Their ability to separate radioactive elements is known for many years ago. Our study, has highlight their selectivity towards uranium(III) since their metal-ligand interactions are more stronger than in the cerium compounds. Nevertheless, our calculations have shown a stronger covalent interaction with the terpyridine ligand than do the bipyridine one. Finally, we are interest to study an ionic family of sandwich complexes $[M(C_2B_9H_{11})_2]^{-1}$ (M=Co, U), and complexes of general formula $[M(C_2B_9H_{11})_2X_2]^{-2}$ of thorium and of uranium (X= F, Cl, Br and I). One it is also interested for the redox properties of the complex $[U(C_2B_9H_{11})_2Cl_2]^{-2}$.

RESUME :

Le travail présenté dans ce mémoire de magister, comprend une étude théorique relativiste de type DFT sur trois familles de complexes organométalliques de lanthanides et d'actinides. Ces composés, du fait des rayons ioniques des métaux très voisins, leur sphère de coordination présente des propriétés structurales similaires. Dans le cadre du traitement des déchets nucléaires, leur séparation pose effectivement des problèmes majeurs auxquels l'industrie nucléaire est souvent confrontée. C'est dans ce contexte, que nous nous sommes intéressés afin de comprendre les facteurs électroniques et/ou stériques pouvant avoir des effets sur la différenciation Ln(III)/An(III). Nous avons mis en oeuvre pour cela, des calculs DFT relativistes sur la structure électronique et moléculaire de complexes trivalents d'éléments f. Les résultats obtenus montrent que les liaisons métal-ligand dans le cas des lanthanides Ln(III), restent essentiellement ioniques. Alors que dans le cas de leurs analogues actinides An(III), un caractère covalent plus marqué des liaisons permet de les différencier notamment lorsqu'il s'agit de ligands donneurs et accepteurs pi.

Le cas des complexes tris(cyclopentadiényle) (RCp)₃ML (M = Ce⁺³ et U⁺³ ; L = azine ; R= TMS et ^tBu) révèle des effets de substituant R et de la base de Lewis L utilisée. Cette dernière est coordonnée au métal central grâce à des interactions de donation ligand-métal et de rétro-donation nettement plus importante chez les complexes d'uranium. Ces effets peuvent être amplifiés par la donation des substituant R = TMS et tBu et donc, un pouvoir de rétro-donation plus prononcé. L'étude des composés trivalent mixtes Cp/COT du Ce(III) et d'U(III) de formule CpMCOTL est tout à fait intéressante. Les bases de Lewis utilisées pour la différenciation Ce(III)/U(III) sont beaucoup plus réalistes car elles sont présentes, sous une forme plus complexe, dans les procédés de séparation SANEX. Il s'agit de la terpyridine et de la bipyridine, des ligands polyazotés et polydentates dotés de pouvoir extractif et sélectif plus fort que les bases précédentes. Les interactions métal-ligand sont comme attendues, plus ioniques pour les composés du cérium(III). Les résultats de nos calculs ont pu montrer toutefois, une plus forte interaction covalente avec la terpyridine. Finalement, nous nous sommes intéressés à l'étude d'une famille de complexes ionique sandwich $[M(C_2B_9H_{11})_2]^{-1}$ (M=Co, U), et de complexes de formule générale $[M(C_2B_9H_{11})_2X_2]^{-2}$ de thorium et d'uranium (X= F, Cl, Br et I). On c'est aussi intéressé pour les propriétés rédox du complexe $[U(C_2B_9H_{11})_2Cl_2]^{-2}$.