

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA ERCHERCHE SCIENTIFIQUE

N°

Série

THESE

Présentée devant :

L'UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du Diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Chimie Théorique

Par :
Meskaldji Samir

THEME

**Étude théorique des propriétés physicochimiques
de complexes d'éléments f**

Soutenue le : 28/11/2012, devant commission d'examen :

Président : Bouaoud Salah-Eddine, Professeur, Université Mentouri de Constantine

Examineurs :

Michel Ephritikhine, Directeur de Recherche, CEA Saclay (France)

Zouchoune Bachir, Professeur, Université d'Oum El Bouaghi

Boudjada Ali, Professeur, Université Mentouri de Constantine

Directeur de thèse : Belkhiri Lotfi, Professeur, Université Mentouri de Constantine

Co-directeur : Boucekkine Abdou, Professeur, Université de Rennes 1 (France)

Année 2012

DÉDICACE

À la mémoire de mon père ;

À ma très chère épouse ;

À ma fille Hiba Malek.

Je dédie ce modeste travail.

Remerciements

Le présent travail a été mené au sein de l'équipe de chimie théorique et modélisation de l'Unité de Recherche Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (URCHEMS), sous la codirection de Belkhiri Lotfi, professeur à l'université Mentouri de Constantine, et de Boucekkine Abdou, professeur et membre de l'équipe de chimie théorique inorganique (CTI) de l'UMR 6226-CNRS, université de Rennes (France).

Je voudrais en premier lieu, les remercier tout particulièrement pour avoir accepté de diriger mes travaux de recherches, pour leur patience et leurs esprits critiques et leurs orientations qui ont été d'une aide précieuse pour mon travail de recherche. Je me dois également de les remercier pour leurs efforts qui m'ont permis d'aboutir dans mon travail de thèse de doctorat

J'exprime également mes sincères remerciements à Mr. Salah-Eddine Bouaoud Professeur à l'université Mentouri de Constantine et Directeur de l'URCHEMS, pour tout l'aide qu'il a pu fournir à notre groupe pour la réalisation de nos calculs théoriques, et de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse de Doctorat.

Mes vifs remerciements s'adressent aussi au Docteur Michel Ephritikhine, Directeur de Recherche CNRS au CEA/Saclay de paris, pour sa collaboration scientifique et pour avoir bien voulu accepter de venir à Constantine juger ce travail. C'est un grand honneur que de pouvoir le compter parmi les membres de notre jury.

Je remercie également, M. Zouchoune Bachir Professeur à l'Université d'Oum El Bouaghi pour toute son aide et toute la discussion qu'on a pu avoir au sein du groupe de chimie théorique de l'URCHEMS et aussi d'avoir bien voulu faire partie du jury.

Je suis très reconnaissant à Boudjada Ali, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, de s'être intéressé à ce travail et qui a bien voulu accepter de le juger malgré ses multiples charges.

Je remercie également tous mes collègues du groupe de chimie théorique de l'URCHEMS, pour leurs encouragements et leur aide de près ou de loin.

Je ne saurais oublier, le personnel administratif du département de chimie, pour leur gentillesse et leur disponibilité.

Un grand merci à toute ma famille Meskaldji, ma femme, ma fille Hiba, ma mère, mes sœurs, mon frère, sa femme et sons fils Amjed, ainsi que Neda, Amir et Rachid pour leurs encouragements et patience.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE : Contexte de l'étude 1

CHAPITRE 1 : Chimie Quantique Relativiste

| | | |
|------|--|----|
| 1. | Introduction | 4 |
| 2. | A l'origine, l'équation de Dirac | 5 |
| 3. | Les principaux effets relativistes | 9 |
| 3.1. | Contraction radiale des orbitales s et p | 9 |
| 3.2. | Expansion radiale des orbitales d et f | 10 |
| 3.3. | Couplage spin-orbite | 11 |
| 3.4. | Terme de Darwin | 13 |
| 4. | La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) Relativiste | 14 |
| 5. | Les différentes classes des fonctionnelles GGA et hybrides | 17 |
| 5.1. | L'Approximation de la Densité Locale (LDA) | 17 |
| 5.2. | Fonctionnelles GGA dépendant du gradient de la densité $\nabla\rho(r)$ | 18 |
| 5.3. | Limites de la DFT : cas des systèmes à couches ouvertes et quasi-dégénérescence | 20 |
| 6. | L'approche de l'Hamiltonien à deux composantes ZORA (Zero-Order Regular Approximation) | 20 |
| | Références | 23 |

CHAPITRE 2 : Etude DFT de la différentiation Lanthanide(III)/Actinide(III). Cas des complexes homoléptiques tris(dithiolène) $[M(\text{ddd}t)_3]^{-q}$ ($q = 3, 2$; $M = \text{Nd}^{+3}$ et $\text{U}^{+3/+4}$)

| | | |
|------|---|----|
| 1. | Introduction | 25 |
| 2. | Description structurale des complexes étudiés | 26 |
| 3. | Comparatif avec des complexes dithiolène de métaux d | 27 |
| 4. | Optimisation des géométries moléculaires des complexes f-dithiolène | 28 |
| 4.1. | Analyse énergétique | 28 |
| 4.2. | Analyse structurale | 30 |
| 5. | Analyse de la structure électronique | 36 |
| 5.1. | Diagramme des orbitales moléculaires (OM) | 36 |
| 5.2. | Analyse des populations électroniques | 40 |
| 6. | Méthodologie et détails de calculs DFT | 43 |
| 7. | Conclusion | 45 |
| 8. | Références | 46 |

CHAPITRE 3 : Etude DFT relativiste du couplage magnétique dans les complexes bimétalliques bis(imido) d'uranium(V).

| | | |
|------|---|----|
| 1. | Introduction | 49 |
| 2. | Aspect théorique et détails computationnel | 51 |
| 3. | Résultats et discussion | 53 |
| 3.1. | Etude structurale | 53 |
| 3.2. | Calcul DFT de l'énergie des états haut spin et BS (broken symmetry) | 54 |
| 3.3. | Analyse de la densité de spin | 55 |
| 3.4. | Analyse orbitale de l'interaction d'échange magnétique | 57 |
| 4. | Conclusions | 59 |
| 5. | Références | 60 |

CHAPITRE 4 : Etude DFT relativiste de l'interaction d'échange magnétique de complexes ketimide bimétalliques d'uranium (IV).

| | | |
|--------|---|----|
| 1. | Introduction | 64 |
| 2. | Description du modèle et détails de la méthode computationnelle | 67 |
| 3. | Résultats et discussion | 69 |
| 3.1. | Description des géométries moléculaires | 69 |
| 3.2. | Evaluation DFT de la constante J du couplage d'échange | 71 |
| 3.3. | Calcul de la structure électronique | 74 |
| 3.3.a. | distribution de la densité de spin | 74 |
| 3.3.b. | Analyse orbitale | 77 |
| 4. | Conclusion | 79 |
| 5. | Références | 80 |

| | |
|-----------------------------------|-----------|
| CONCLUSION ET PERSPECTIVES | 84 |
|-----------------------------------|-----------|

Table des Figures

Chapitre 1

Figure 1: éclatement du niveau 2p avec couplage spin-orbite. **13**

Chapitre 2

Figure 1: Structure moléculaire RX des espèces monomérique $[\text{U}(\text{dddt})_3]^{2-}$ et polymérique $[\text{Na}_{1.5}\text{Nd}(\text{dddt})_3]^{-1.5}$. **26**

Figure 2: géométries optimisées des espèces $[\text{Nd}(\text{dddt})_3]^{-3}$ et $[\text{U}(\text{dddt})_3]^{-3,-2}$ **30**

Figure 3: géométries optimisées des espèces $[\text{Nd}(\text{dddt})_3]^{-3}$ et $[\text{U}(\text{dddt})_3]^{-3,-2}$ et paramètres structuraux DFT comparés aux données RX (entre crochets). **31**

Figure 4: Variation d'énergie totale de liaison (TBE) en fonction de l'angle de pliage du métallacycle Mdddt dans les complexes $[\text{M}(\text{dddt})_3]^{-3}$ (M = Nd, U). **34**

Figure 5: Spectres IR simulés en DFT des espèces tri-anioniques $[\text{M}(\text{dddt})_3]^{-3}$ (M = Nd, U). **35**

Figure 6: Diagramme des OM des complexes trivalent $[\text{M}(\text{dddt})_3]^{-3}$ du Nd(III) et d'U(III) et du dérivé U(IV) $[\text{U}(\text{dddt})_3]^{-2}$ **37**

Chapitre 3

Figure 1: couplage magnétique ferro- et antiferromagnétique. **51**

Figure 2: géométries optimisées (p) : *para* et (m) : *méta*-U₂imido. **53**

Figure 3: distributions de densité spin pour l'état HS (triplet) et BS du complexe isomère. **55**

Figure 4: Alternance des signes positif et négatif des densités atomiques de l'isomère *para*-U₂imido selon le tableau 3 (flèche ascendante indiquant une polarisation atomique positive de spin et flèche descendante pour une polarisation négative). **56**

Figure 5: Diagramme des OM calculées en méthode ZORA/B3LYP des états HS et BS de l'isomère *para*-U₂imido (Cs). **58**

Chapitre 4

Figure 1: le ligand dianionique π -bis(ketimide) **67**

Figure 2: paramètres structuraux significatifs. **70**

- Figure 3:** Distributions ZORA/B3LYP de densité de spin pour les états HS (quintet) et BS du complexe modèle U₂ketimide (couleur bleu: densité positive, rouge: densité négative). La surface isodensité correspond à une valeur de 0,0025 e bohr⁻³. **74**
- Figure 4:** numérotation des atomes du modèle U₂ketimide. **75**
- Figure 5:** Le diagramme des OM frontière B3LYP des états HS et BS du complexe modèle U₂ketimide en symétrie C_s(yz). **78**
-

Sommaire des Tableaux

Chapitre 2

- Tableau 1:** TBE (eV) et TBE_{so} (entre crochets) des complexes $[M(\text{dddt})_3]^{-q}$ et $[U(\text{dddt})_3(\text{py})]^{-q}$ (M = Nd, U). 29
- Tableau 2:** Distances (Å) et angles θ (deg) de liaison des complexes $[M(\text{dddt})_3(\text{py})]^{-3}$ et $[M(\text{dddt})_3]^{-q}$ (M = Nd³⁺, U^{+3/+4}; q = 3, 2) avec les données RX¹³ (entre crochets)^a. 32
- Tableau 3:** Effets de solvant sur les géométries moléculaires. Valeurs moyennes des distances (Å) et angle (°) calculées en phase isolée (gaz) et solvatée (Gas / THF / Pyridine). 36
- Tableau 4:** Composition en pourcentage %(d/f/M) des spin-orbitales α des complexes $M(\text{dddt})_3^{-q}$ (M = Nd³⁺, U³⁺ and U⁴⁺) 39
- Tableau 5:** Densités de spin MPA, charges nettes et populations de recouvrement atome-atome. 40
- Tableau 6:** Populations orbitale-orbitale et ordres de liaison atome-atome de Mayer. 42
- Tableau 7:** Effets du solvant sur les populations de recouvrement MPA 42

Chapitre 3

- Tableau 1:** distances (Å), angles (°) de liaisons optimisés des complexes *para*-U₂imido (Cs) et *mé*ta-U₂imido (C1) à l'état triplet HS et paramètres expérimentaux disponibles. 53
- Tableau 2:** Différences d'énergie $\Delta E_{(\text{BS-HS})}$ (eV et cm⁻¹) et valeurs de $\langle S^2 \rangle$ 54
- Tableau 3:** Polarisations des populations de spin atomique et charges nettes de Mulliken (entre parenthèses) pour les états HS et BS du complexe *para*-U₂imido. 57

Chapitre 4

- Tableau 1:** Valeurs moyennes calculées des distances (Å) et angles de liaisons (°) des complexes U₂ketimide (U/U) et ThUketimide (Th/U) optimisées au niveau ZORA/BP86/TZP et valeurs RX* 70
- Tableau 2:** Différences d'énergie ΔE (eV and cm⁻¹), valeurs $\langle S^2 \rangle$ et constant de couplage d'échange calculées J(cm⁻¹) pour les le modèle U₂ketimide (géométrie optimisée) et le complexe réel (structure RX). 73
- Tableau 3:** populations Mulliken de spin en méthode ZORA/B3LYP pour les états HS et BS du complexe modèle U₂ketimide (pour le complexe réel, les valeurs calculées sont données entre parenthèses). 76
- Tableau 4:** populations Mulliken de spin en méthode ZORA/B3LYP du complexe modèle ThUketimide. 77

INTRODUCTION GENERALE :
Contexte de l'étude

INTRODUCTION GENERALE

La chimie des éléments f, lanthanides et actinides, connaît ces dernières années, un essor remarquable tant au niveau expérimental que théorique. Des composés organométalliques d'éléments f, synthétisés récemment et possédant des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques intéressantes, ont ouvert des voies très prometteuses à des applications technologiques dans des domaines très divers. Parmi ces derniers, on peut citer la catalyse hétérogène et l'utilisation de ces composés comme précurseurs pour l'activation de liaisons fortes telles que C-H et C-C, ou comme produits luminescents ou phosphorescents, et dans l'imagerie médicale comme agents contrastants et dans l'électronique moléculaire pour le stockage de l'information.

Les complexes organométalliques ou de coordination des éléments f, présentent souvent des arrangements structuraux nouveaux, inexistant en chimie des métaux de transition (d), signifiant parfois la présence d'interactions spécifiques nouvelles entre métal et ligands. Ceci est probablement dû aux effets relativistes non négligeables pour des éléments lourds, à la taille des ions f et à la participation des orbitales 5f d'actinides en particulier, dans les liaisons métal-ligand.

Face aux contraintes expérimentales, toxicité radioactive et rareté fréquente, qui rendent les études expérimentales difficiles à effectuer, leurs études théoriques, qui sont actuellement en plein développement, sont essentielles notamment pour comprendre la nature des liaisons métal-ligand au sein de ces complexes, le rôle que peuvent jouer les orbitales de valence d et f sur leurs stabilités relatives mais aussi pour rationaliser leurs propriétés physicochimiques.

Ces études théoriques restent toutefois difficiles à réaliser vu la taille des systèmes étudiés, ces derniers comportant un nombre important d'électrons à traiter, les questions de corrélation électronique, et enfin la nécessité de la prise en compte des effets relativistes.

Dans le cadre de cette thèse de doctorat, le travail de recherche entamé depuis plusieurs années, a porté sur l'étude théorique quantique en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), d'une série de composés organométalliques de lanthanides (4f) et d'actinides (5f) fonctionnalisés, ayant des propriétés physicochimiques d'intérêt.

Parmi les questions traitées dans cette thèse, celle de la différenciation lanthanides(III)/actinides(III), qui constitue au niveau expérimental, un problème épineux auquel est confronté l'industrie nucléaire, au plan du stockage et du retraitement des déchets radioactifs. En effet, le problème de la complexation sélective des ions actinides(III) et lanthanides(III), est encore un brûlant sujet d'actualité. En raison de la chimie de coordination et des propriétés physicochimiques similaires des ions trivalents Ln(III) et An(III), leur séparation, délicate, nécessite des procédés industriels extrêmement coûteux. Une collaboration étroite entre l'expérimentation et la recherche fondamentale est certainement de nature à permettre de mettre au point des procédés efficaces, notamment pour la préservation de l'environnement.

Nous nous sommes également intéressés à l'étude du comportement magnétique de composés moléculaires polymétalliques d'uranium essentiellement, synthétisés récemment. De tels composés magnétiques, présentent deux ou trois centres métalliques d'uranium, liés par un ligand pontant aromatique et manifestant des interactions d'échange ferromagnétique ou antiferromagnétique. Ils constituent actuellement l'un des axes privilégiés de la recherche fondamentale et appliquée en vue de l'élaboration de systèmes d'aimants moléculaires connus sous leur acronyme SMMs (Single-Molecule Magnets) et des matériaux multi-fonctionnalisés qui peuvent présenter un intérêt technologique. Au niveau théorique, la question du magnétisme moléculaire fait encore débat, et de nombreuses théories ont été élaborées pour expliquer ce comportement dual Ferro-Antiferro.

Durant toutes nos recherches théoriques, nous nous sommes intéressés tout particulièrement au rôle crucial que peuvent jouer les orbitales f, dans les liaisons chimiques les interactions métal-ligand mises en jeu et les propriétés des complexes étudiés. Cette question reste un sujet à débat récurrent. Nous avons mis en œuvre pour cela, des calculs en DFT, les effets relativistes étant pris en compte au moyen de l'approximation ZORA (Zeroth Order Regular Approximation) ; la méthode DFT/ZORA s'est avérée cette dernière décennie, bien adaptée au traitement de tels systèmes f, pour rationaliser/expliciter leurs propriétés. Nous avons aussi, lorsque nécessaire, tenu compte de l'effet du solvant, moyennant le modèle COSMO (*COnductor-like Screening MOdel*).

Le manuscrit proposé, présente outre une introduction et une conclusion générales, quatre chapitres dont le premier intitulé « Chimie Quantique Relativiste », est consacré aux aspects théorique et méthodologique de la thèse. Les effets relativistes sont en effet essentiels

pour la modélisation et l'étude de tels systèmes.

L'essentiel des résultats obtenus dans le cadre de cette thèse, sont regroupés dans les trois chapitres 2, 3 et 4.

Le deuxième chapitre, porte sur l'étude de la différenciation Lanthanides(III)/Actinides(III) avec une application aux complexes dithiolène $M(\text{dddtd})_3$. Ces complexes organométalliques, synthétisés au CEA/Saclay de Paris, présentent, à l'état solide, une forte distorsion du métallacycle $M\text{dddtd}$ ($M = \text{Nd}, \text{U}$). Nous nous sommes proposés d'expliquer, au moyen de calculs DFT/ZORA, l'origine, covalente et/ou ionique de cette distorsion, qui pourrait être différente pour les deux systèmes à base de néodyme(III) ou d'uranium(III).

Le troisième chapitre intitulé « Étude DFT relativiste du couplage magnétique dans les complexes bimétalliques bis(imido) d'uranium(V) », aborde l'étude du caractère ferro ou antiferromagnétique de composés moléculaires diuranium(V) pontés par un ligand imido π -aromatique. Le complexe étudié est un exemple type présentant des propriétés magnéto-structurales intéressantes. En effet, le complexe U_2 bis(imido) de configuration $5f^1-5f^1$, présente deux isomères : le *para*- U_2 imido $[(\text{C}_5\text{H}_4)_3\text{U}]_2(\mu-1,4-\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ dont le comportement observé est antiferromagnétique, alors que son analogue *mé*ta- U_2 imido $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_3\text{U}]_2(\mu-1,3-\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4)$, est ferromagnétique. Nous mettrons en œuvre, pour la première fois, des calculs DFT/ZORA/B3LYP couplés à l'approche *Broken Symmetry* (BS), pour tenter d'expliquer le comportement magnétique des deux isomères.

Dans le quatrième et dernier chapitre enfin, nous avons étendu notre étude théorique à un autre ligand aromatique, kétimide (1,4-phenylènedikétimide), qui pourrait conduire à un comportement magnétique intéressant. Il s'agit du complexe diuranium(IV) binucléaire $\text{An}^{\text{IV}}/\text{An}^{\text{IV}}$ (Th, U) bis(kétimide) $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2(\text{Cl})\text{An}]_2(\mu-\{\text{N}=\text{CMe}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{MeC}=\text{N}\})$, synthétisé plus récemment. Dans ce système, de configuration électronique $5f^2-5f^2$, les deux centres $\text{U}(\text{IV})$ sont connectés par le ligand kétimide. La même méthode DFT/ZORA/B3LYP/BS sera utilisée pour expliquer le comportement antiferromagnétique, que l'expérience indique.

Les conclusions de ce travail et les perspectives qu'il ouvre seront ensuite données.

CHAPITRE 1 :
Chimie Quantique Relativiste

CHAPITRE I : Chimie Quantique Relativiste

1. Introduction

Dans les atomes lourds la vitesse des électrons internes est très élevée. La théorie de la relativité d'Einstein prédit une augmentation de la masse m de l'électron avec la vitesse selon

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

$$\beta = \frac{v}{c} \quad (2)$$

où v est la vitesse de l'électron, m_0 sa masse au repos et c la célérité de la lumière. Cette variation, parmi d'autres effets qui seront discutés ultérieurement, n'est pas prise en compte dans les calculs de chimie quantique non relativiste. A ce titre, une augmentation de 1% de la masse de l'électron m_0 au repos, correspond une vitesse de $4,21 \cdot 10^7 \text{ m.s}^{-1}$ et une augmentation de l'énergie de l'électron de 5,11 keV. A titre de comparaison, dans le cas de l'atome d'hydrogène, la vitesse de l'électron 1s est de $2,19 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ pour une énergie orbitale de 13,63 eV en valeur absolue. Il est intéressant de noter, que dans le cas de l'orbitale 1s de l'atome d'uranium ${}_{92}\text{U}$, cette vitesse croît rapidement avec le numéro atomique (Z) selon l'équation :

$$v = \frac{k^2 4\pi^2 e^4 Z^2}{h^2} \quad (3)$$

ce qui donne une énergie de 115,53 keV et une vitesse $v = 0,58c$.

Les résultats obtenus dans le cadre non relativiste sont en contradiction avec les données expérimentales relatives aux composés d'éléments lourds. A titre d'exemple, la couleur jaune de l'Or, l'état liquide du mercure, le raccourcissement des distances interatomiques dans Au-H comparé à Ag-H, l'angle de liaison dans UO_2 et l'augmentation de l'énergie de dissociation de W-W dans W_2H_6 ne peuvent être expliqués dans ce cadre [1,2].

Dans le cadre de la mécanique quantique et de la théorie de la relativité restreinte, Dirac a proposé en 1929 [3], une nouvelle théorie, qui prend en compte les effets relativistes pour les électrons dont la vitesse v est proche de celle c de la lumière.

Dans ce qui suit, nous rappelons très brièvement les principes de la théorie quantique relativiste et son formalisme simplifié, avec quelques résultats édifiants de cette théorie surprenante.

2. A l'origine, l'équation de Dirac

Pour un système physique constitué d'une particule libre, l'Hamiltonien décrivant le système s'écrit sous la forme :

$$H = T_c = \frac{p^2}{2m} \quad (4)$$

avec m la masse de la particule et p l'opérateur impulsion :

$$p = -i\hbar\nabla \quad (5)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = E\psi = i\hbar\frac{d\psi}{dt} \quad (6)$$

ψ étant la fonction d'onde du système.

Dans la relativité restreinte, l'énergie d'une particule libre est donnée par l'équation :

$$E^2 = m_0^2c^4 + p^2c^2 \quad (7)$$

selon l'équation (6), on obtient :

$$E\psi = i\hbar\frac{d\psi}{dt} \quad (8)$$

ce qui conduit à l'équation :

$$E^2\psi = \left(i\hbar\frac{d}{dt}\right)^2\psi \quad (9)$$

En simplifiant, on obtient l'équation de Klein-Gordon :

$$\left(\nabla^2 - \frac{m_0^2c^2}{\hbar^2}\right)\psi = \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} \quad (10)$$

qui contient la dérivée seconde de la fonction d'onde par rapport au temps.

Pour avoir une équation conduisant à une dérivée première, Dirac a proposé une écriture de E sous la forme :

$$E = c\vec{\alpha}\vec{p} + \beta mc^2 \quad (12)$$

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

$$X_{1,2,3,4} \equiv X_{x,y,z,ct}; \quad X_i Y^j \equiv \sum_i \sum_j X_i Y^j \quad (13)$$

En élevant l'équation (12) au carré et en mettant $\vec{\alpha}$ et \vec{p} sous la forme α_i, p_i , on aura donc :

$$E^2 = c^2 \alpha_i p^i \alpha_j p^j + (c \alpha_i p^i) \beta mc^2 + \beta mc^2 (c \alpha_i p^i) + b^2 m^2 c^4; \quad i, j = 1, 2, 3, 4 \quad (14)$$

Par identification on trouve :

$$\begin{aligned} \alpha_i^2 &= 1 & i &= 1, 4 \\ \alpha_i \alpha^j + \alpha_j \alpha^i &= 1 & i &\neq j \end{aligned} \quad (15)$$

Les nombres α_i sont anticommutatifs entre eux, mais commutent avec les p_i .

Ils sont représentés par des matrices carrées d'ordre quatre comme suit :

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix} \quad (16)$$

ou les σ_i sont les matrices de Pauli :

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (17)$$

et

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (18)$$

En posant :

$$\gamma^i = \beta \alpha_i \quad (19)$$

on obtient donc l'équation de Dirac :

$$\left(\gamma^i \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2} \right) \psi(\vec{r}, t) = 0 \quad (20)$$

Considérons maintenant l'électron en présence d'un champ potentiel extérieur noté U , l'équation de Dirac s'écrit alors :

$$\left[c \alpha \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) + \beta m_0 c^2 + eU \right] \Psi = i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (21)$$

Dans cette expression \vec{A} représente le potentiel vecteur du champ magnétique \vec{H} défini par

$$\vec{H} = \text{rot} \vec{A} \quad (22)$$

et U le potentiel scalaire du champ électrique.

L'énergie relativiste de la particule contient aussi son énergie au repos ($m_0 c^2$), mais les conditions aux limites imposent l'élimination de cette entité. Pour cette raison, une fonction d'ondes Ψ est utilisée définie par :

$$\Psi = \psi e^{-\frac{i m_0 c^2 t}{\hbar}} \quad (23)$$

ce qui donne :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\partial \psi e^{-\frac{i m_0 c^2 t}{\hbar}}}{\partial t} \quad (24)$$

après simplification, on obtient :

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = e^{-\frac{i m_0 c^2 t}{\hbar}} \left(i \hbar \frac{\partial}{\partial t} + m_0 c^2 \right) \psi \quad (25)$$

Mettant ψ sous la forme :

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \quad (26)$$

et en le remplaçant dans l'équation (21), nous obtenons le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - eU \right) \psi_1 = c \vec{\sigma} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \psi_2 \\ \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - eU + 2m_0 c^2 \right) \psi_2 = c \vec{\sigma} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \psi_1 \end{cases} \quad (27)$$

après simplification [1, 2], nous obtenons l'équation de Pauli suivante :

$$i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} = \left(\frac{1}{2m_0} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + eU - \frac{e\hbar}{2m_0 c} \vec{\sigma} \text{rot} \vec{A} \right) \psi_1 \quad (28)$$

$$\mu = \frac{e\hbar}{2m_0 c} \sigma = \frac{e\hbar}{2m_0 c} s \quad (29)$$

Le terme $\left(-\frac{e\hbar}{2m_0 c} \vec{\sigma} \text{rot} \vec{A} \right)$, a la forme de l'énergie potentielle d'un dipôle magnétique dans un

champ extérieur [3]. L'électron se comporte comme une particule possédant un moment magnétique, s étant le spin de l'électron.

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

$$h_D = c\alpha p + \beta mc^2 + eU \quad (30)$$

Posant h_D l'Hamiltonien monoélectronique de Dirac :

La résolution du système d'équations [27], nous amène à l'Hamiltonien de Dirac final :

$$h_D = \frac{p^2}{2m} + eU - \frac{p^4}{8m^3 c^2} - \frac{e\hbar}{4m^2 c^2} \vec{\sigma} (\vec{E} \wedge \vec{p}) - \frac{e\hbar}{8m^2 c^2} \text{div} \vec{E} \quad (31)$$

$$\text{où } \vec{E} = \frac{Ze}{r^3} \vec{r}. \quad (32)$$

On retrouve dans l'équation de Dirac (Eq. 31), l'Hamiltonien non relativiste $\frac{p^2}{2m} + eU$ en plus des termes suivant [2] :

$$1. \text{ Terme de masse-vitesse : } h_{mv} = -\frac{p^4}{8m^3c^2}. \quad (33)$$

$$2. \text{ Terme de couplage spin-orbitale : } h_{so} = -\frac{e\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma}(\vec{E} \wedge \vec{p}). \quad (34)$$

$$3. \text{ Terme de Darwin : } h_{Darwin} = -\frac{e\hbar}{8m^2c^2} \text{div}\vec{E}. \quad (35)$$

Pour un système poly-électronique, l'Hamiltonien s'écrit :

$$H_D = \sum_i h_D^i + \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (36)$$

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

3. Les principaux effets relativistes

La résolution de l'équation de Dirac pour un système atomique, montre que les effets relativistes se manifestent essentiellement par des contractions radiales des orbitales s et p comme effet direct, et expansion radiale des orbitales d et f comme effet indirect. Viennent s'ajouter à cela, le couplage spin-orbite et le terme de Darwin.

3.1. Contraction radiale des orbitales s et p :

Les contractions radiales concernent essentiellement les électrons du cœur en l'occurrence les niveaux s et p qui se stabilisent énergétiquement. En effet, la vitesse d'un électron au voisinage du noyau est donnée par l'équation (3) : $v = \frac{K^2 4\pi^2 e^4 Z^2}{\hbar^2}$

la masse m de l'électron étant déduite de l'éq. (1).

L'équation (37) montre que le rayon de Bohr est inversement proportionnel à la masse de l'électron. Donc, toute augmentation de vitesse entraîne une augmentation de la masse ce qui implique une contraction du rayon et donc "réduction de la distance électron-noyau".

$$a_0 = (4\pi\epsilon_0) \frac{\hbar^2}{me^2} \quad (37)$$

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

$$E = \sqrt{p^2c^2 + m_0c^2} \quad (38)$$

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

$$E = m_0c^2 + \frac{p^2}{2m_0} - \frac{p^4}{8m_0^3c^2} + \dots \quad (39)$$

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

Pour les molécules, d'après Ziegler et al [1] et Pyykkö et Snijders [4, 5], la diminution des longueurs de liaison dans les édifices moléculaires, n'est pas due forcément à celle de l'OA en question mais plutôt à la relaxation de l'énergie cinétique des électrons mise en jeu par ces orbitales. En effet, les électrons deviennent plus lourds à proximité du noyau, leur énergie cinétique augmente par conséquent, les noyaux peuvent se rapprocher.

Au niveau des OA, cette contraction se traduit par des énergies orbitales 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 5^{ème} et la 6^{ème} période du tableau périodique. A titre d'exemple, le Ta a une configuration $5d^36s^2$ alors que Nb adopte la configuration $4d^45s^1$. Même constat pour le Pd ($4d^{10}$) comparé au Pt ($5d^96s^1$).

3.2. Expansion radiale des orbitales d et f

Les électrons d et f ayant des moments angulaires plus élevés $l=2$ et $l=3$ respectivement, sont éloignés 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 DFT relativiste tout électron effectué pour l'atome de l'uranium. Il illustre la différence d'énergie entre les orbitales du cœur et ceux de valence.

| orbitale | occupation | E (eV) |
|----------|------------|--------------|
| 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 |

Les interactions relativistes des OA internes, seraient en effet à l'origine de la grande valence de l'Au(III) et celle des actinides. Ce phénomène, fut constaté pour la première fois par Mayers et Boyd et al. [1].

3.3. Couplage spin-orbite

Le couplage spin-orbite traduit l'interaction du moment magnétique intrinsèque de l'électron:

$$M_s = \frac{q_s}{m_s} \quad (40)$$

avec l'induction magnétique :

$$\vec{B} = -\frac{1}{c^2} \vec{v} \wedge \vec{E} \quad (41)$$

créée par le mouvement de l'électron 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 l'induction magnétique \vec{B} et l'énergie d'interaction correspondante est $h_{so} = -M_s B$. (42)

$$h_{so} = \frac{1}{2m^2c^2r} \frac{dU(r)}{dr} \vec{L}\vec{S} \quad (43)$$

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

$$h_{so} = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \left(\frac{1}{r}\right)^3 \vec{L}\vec{S} \quad (44)$$

on pose :

$$A = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \quad (45)$$

on sait aussi que :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (46)$$

ceci implique :

$$\vec{J}^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2 \quad (47)$$

ce qui nous donne :

$$\vec{L}\vec{S} = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2) \quad (48)$$

par conséquent :

$$h_{so} = \frac{1}{2} A \left(\frac{1}{r}\right)^3 (J^2 - L^2 - S^2) \quad (49)$$

Finalement, après simplification et en posant $s = 1/2$:

$$h_{so} = \frac{1}{2} \xi_{nl} \left(J(J+1) - L(L+1) - \frac{3}{4} \right) \quad (50)$$

$$\text{avec } \xi_{nl} = \alpha^2 \frac{RZ^4}{n^3 L \left(L + \frac{1}{2} \right) (L+1)} \quad (51)$$

$$\text{et : } \alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \quad (52)$$

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 une autre perturbation pour la lever [6, 7].

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.

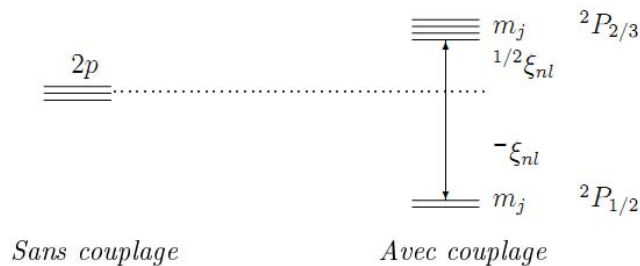


Figure 1: éclatement du niveau $2p$ avec couplage spin-orbite [7]

Par convention, la notation suivante est adoptée pour un état spectroscopique : $^{2s+1}X_j$

avec : $j = l \pm s$ et $s = 1/2$.

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 une multiplicité égale à $2j+1$.

3.4. Terme de Darwin

Le terme de Darwin tient compte du caractère non local de l'interaction de l'électron avec le potentiel électrostatique du cœur. L'électron n'est plus considéré comme un point matériel,

mais comme une distribution de charge diffuse. De ce fait, il n'affecte que les électrons du type s pour lesquels $|\Psi_{ns}(0)| \neq 0$.

4. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) Relativiste

Dans la théorie de Fonctionnelle de la Densité (DFT), proposée par Hohenberg et Kohn, l'énergie E peut être calculée à partir de la densité électronique totale $\rho(x, y, z)$ au lieu de la fonction d'onde comme postulée dans la théorie *ab initio* d'Hartree-Fock (HF).

En DFT, le nombre de variables à considérer se réduit à 4 seulement (x, y, z, spin), alors qu'en théorie HF, la fonction d'onde est à $4N$ variable (les coordonnées des N électrons et leurs spins).

$$\rho(r) = N \int \dots \int |\Psi(X_1, X_2, \dots, X_N)|^2 dX_1 dX_2 \dots dX_N \quad ; \quad X_i \equiv r_i, S_i \quad (53)$$

La densité électronique (Eq. 53) est définie comme l'intégrale à travers toutes les coordonnées de spin et d'espace, sauf une de chacun des électrons :

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

Les propriétés de la densité électronique sont :

- $\rho(r)$ 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 :

$$\begin{cases} \lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0 \\ \int_{\text{esp}} \rho(r) dr = N \end{cases} \quad (54)$$

- $\rho(r)$ est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (diffraction X).
- sur chaque site atomique, le gradient de ρ présente une discontinuité :

$$\lim_{r_{i,a} \rightarrow 0} [\nabla_a + 2Z_a] \rho(r) = 0 \quad (55)$$

- l'asymptote exponentielle pour une grande distance par rapport à un noyau est :

$$\rho(r) \sim \exp[-2\sqrt{2I}|r|] \quad (56)$$

où I est l'énergie d'ionisation exacte.

Principes de la DFT :

La DFT est basée sur les principes suivants :

Soit l'équation suivante : $f(x)=y$, où x est une variable réelle, y un scalaire réel et f est une fonction qui associe à x le scalaire y . Une fonctionnelle F associe un scalaire x à toute fonction f : $F[f] = x$

par exemple : $x = \int_0^1 \sqrt{t} dt$ est une fonctionnelle de la fonction \sqrt{t}

Les théorèmes fondateurs de Hohenberg et Kohn [10] sont les suivants :

- Pour un système à l'état fondamental non dégénéré, tous ses observables peuvent être entièrement déterminés uniquement par la densité électronique totale $\rho(x,y,z)$ en tout point. L'énergie se retrouve ainsi une fonctionnelle de la densité : $E = F[\rho]$
- Cet état fondamental est tel que $\rho(x,y,z)$ densité électronique exacte, minimise l'énergie.

La décomposition de l'énergie en différentes fonctionnelles est la suivante :

$$E = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (57)$$

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 (V_{Ne}) s'exprime aisément ; la charge d'un volume élémentaire de coordonnée r_l étant $\rho(r_l)dv_l$, on a :

$$V_{Ne}[\rho] = \int \sum_{i,K} \frac{Z_K \rho(r_i) dv_i}{R_{iK}} \quad (58)$$

Les deux autres fonctionnelles : terme cinétique $T[\rho]$ et potentiel $V_{ee}[\rho]$ sont inconnues. Une partie de l'énergie électrons-électrons peut s'exprimer sous la forme de la répulsion de deux charges ρdv placées en deux points :

$$J[\rho] = \iint \sum_{\infty, i, K} \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \quad (59)$$

Mais ce terme, de répulsion électronique classique, 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 composé d'orbitales moléculaires mono-électroniques. Ces orbitales dites de Kohn-Sham ϕ_i ne sont pas identiques 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 :

$$T_0 = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \phi_i | \Delta | \phi_i \rangle \quad (60)$$

Cette énergie ne peut égaler l'énergie cinétique du système réel. Pour conclure, nous regroupons le reste des termes dans E_{xc} comme terme d'échange-corrélation. Ce qui nous donne l'expression suivante :

$$E = -\frac{1}{2} \sum_i h_{ii} + \sum_i \iint \sum_{\infty, i, j > i} \frac{Z_K |\phi_i(r_1)|^2}{R_{iK}} + \sum_{i, j > i} \iint_{\infty} |\phi_i(r_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_j(r_2)|^2 dv_1 dv_2 + E_{xc}[\rho(r)] \quad (61)$$

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

Le terme d'échange-corrélation dépend explicitement de r_1 et r_2 et son expression représente la principale difficulté de la méthode DFT. En plus, l'énergie à minimiser est exprimée en fonction d'orbitales KS, également inconnues, une méthode itérative (Self Consistent Field, SCF) pour résoudre les équations de Kohn-Sham est ainsi utilisée. Cette situation est similaire à celle de la méthode Hartree-Fock qui met en œuvre le processus SCF.

5. Les différentes classes des fonctionnelles GGA et hybrides

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. 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 aussi respectées. Le changement d'unité n'affecte pas la valeur de l'énergie.

Plusieurs types de fonctionnelle d'échange-corrélation ont été développés. On peut les grouper en trois familles principales : LDA, GGA et hybride. Pour cette dernière, la fonctionnelle la plus populaire est la fonctionnelle B3LYP.

5.1. L'approximation de la Densité Locale (LDA)

Cette fonctionnelle a été élaborée en partant de deux hypothèses qui sont :

- séparabilité échange/corrélation

$$E_{xc}(\rho) = \int \rho(\vec{r}_1) [\varepsilon_x(\rho(\vec{r}_1)) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r}_1))] d\vec{r} \quad (62)$$

ε_x et ε_c (avec les dimensions d'un potentiel) représentent l'énergie d'échange et de corrélation par particule.

- modèle du gaz uniforme d'électrons

Le gaz uniforme d'électrons est un système poly-électronique idéalisé de densité homogène et constante, plongé dans un milieu isotrope de charge positive assurant l'électro-neutralité.

ε_x et ε_c sont connus pour un tel système.

- L'échange ε_x

L'expression exacte de ε_x est :

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \rho(r)^{\frac{1}{2}} \quad (63)$$

- La corrélation ε_C

Une expression analytique de ε_C couramment utilisée, a été mise au point en 1980 par Vosko, Wilk et Nusair [9] à partir de simulations numériques du gaz uniforme d'électrons en méthode de Monte-Carlo quantique.

5.2. Fonctionnelles GGA dépendant du gradient de la densité $\nabla\rho(r)$

Le modèle du gaz uniforme d'électrons, utilisé dans la LDA, suppose une densité électronique uniforme ; ceci n'est pas le cas dans la plupart des systèmes atomiques ou moléculaires.

Une seconde génération de fonctionnelles introduit donc une information sur le gradient de la densité $\nabla\rho(r)$ sous la forme d'un développement en série de Taylor connu sous le nom de « *Gradient Expansion Approximation* » GEA :

$$E_{XC}^{GEA}(\rho) = \int \varepsilon_{XC}^{GEA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r}) + \int C_{XC}[\rho(\vec{r})]\frac{\nabla\rho(\vec{r})}{\rho^{4/3}} d\vec{r} \quad (64)$$

Cependant ε_{XC}^{GEA} ne satisfait plus à toutes les conditions aux limites qui assuraient à l'approximation LDA un certain sens physique.

On opte alors pour un nouveau de gradient appelé « *Generalized Gradient Approximation* » (GGA). La Fonctionnelle GGA est fortement paramétrée au moyen de $f(\rho, \nabla\rho)$ telle que :

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (65)$$

Ces nouvelles fonctionnelles GGA, que l'on force à respecter les principales conditions aux limites, sont testées empiriquement sur un éventail de propriétés calculées pour un ensemble défini de molécules.

L'introduction explicite et fortement paramétrée de termes en $\nabla\rho$ dans V_{XC} , améliore très sensiblement les performances de la méthode GGA. A titre d'exemple, la LDA surestime les énergies de liaison dans les molécules alors que la GGA corrige ce défaut.

L'énergie d'échange associée à une fonctionnelle GGA s'exprime sous la forme :

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \int F(s) \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (66)$$

avec

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

$s(r)$ est une quantité sans dimension appelée gradient de densité réduite. Deux classes de fonctions $F(s)$ sont couramment utilisées pour l'échange [10] :

a- Fonctions fittées sur l'énergie d'échange des gaz rares, connue avec exactitude.

Ex. celle de **Becke** (1988):

$$F^{B88} = \frac{\beta s^2}{1 + 6\beta s \cdot \sinh^{-1} s} ; \beta = 0.0042 \quad (67)$$

Cette fonctionnelle représente la correction de gradient à apporter à l'énergie d'échange LDA.

b- Développement en fonctions rationnelles des puissances de s :

Ex. **Perdew** (1986) :

$$F^{P86} = \left[1 + 1.296 \left(\frac{s}{p} \right)^2 + 14 \left(\frac{s}{p} \right)^4 + 0.2 \left(\frac{s}{p} \right)^6 \right]^{\frac{1}{15}} \quad \text{avec } p = (24\pi^2)^{\frac{1}{3}} \quad (68)$$

Cette fonctionnelle représente la correction de gradient à apporter à l'énergie de corrélation LDA.

La fonctionnelle GGA combinant les deux corrections précédentes, celles de Becke et de Perdew, constitue la fonctionnelle BP86 que nous avons largement utilisée dans notre travail. Il en existe d'autres, dont celle de Perdew-Wang (PW91) [10]. Les bonnes performances de ces deux fonctionnelles en chimie organométallique d'actinides sont bien établies.

Les fonctionnelles hybrides constituent une autre classe d'approximations ou de corrections à LDA; dans celles-ci, on introduit un certain pourcentage de l'échange « exact » calculable en théorie Hartree-Fock. D'autres fonctionnelles, plus spécialisées ont été proposées pour le

calcul de propriétés spécifiques, par exemple pour la spectroscopie et l'optique non-linéaire (ONL) en méthode TD-DFT.

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

Ces fonctionnelles GGA ou hybrides, ne sont jamais à l'abri d'un comportement pathologique dans le cas d'un composé ou d'une classe de composés. La description mono-déterminantale peut être en effet mise en défaut. L'approche de Kohn-Sham permet-elle de décrire tous les états électroniques, y compris les états exprimés par une combinaison de déterminants? Dans le cas où la solution de Kohn-Sham présente une HOMO dégénérée, la DFT bute sur la description précise de cet état à couche ouverte et le calcul itératif (SCF) diverge le plus souvent. Pour remédier à ce problème, on adopte au départ la méthode de l'occupation fractionnée sur différentes composantes de ce niveau quasi-dégénéré, ce qui équivaut à peu près, à un calcul HF multi-configurationnel.

Dans le cas de systèmes à couches complètes « closed-shell », où l'on définit deux états : $\varphi_1^2\varphi_2^0$ et $\varphi_1^0\varphi_2^2$, le critère pour la détermination d'un état fondamental correct est celui dicté par le théorème de Janak [8]. Celui-ci, stipule que « *la densité de l'état fondamental est associée à l'occupation des spin-orbitales par ordre d'énergie ϵ_n croissant* ». Donc, la configuration électronique $\varphi_1^2\varphi_2^0$ correspond à $\epsilon_1 < \epsilon_2$ et celle en $\varphi_1^0\varphi_2^2$ à $\epsilon_2 < \epsilon_1$. Il ne devrait pas y avoir de trou dans la séquence des orbitales occupées.

Le cas des croisements évités, qui permet de contrôler la séquence des orbitales KS, vérifie le théorème de Janak. Tous ces développements concernent exclusivement l'état fondamental autrement dit, l'état quantique de plus basse énergie associé à une répartition donnée des électrons entre les différentes représentations irréductibles.

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

Il existe plusieurs approches ou approximations de l'Hamiltonien relativiste de Dirac en méthodes de chimie quantique qu'elles soient de type *ab initio* (HF ou post-HF) ou DFT. Celle que nous avons utilisé, est l'Hamiltonien ZORA (Zero Order Regular Approximation) à deux composantes scalaires ; termes masse-vitesse et Darwin notés h_{mv} et h_D , respectivement.

Cette approximation qui est implémentée dans le code ADF, a été développée par Snijders, Ziegler et al. [18] et utilisée avec succès par de nombreux auteurs.

Cette méthode DFT/ZORA, est une description approximative des équations exactes à quatre composantes de Dirac-Kohn-Sham [15]. L'approche DFT quasi-relativiste (QR) ou scalaire, intègre aux équations non relativistes de Kohn-Sham, les trois principales corrections relativistes, à savoir les termes masse-vitesse, de Darwin. Le troisième terme relativiste principal, à savoir le couplage spin-orbite h_{so} , est pris en compte sous forme de perturbation.

Ces trois termes de corrections relativistes ont une signification physique [17] ; les termes h_{mv} et h_D , sont les corrections apportées aux opérateurs d'énergie cinétique et de potentiel non-relativistes respectivement, alors que le terme h_{so} , décrit le couplage spin-orbite. Ce dernier terme est souvent faible pour des électrons de valence. Lorsqu'il est négligé, on se place dans le cadre de l'approximation relativiste scalaire. C'est ce que nous avons considéré pour l'ensemble de nos calculs d'optimisation des géométries moléculaires. On peut également effectuer des calculs à géométrie fixe, en prenant en considération le couplage spin-orbite.

Le code ADF [19] utilise également l'approximation du cœur gelé « frozen-core-approximation » par analogie avec le pseudo-potentiel relativiste RCP (Relativistic Core Potentiel) ou RECP (Relativistic Effective Core potential), utilisés dans les méthodes DFT ou initialement dans les calculs *ab initio* basés sur la fonction d'onde. Dans toutes ces approximations, les électrons de cœur ne sont pas traités de manière explicite. Dans le code ADF, la densité électronique du cœur et son potentiel associé sont traités séparément en résolvant les équations relativistes à quatre composantes du sous-programme Dirac.

Les bases d'orbitales atomiques utilisées dans nos calculs pour décrire les électrons de valence, sont de type triple-zeta polarisées (TZP). Il s'agit d'orbitales de Slater (STO) auxquelles est ajoutée une fonction de polarisation pour tous les atomes.

L'approximation SR-ZORA (Scalar Relativistic - Zeroth Order Regular Approximation) a été introduite dans le code ADF par Baerends et Van Lenthe [19] pour éliminer des équations relativistes, les singularités à l'origine dues au potentiel coulombien. L'Hamiltonien effectif ZORA [20], ne prend en compte que les termes des effets relativistes scalaires, qui sont la variation de la masse avec la vitesse et le terme de Darwin :

$$H^{ZORA} = V + \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} = V + \vec{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \vec{p} + \frac{c^2}{(2c^2 - V)^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} V \cdot \vec{p}) \quad (69)$$

L'équation ZORA aux valeurs propres s'écrit alors :

$$H^{ZORA} \Phi^{ZORA} = \left(V + \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \right) \Phi^{ZORA} = E^{ZORA} \Phi^{ZORA} \quad (70)$$

7. Références

- [1] (a) Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Ros, P. *Chem. Phys.* (1973) **2**, 41. (b) Versluis, L.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* (1988) **88**, 322. (c) te Velde, G.; Baerends, E. J. *J. Comput. Phys.* (1992) **99**, 84. (d) van Lenthe, E.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* (1996) **105**, 6505. (e) van Lenthe, E.; Ehlers, A. E.; Baerends, E. J. *J. Chem Phys.* (1999) **110**, 8943.
- [2] W. Kutzelnigg, W. Klopper, *J. Chem. Phys.* (1991) **94**, 1985
- [3] (a) J.C. Slater, *Adv. Quantum Chem.*, (1972) **6**, 1. (b) J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol.4, McGraw-Hill, New York, 1974. (c) J. P. Dahl and J. Avery (eds.), *Local Density Approximations in Quantum Chemistry and Solid State Physics*, Plenum, New York, 1984. (d) R.M. Dreizler and J. da Providencia (Eds.), *Density Functional Methods in Physics*, Plenum, New York, 1985. (e) R. Erdahl and V.H. Smith, Jr. (Eds.), *Density Matrices and Density Functionals*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1987. (f) R.G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University, New York, 1989. (g) J. K. Labanowski and J.W. Andzelm (eds.), *Density Functional Methods in Chemistry*, Springer-Verlag, New York, 1991.
- [4] (a) E. Fermi, *Rend. Acad. Naz. Lincei*, (1927) **6**, 602. (b) L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* (1927) **23**, 542. (c) E. Wigner, *Phys. Rev.* (1934) **46**, 1002.
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. A* (1964) **136**, 864.
- [6] J. C. Slater, *Phys. Rev.* (1951) **81**, 385.
- [7] Kohn, W. ; Sham, L. *J. Phys. Rev. A* (1965) **140**, 1133
- [8] J. F. Janak, *Phys. Rev. B* (1978) **18**, 7165.
- [9] S. D. Vosko, S. D.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Chem.* (1990) **58**, 1200.
- [10] (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* (1986) **84**, 4524. (b) Becke, A. D. *Phys. Rev. A.* (1988) **38**, 3098. (c) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B.* (1986) **33**, 8882. (d) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B.* (1986) **33**, 7406. (e) J. P. Perdew. *Phys. Rev. B* (1986) **33**, 8822.
- [11] (a) K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* (1971) **55**, 1236. (b) K. Kitaura et K. Morokuma, *Int. J. Quant. Chem.* (1976) **10**, 325.
- [12] Pyykko, P. *Chem. Rev.* (1988) **88**, 563. (b) Pyykko, P. in S. Wilson Ed.; *The Effect of Relativity on Atoms, Molecules, and the Solid State*; Plenum: New York, 1991 ; p. 1.
- [13] (a) Pepper, M.; Bursten, B. E. *Chem. Rev.* (1991) **91**, 719. (b) Bursten, B. E.; Strittmatter, R. *J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* (1991) **30**, 1069.
- [14] Dolg, M.; Fulde, P. *Chem. Eur. J.* (1998) **4**, 200.
- [15] Engel, E.; Dreizler, R. M. *Topics Curr. Chem.* (1996) **181**, 1.
- [16] King, R. B. *Inorg. Chem.* (1992) **31**, 1978.
- [17] G. Schreckenbach, P. Jeffrey Hay, Richard L. Martin, *J. Comput. Chem.* (1999) **20**, 70-90.
- [10] Snijders, J. G.; Baerends, E. J., *Mol Phys* (1978) **36**, 1789. (b) Snijders, J. G.; Baerends, E. J.; Ros P., *Mol Phys* (1979) **38**, 1909. (c) Boerrigter, P. M. PhD thesis, Free University, Amsterdam, The Netherlands, 1987. (d) Ziegler, T.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J., *J. Chem. Phys.* (1981) **74**, 1271. (e) Ziegler, T.; Tschinke, V.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G.; Ravenek, W., *J. Phys. Chem.* (1989) **93**, 3050.

- [18] te Velde, G. ; Bickelhaupt, F. M.; van Gisbergen, S. A. J., Fonseca, Guerra C.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.*, (2001) 931. (b) Fonseca Guerra, C.; Snijders, J. G.; te Velde, G.; Baerends, E. J. *Theor. Chem. Acc.* (1998) 391. (e) ADF2010.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands; <http://www.scm.com>.
- [19] van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* (1993) 99, 4597. (b) van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* (1994) 101, 9783. (c) van Lenthe, E.; van Leeuwen, R.; Baerends, E. J. *Int J. Quantum Chem.* (1996) 57, 281. (d) van Lenthe, E.; Ehlers, A.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* (1999) 110, 8943.
- [20] Erik van Lenthe, thèse PhD ; the zora equation, Université Vrije d'Amsterdam, pays bas 1996.

CHAPITRE 2 :

Etude DFT de la différentiation

**Lanthanide(III)/Actinide(III). Cas des
complexes homoléptiques tris(dithiolène)**

$[M(\text{dddt})_3]^{-q}$ ($q = 3, 2$; $M = \text{Nd}^{+3}$ et $\text{U}^{+3/+4}$)

Chapitre II : Etude DFT de la différenciation Lanthanide(III)/Actinide(III). Cas des complexes homoléptiques tris(dithiolène) $[M(\text{dddt})_3]^{-q}$ ($q = 3, 2$; $M = \text{Nd}^{+3}$ et $\text{U}^{+3/+4}$)

1. Introduction:

La description de la structure électronique et moléculaire des composés d'éléments f est essentielle pour comprendre leurs propriétés physicochimiques et le développement de leurs applications dans divers domaines, de la biologie et la médecine à la technologie des sciences des matériaux[1]. Dans le domaine de l'industrie nucléaire, les mécanismes de la complexation sélective des ions actinides An(III) et lanthanides Ln(III) trivalents, suscite un intérêt de plus en plus croissant du fait de leur importance dans le recyclage du combustible nucléaire usé[2-6].

Bien que le degré de covalence dans des composés d'élément f demeure un sujet à débat récurrent, il est établi que la liaison métal–ligand dans les complexes Ln(III) est d'un caractère ionique plus fort que dans le cas de leur analogues An(III)[7-10]. On s'attend à ce que la covalence (le mélange des orbitales) dans les liaisons métal–ligand, joue un rôle clé dans la différenciation Ln(III)/An(III). De plus, la spectroscopie, la réactivité et la chimie structurale des composés d'actinides suggèrent que les électrons 5f sont beaucoup plus impliqués dans la liaison chimique qu'on ne le pensait[11].

Le ligand dithiolène ($\text{dddt} = 5,6$ dihydro-1,4-dithiio-2,3-dithiolate) a été employé dans la chimie de lanthanides et d'actinides ainsi qu'en chimie des métaux de transition pour stabiliser les centres métalliques insaturés électroniquement[12]. Ceci est possible, grâce à la combinaison de deux facteurs; la flexibilité du ligand et la disponibilité des paires d'électrons libres sur les atomes du soufre.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'étude théorique de complexes homoléptiques tris(dithiolène) $M(\text{dddt})_3$ de lanthanides et d'uranium synthétisés et caractérisés récemment par le groupe de Ephritikhine[13]. Nous nous intéresserons en particulier à la conformation particulière adoptée par ces complexes.

2. Description structurale des complexes étudiés:

Sur un plan expérimental, la structure RX des composés de lanthanides se présente pour l'espèce anionique $[\text{Nd}(\text{dddt})_3(\text{py})]^{3-}$ sous la forme de chaînes polymères mono-1D ou de couches bidimensionnelles 2D où des fragments $[\text{Nd}(\text{dddt})_3]$ ou $[\text{Ln}(\text{dddt})_3(\text{py})]$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}$) sont liés par des atomes de Na ou des couronnes de $\text{M}_2(18\text{-crown-6})$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$).

Les complexes homoléptiques dithiolène d'uranium ont été isolés dans leur état d'oxydation +4 tels que le dianion tris(dithiolène) mononucléaire $[\text{U}^{\text{IV}}(\text{dddt})_3]^{2-}$ et des chaînes infinies dans lesquelles l'unité tétrakis(dithiolène) $[\text{U}^{\text{IV}}(\text{dddt})_4]^{4-}$ est entourée par quatre atomes de Na, deux d'entre eux étant impliqués dans les fragments pontants $\text{Na}_2(\mu\text{-THF})_3$ [13a]. L'espèce $[\text{U}(\text{dddt})_3]^{3-}$ d'uranium(III) n'a pu être isolée[13b], en outre, il est intéressant de noter que l'entité moléculaire $[\text{Nd}(\text{dddt})_3]$ au sein du polymère anionique $[\text{Na}_{1.5}\text{Nd}(\text{dddt})_3]^{-1.5}$, montre une distorsion importante de l'angle de pliage (« folding angle ») d'environ 80° du métallacycle MS_2C_2 . Cette distorsion est également observée dans l'analogue mononucléaire d'uranium(IV) $[\text{U}(\text{dddt})_3]^{2-}$ comme illustré dans la figure 1.

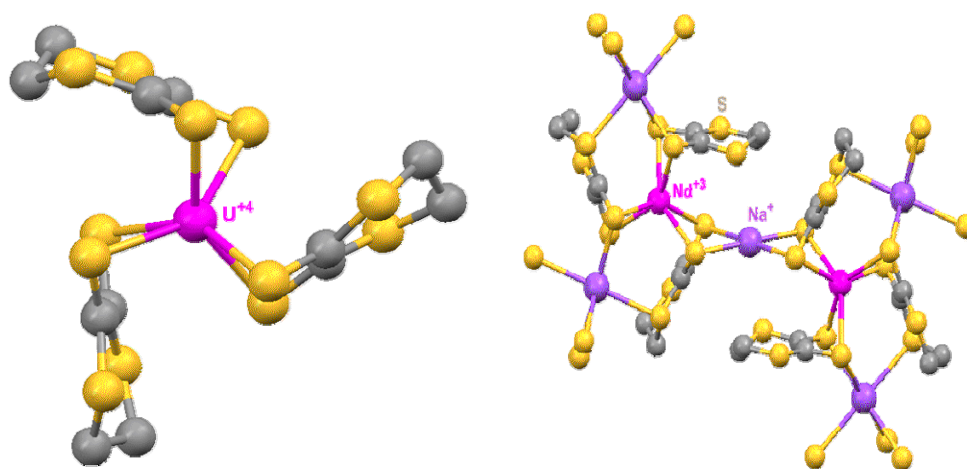


Figure 1 : Structure moléculaire RX des espèces monomérique $[\text{U}(\text{dddt})_3]^{2-}$ et polymérique $[\text{Na}_{1.5}\text{Nd}(\text{dddt})_3]^{-1.5}$.

Cette distorsion rapproche la double liaison $\text{C}=\text{C}$ du ligand dithiolène du centre métallique avec une distance $\text{M}\cdots(\text{C}=\text{C})$ comparable à celles de type organométallique $\text{U}-\text{C}(\text{Cp}^*)$ déjà observées dans les complexes U(IV) tris(pentaméthylcyclopentadiényle) (2.780–2.920 Å).¹⁴

Des distances $U \cdots (C=C)$ particulièrement courtes allant de 2.879(5) à 2.969(11) Å ont été mesurées dans les structures cristallines d'une série de complexes organométalliques neutres associés au ligand dithiolène tels que les composés mono(cyclooctatétraényle) dithiolène d'uranium(IV) de formule générale $[U(COT)(dithiolène)L_n]$ ($COT = \eta^8-C_8H_8$; L = base de Lewis)[15] ainsi que dans leurs analogues dérivés de bis(dithiolène)[10a] $[U(COT)(dddt)_2]^-$ où la présence d'une interaction agostique $U(V) \cdots (C=C)$ à trois centres a été confirmé par des calculs DFT[10b]. Une telle interaction est généralement attribuée à la taille importante des ions d'éléments 5f et à leur grande affinité envers la densité électronique importante des liaisons multiples insaturées[9c,d].

3. Comparatif avec des complexes dithiolène de métaux d :

Compte tenu de ces caractéristiques structurales, notre principal objectif est d'expliquer la forte distorsion de l'angle ($\approx 80^\circ$) du métallacycle M-dddt dans les complexes homoléptiques dithiolène d'uranium et des lanthanides.

A titre comparatif, dans le cas des complexes dithiolène des métaux de transition d, une valeur de l'angle de distorsion du métallacycle Mdddt plus faible ($< 50^\circ$), a été observée plusieurs fois, tels ceux de composés tris(dithiolène) du vanadium[16], du molybdène[17,18] et du Rhénium[19]. La distorsion du ligand dddt dans ces complexes, a été attribuée à des effets Jahn-Teller du second-ordre[20]. En effet, à partir d'une géométrie prismatique trigonale de haute symétrie D_{3h} , la distorsion des ligands dithiolène abaisse la symétrie vers C_{3h} où une orbitale occupée ou partiellement occupée du ligand, peut se recouvrir avec l'orbitale vacante dz^2 du métal. Selon la nature du métal et de son état d'oxydation, cet angle de pliage varie de 0 à 30° . De même, des complexes oxo-[21] ou Cp-bis(dithiolène) [22] de V, Cr, Mo, W et Cp-mono(dithiolène) d'une série de métaux[23] se caractérisent par des effets de forte distorsion[24] qui peuvent moduler le potentiel redox du métal central par la variation de la covalence des liaisons M-S et stabilisent donc la plupart des espèces oxydées à travers les mêmes effets Jahn-Teller du second ordre[25].

Dans ces complexes de métaux de transition, une implication possible d'une liaison $M \cdots (C=C)$ fut évoquée[26], mais dans la plupart des cas, toutefois, un faible pliage du métallacycle M-dddt conduit à des distances $M \cdots (C=C)$ trop longues pour permettre une telle interaction intramoléculaire (agostique).

Par ailleurs, dans le cas de complexes organométalliques mono- et bis(dithiolène) d'uranium, où une forte distorsion du métallacycle M-dddt est observée[10,15], une interaction $M\cdots(C=C)$ directe, a été identifiée sans ambiguïté. La question se pose alors de savoir si une aussi forte interaction $M\cdots(C=C)$, serait à l'origine de l'angle de pliage important de l'entité MS_2C_2 dans les fragments $M(ddd)_3$ du Nd(III) et de l'U(IV)? Aussi, une telle interaction $M\cdots(C=C)$ existe-t-elle dans le système hypothétique d'U(III) et serait-elle stable? Aurait-elle un rôle dans la différenciation lanthanide(III)/actinide(III)?

La méthode DFT/ZORA relativiste (voir méthodologie et détails des calculs en plus bas) s'est montrée parfaitement capable de décrire les propriétés de l'état fondamental des complexes d'éléments f, avec une précision satisfaisante[2,16]. Elle devrait alors permettre de répondre à toutes ces questions. Les effets de solvant, dans ce cas le tétrahydrofurane (THF) ou la pyridine, seront pris en compte au moyen du modèle COSMO (Conductor-like Screening Model).

4. Optimisation des géométries moléculaires des complexes f-dithiolène :

Les géométries moléculaires des complexes tris(dithiolène) $[M(ddd)_3]^{-q}$ ($q = 3, 2$; $M = Nd^{+3}, U^{+3/+4}$) et $[M(ddd)_3(py)]^{-3}$ ($M = Nd^{+3}, U^{+3}$) ont été optimisées au niveau DFT/ZORA/BP86/TZP (voir méthodologie et détails de calculs DFT en plus bas), en considérant leur état de plus haut spin. Les calculs ont été effectués en premier lieu, pour les espèces isolées (gaz), à partir des données RX, ensuite en solution (THF et Pyridine) au moyen du modèle COSMO de solvation.

4.1. Analyse énergétique:

Nous procéderons d'abord à l'analyse de la stabilité relative des espèces considérées sur la base de leurs énergies de liaisons TBE (Total Binding Energies), ensuite en incluant les corrections dues au couplage spin-orbite (TBE-so). Ces dernières seront introduites via un calcul single-point c.à.d. sans ré-optimisation de la géométrie. Dans le tableau 1, sont données les valeurs TBE et TBE-so des complexes $[M(ddd)_3]^{-q}$ and $[U(ddd)_3(py)]^{-q}$.

Tableau 1: TBE (eV) et TBE–so (entre crochets) des complexes $[M(\text{ddd}t)_3]^{-q}$ et $[\text{U}(\text{ddd}t)_3(\text{py})]^{-q}$ (M = Nd, U).

| Complex | $[\text{Nd}(\text{ddd}t)_3]^{-3}$ | $[\text{U}(\text{ddd}t)_3]^{-3}$ | $[\text{U}(\text{ddd}t)_3]^{-2}$ | $[\text{U}(\text{ddd}t)_3(\text{py})]^{-3}$ | $[\text{U}(\text{ddd}t)_3(\text{py})]^{-2}$ |
|----------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---|---|
| <i>Etat de Spin</i> | <i>quadruplet</i> | <i>quadruplet</i> | <i>triplet</i> | <i>quadruplet</i> | <i>triplet</i> |
| Molécule isolée | -200.555 [-201.938] | -201.812 [-204.026] | -205.246 [-207.036] | -272.563 [-274.979] | -276.063 [-278.422] |
| Molécule solvatée THF | -211.709 - | -213.313 [-215.625] | -211.921 [-213.715] | -283.856 [-286.384] | -281.853 [-284.244] |
| Molécule solvatée pyridine | -212.401 - | -214.040 [-216.332] | -212.286 [-214.083] | -284.603 [-287.146] | -282.763 [-285.062] |

Considérant le cas des complexes d'uranium $[\text{U}(\text{ddd}t)_3]^{-q}$, on peut voir que les corrections spin-orbite conduisent à une stabilisation non négligeable de l'énergie de 2.2–2.3 eV pour les espèces U(III) dans leur état quadruplet et 1.8 eV pour le cas U(IV) dans l'état triplet. Comme prévu, nous pouvons aussi noter que cette correction de l'énergie est à peu près la même dans la phase gazeuse et en solution, du fait que la nature atomique de cette correction ne dépend essentiellement que de l'état d'oxydation de l'atome d'uranium et non de son environnement moléculaire. De plus, la stabilisation plus importante de l'effet spin-orbite sur les espèces U(III) par rapport aux analogues U(IV), apparaissent déjà dans leur état ionique isolé. En effet, la prise en compte des corrections spin-orbite dans les calculs ZORA/BP86/TZP des énergies atomiques de U(III) et U(IV), conduisent à des stabilisations de 3.2 and 2.8 eV, respectivement.

Par ailleurs, dans le cas des espèces $[\text{Nd}(\text{ddd}t)_3]^{-3}$ en solution, nous n'avons pas pu obtenir une bonne convergence des calculs incluant les corrections spin-orbite. Cependant, il est attendu que la correction spin-orbite sur l'énergie de ce dernier, obtenue dans le cas de la molécule isolée (gaz), serait la même qu'en solution, à savoir de l'ordre de 1.4 eV.

Il est à noter que le complexe U(IV) est plus stable que son analogue U(III) en phase gazeuse, mais l'est moins en solution. Afin d'étudier la question de la stabilité du complexe U(III), nous avons entrepris des calculs des fréquences des modes normaux de vibration en phase gazeuse et en solution. Il apparaît que, aussi bien en phase gaz qu'en solution, l'espèce U(III) $[\text{U}(\text{ddd}t)_3]^{-3}$, montre des fréquences de vibration réelles indiquant que la structure optimisée correspond à un minimum sur la surface d'énergie potentielle. Les valeurs du tableau 1, montrent que l'espèce U(III) est plus stabilisée dans un solvant polaire par rapport au complexe U(IV). Cette stabilisation plus importante du complexe U(III) est essentiellement

due à la charge plus élevée portée par le complexe trianion (-3) relativement au dianion (-2).

En considérant un solvant plus polaire que THF ou pyridine, tel que le DMSO, la TBE du complexe U(III) atteint la valeur de -214.888 eV. L'analyse des modes de vibrations indique une forme stable dans ce solvant aussi. Cependant, les tentatives de synthétiser ce complexe dithiolène d'uranium(III), ont été sans succès. En effet, le traitement des complexes précurseurs $U_3(THF)_4$ ou $U(BH_4)_3(THF)_3$ par Na_2dddt , donne à chaque fois l'espèce dithiolène U(IV) tétravalente comme le seul produit identifié. Même en présence d'un réducteur, la réaction conduit à un produit inconnu. Il est probable que les complexes U(III), s'ils sont formés, subissent une réaction d'oxydation non contrôlée comme dans le cas des composés U(III) thiolate $U(SMes^*)_3$ ($Mes^* = 2,4,6\text{-}tBu_3C_6H_2$) [27].

4.2. Analyse structurale:

Sur la figure 2, nous montrons les géométries moléculaires optimisées des espèces monométalliques d'uranium (III) et (IV) $[U(dddt)_3]^{-3,-2}$, et celle du complexe Nd(III) $[Nd(dddt)_3]^{-3}$ accompagnées des paramètres structuraux calculés et comparés aux données RX.

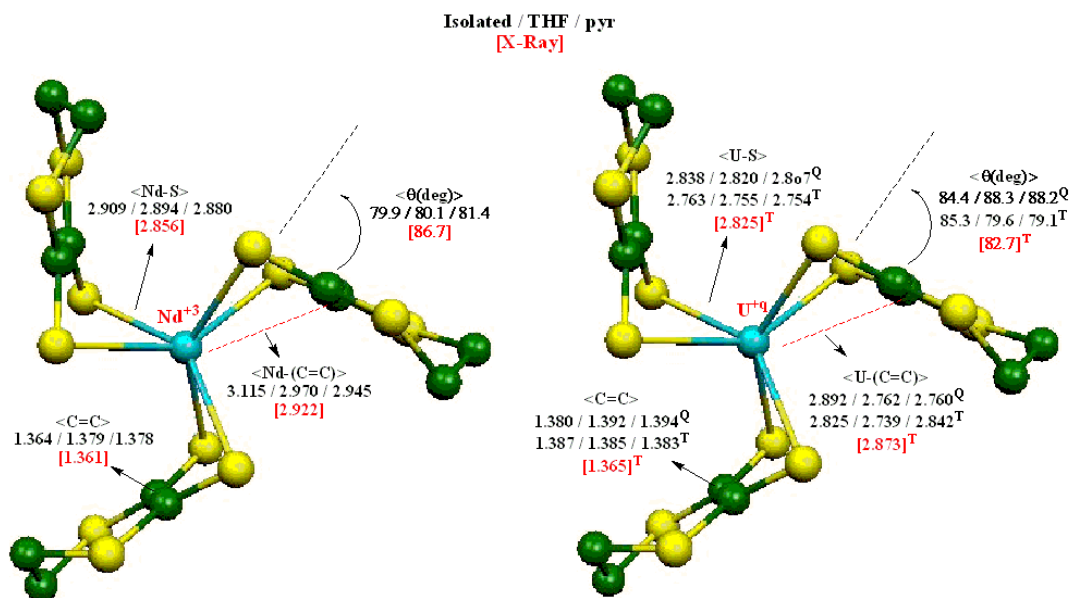


Figure 2: géométries optimisées des espèces $[Nd(dddt)_3]^{-3}$ et $[U(dddt)_3]^{-3,-2}$

Il est à rappeler que le seul complexe tris(dithiolène) d'uranium caractérisé cristallographiquement est l'ion mononucléaire d'U(IV) $[U(ddd\text{t})_3]^{-2}$. Celui de son analogue Nd(III) $[Nd(ddd\text{t})_3]^{-3}$ a été identifié sous forme de polymère $[Na_{1.5}Nd(ddd\text{t})_3]^{1.5-}$ (Figure 1).

Pour les espèces solvatées $[M(ddd\text{t})_3(\text{py})]^{-3}$ illustrées sur la figure 3, la structure du complexe Nd(III) a été la seule à être isolée et caractérisée par diffraction des rayons X [13a] contrairement à celle de son analogue d'U(III) qui n'a pu être synthétisé. Les géométries optimisées représentées sur la figure 3 ne montrent aucune distorsion du ligand dddt.

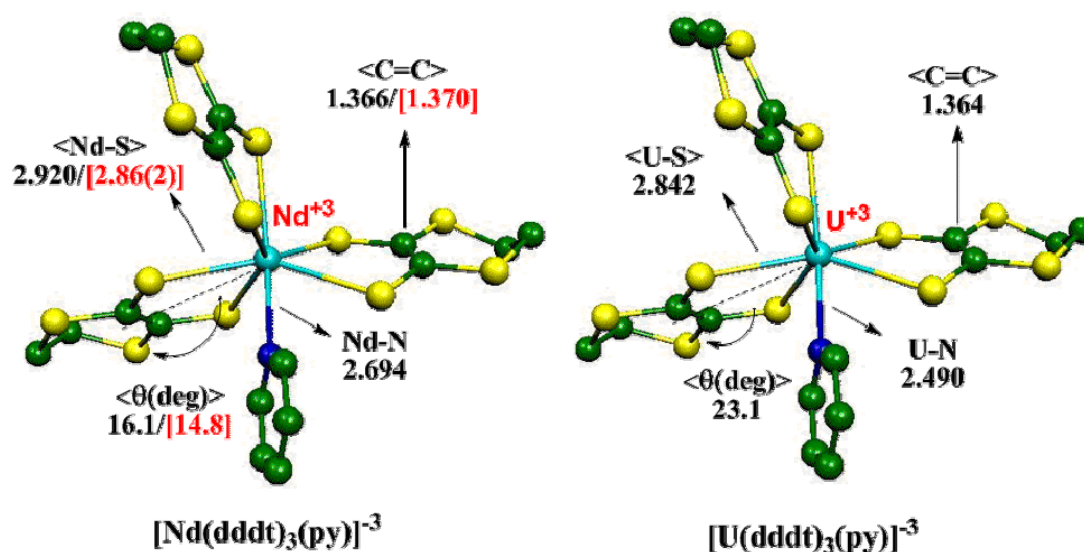


Figure 3 : géométries optimisées des espèces $[Nd(ddd\text{t})_3]^{-3}$ et $[U(ddd\text{t})_3]^{-3,-2}$ et paramètres structuraux DFT comparés aux données RX (entre crochets) [13a].

Nous reportons sur le tableau 2, les distances métal-ligand et angles de liaison et les données expérimentales correspondantes. Les distances M-S, S-C, $M\cdots(C=C)$ données sont la moyenne calculée pour les trois ligands dithiolène de chaque espèce. La distance $M\cdots(C=C)$ est mesurée entre le centre métallique et le milieu de la double liaison C=C. Les distances moyennes M-C, C=C et les angles de pliage θ du metallacycle MS_2C_2 sont aussi donnés en comparaison avec les données RX.

Tableau 2: Distances (Å) et angles θ (deg) de liaison des complexes $[M(\text{dddt})_3(\text{py})]^{-3}$ et $[M(\text{dddt})_3]^{-q}$ ($M = \text{Nd}^{+3}, \text{U}^{+3/+4}$; $q = 3, 2$) avec les données RX¹³ (entre crochets)^a.

| Spin state | $[M(\text{dddt})_3]^{-q}$ | | | $[M(\text{dddt})_3(\text{py})]^{-3}$ | |
|------------|---|-------------------------------|--|--|-------------------------------|
| | Nd^{3+} quadruplet | U^{3+} quadruplet | U^{4+} triplet | Nd^{3+} quadruplet | U^{3+} quadruplet |
| M-S | 2.895–2.926 <2.909> [2.829–2.882] ^a [<2.86(2)>] | 2.820–2.860 <2.838> | 2.727–2.779 <2.763> [2.717–2.760] [<2.737(14)>] | 2.874–2.936 <2.920> [2.817–2.872] [<2.86(2)>] | 2.818–2.853 <2.842> – |
| M...(C=C) | 3.091–3.148 <3.115> | 2.856–2.941 <2.892> | 2.766–2.862 <2.825> | – | – |
| M-C | <3.190> [<2.92(2)>] ^a | <2.870> – | <2.912> [<2.87(3)>] | – | – |
| S-C | 1.756–1.815 <1.779> [<1.766>] | 1.757–1.764 <1.760> – | 1.753–1.762 <1.756> [<1.768(2)>] | 1.751–1.760 <1.758> [<1.76(3)>] | 1.756–1.770 <1.760> – |
| C=C | <1.364> [<1.361>] ^a | <1.380> | <1.387> [<1.365(9)>] | <1.366> [<1.355(7)>] | <1.364> – |
| θ | <79.9> [<86.7>] ^a | <84.4> – | <85.3> [<82.7>] | <16.1> [<14.8>] | <23.1> – |

Les géométries optimisées des complexes Nd(III) et U(IV) $[\text{Nd}(\text{dddt})_3(\text{py})]^{-3}$ et $[\text{U}(\text{dddt})_3]^{-2}$ sont en bon accord avec les structures expérimentales issues des RX, avec des écarts théorie-expérience dans les distances et angles de liaison n'excédant pas 0.06 Å et 2°, respectivement. Les calculs reproduisent bien l'angle de torsion du métallacycle MS_2C_2 . Les écarts maximaux sont légèrement plus grands entre les distances et les angles calculés du monomère $[\text{Nd}(\text{dddt})_3]^{-3}$ et les valeurs mesurées dans la structure cristalline du polymère $[\text{Na}_{1.5}\text{Nd}(\text{dddt})_3]^{-1.5}$; en particulier, l'angle de torsion θ du ligand est plus grand de 7° dans le polymère, reflétant probablement la présence des effets stériques du cristal.

Dans le cas des espèces d'uranium, comme attendu, le raccourcissement des distances U-S et U-C passant de U^{+3} à U^{+4} est en accord avec la variation du rayon ionique[28].

Les complexes tri-anioniques $[\text{M}^{\text{III}}(\text{dddt})_3]^{-3}$ ($M = \text{Nd}$ et U) calculés montrent une structure moléculaire similaire (figure 2) mais présentent des différences géométriques significatives. La moyenne des distances M-S est 0.07 Å plus petite pour $M = \text{U(III)}$ que dans le cas de Nd(III) , alors que le rayon ionique de ce dernier est 0.04 Å plus petit que celui d' U(III) [17,28]. Cette différence reflète un caractère plus covalent des liaisons M-S dans les complexes d'actinides. La variation dans les angles de liaisons θ des espèces $[M(\text{dddt})_3]^{-q}$

montre que le pliage du ligand dddt augmente lorsqu'on passe du complexe Nd(III) à celui de l'U(III) (à savoir 79.9 vs 84.4°) et de l'U(III) à l'U(IV). Alternativement, les distances $M\cdots(C=C)$ calculées sont de 3.115 Å pour le complexe Nd(III) contre 2.892 et 2.825 Å en moyenne pour les espèces U(III) et U(IV) respectivement. Par contre, les distances $C=C$ calculées augmentent de 1.364 Å dans le complexe Nd(III) à 1.380 et 1.387 Å dans les analogues U(III) et U(IV), respectivement.

Cette tendance est en accord avec les données expérimentales des complexes Nd(III) et U(IV). Il apparaît que durant le processus d'oxydation des espèces d'uranium $[U(\text{dddt})_3]^{-q}$ ($q = 3, 2$), la liaison double $C=C$ double s'allonge en s'approchant du centre métallique par effet de pliage du ligand dddt. Ces caractéristiques structurales suggèrent fortement la présence d'une interaction attractive entre l'uranium et la double liaison en question. Cette question sera étudiée plus en détail ci-après.

Comme mentionné précédemment, les complexes $[M(\text{dddt})_3(\text{py})]^{-3}$ ne montrent pratiquement aucun pliage du métallacycle $M\text{-dddt}$; en effet, la présence de la pyridine empêche un tel pliage pour des raisons stérique et électronique.

En considérant à présent les distances de liaisons S-C données dans le tableau 2, on peut voir que ces valeurs, se comparent parfaitement bien avec celles obtenues par diffraction RX qui dépendent légèrement de la nature du métal ou de son état d'oxydation. De plus, la moyenne des distances expérimentales S-C est de 1.766 et 1.768 Å pour les espèces Nd(III) et U(III), respectivement et 1.76(3) Å pour $[\text{Nd}(\text{dddt})_3(\text{py})]^{-3}$ et sont similaires à la valeur 1.76(1) Å observée dans le complexe Mo(IV) $[\text{Mo}(\text{Cp})_2(\text{dddt})]$ [15c].

La question clé de notre étude, est donc de comprendre l'origine de l'angle du pliage du métallacycle $M\text{dddt}$. Ce groupe est plutôt flexible[18,19] mais la raison de son pliage dans les complexes $[M(\text{dddt})_3]^{-q}$ considérés ici est encore sujet à interprétation. Dans la figure 4, nous avons représenté la variation de l'énergie des complexes $[M(\text{dddt})_3]^{-3}$ ($M = \text{Nd}, \text{U}$) en fonction de l'angle de pliage θ . Ces courbes ont été obtenues étape par étape, en utilisant un calcul '*Linear Transit*' (LT). Les coordonnées atomiques ou les géométries moléculaires sont optimisées sans contraintes pour chaque valeur fixe de l'angle de pliage.

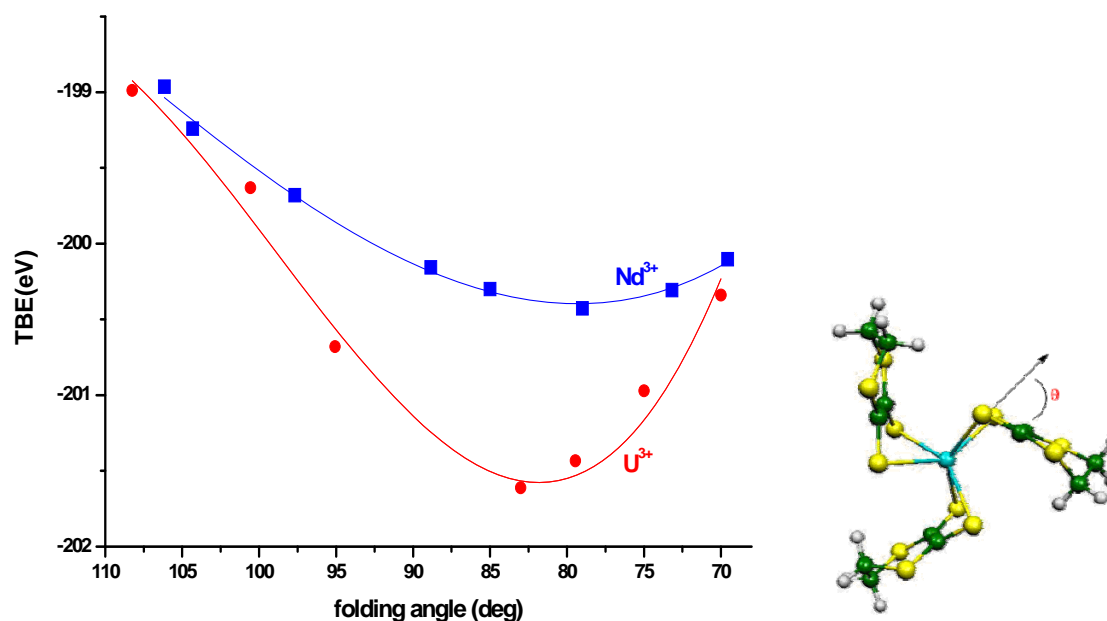


Figure 4: Variation d'énergie totale de liaison (TBE) en fonction de l'angle de pliage du métallacycle Mdddt dans les complexes $[M(\text{dddt})_3]^{-3}$ ($M = \text{Nd}, \text{U}$).

Comme on peut le voir sur la figure 4, la courbe du potentiel est bien plus profonde pour le complexe d'U(III). En effet, contrairement au complexe d'U(III), le métallacycle Mdddt de l'analogue Nd(III) est plus flexible, avec un domaine angulaire plus large autour de l'énergie minimale.

Il est à noter que l'analyse théorique DFT des modes de vibration (figure 5), montre que la structure d'équilibre de l'espèce Nd(III) est caractérisée par deux fréquences imaginaires $i12 \text{ cm}^{-1}$ and $i4 \text{ cm}^{-1}$ obtenues par calcul analytique. Le premier correspond à la réduction de l'angle de pliage θ . Rappelons-nous que les fréquences de vibration du complexe de l'U(III) sont toutes réelles. La discussion de différences notables entre les deux espèces sera détaillée dans le texte ci-après.

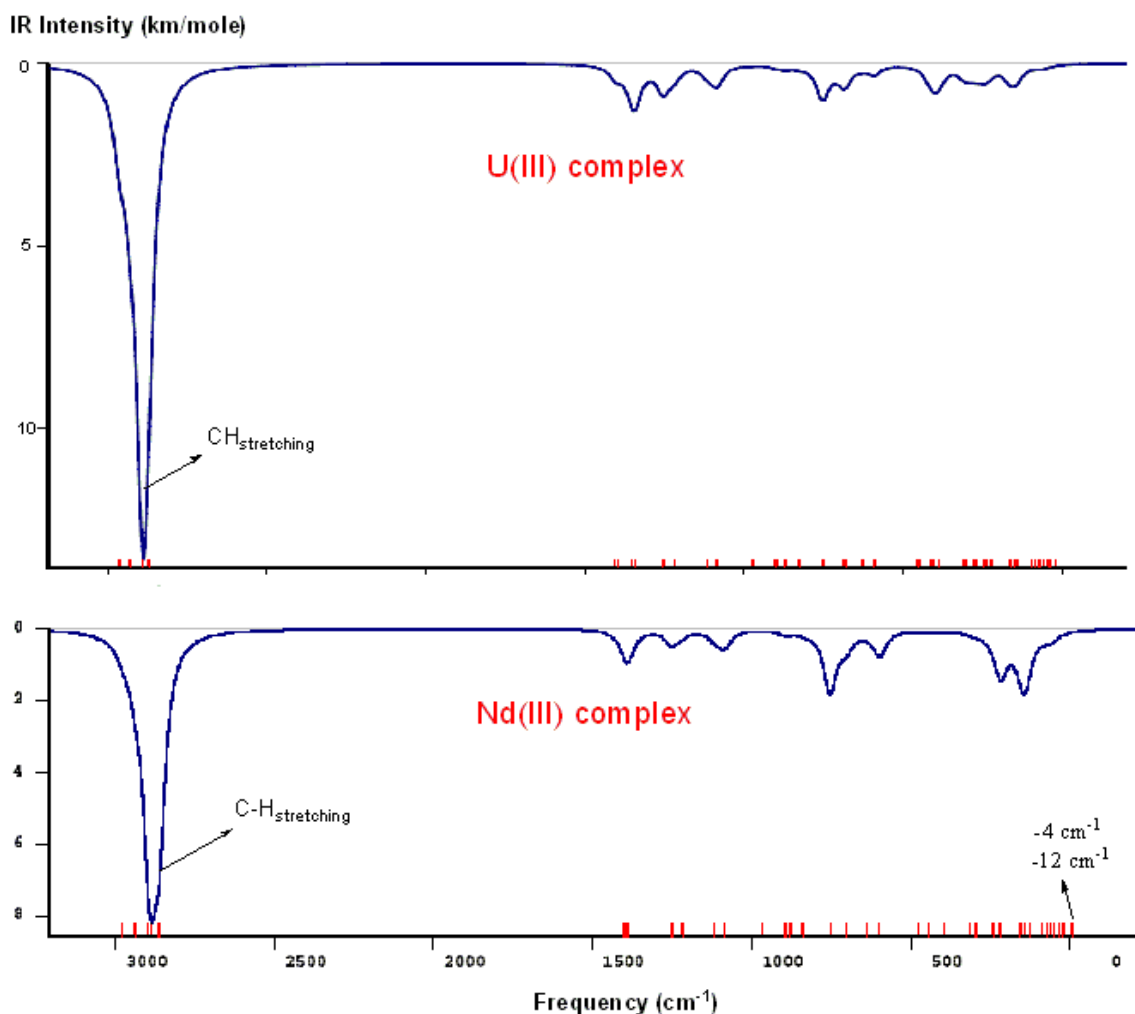


Figure 5: Spectres IR simulés en DFT des espèces tri-anioniques $[M(\text{dddt})_3]^{3-}$ ($M = \text{Nd}, \text{U}$).

Dans le tableau 3, sont reportés les paramètres géométriques calculés des complexes $[M(\text{dddt})_3]^{3-}$ ($M = \text{Nd}, \text{U}$) et $[\text{U}(\text{dddt})_3]^{2-}$ en phase isolée (gaz) et solvate (THF, pyridine). A partir de ces données, il apparaît que le solvant polaire provoque le raccourcissement des distances $M-S$ and $M \cdots (C=C)$ des complexes U(III) et Nd(III). Ce raccourcissement augmente avec la polarité du solvant. Parallèlement, l'angle de pliage du ligand dddt dans ces complexes augmente, en particulier dans le cas du complexe $[\text{U}(\text{dddt})_3]^{3-}$, et les longueurs des liaisons $C=C$ augmentent dans les deux espèces.

Table 3. Effets de solvant sur les géométries moléculaires. Valeurs moyennes des distances (Å) et angle (°) calculées en phase isolée (gaz) et solvatée (Gas / THF / Pyridine).

| | $[\text{Nd}(\text{dddt})_3]^{-3}$ Nd(III) | $[\text{U}(\text{dddt})_3]^{-3}$ U(III) | $[\text{U}(\text{dddt})_3]^{-2}$ U(IV) |
|---|--|--|---|
| $\langle \text{M-S} \rangle$ | 2.909 / 2.894 / 2.880 | 2.838 / 2.820 / 2.807 | 2.763 / 2.755 / 2.754 |
| $\langle \text{M}\cdots(\text{C}=\text{C}) \rangle$ | 3.115 / 2.970 / 2.945 | 2.892 / 2.762 / 2.760 | 2.825 / 2.839 / 2.842 |
| $\langle \text{M-C} \rangle$ | 3.190 / 3.040 / 3.031 | 2.870 / 2.830 / 2.827 | 2.912 / 2.920 / 2.931 |
| $\langle \text{C}=\text{C} \rangle$ | 1.364 / 1.378 / 1.379 | 1.380 / 1.392 / 1.394 | 1.387 / 1.385 / 1.383 |
| $\langle \theta \rangle$ | 79.9 / 80.1 / 81.4 | 84.4 / 88.3 / 88.2 | 85.3 / 79.6 / 79.1 |

Concernant la géométrie du complexe U(IV), contrairement aux espèces U(III) et Nd(III), on peut noter un allongement de la distance $\text{M}\cdots(\text{C}=\text{C})$ et une réduction de l'angle de pliage pour ce complexe en solution. En parallèle, la distance C=C décroît. Cependant, ces effets restent moins importants relativement aux espèces tri-anioniques.

Ces différences géométriques entre les complexes U(III) et U(IV), en accord avec la plus grande stabilisation de l'espèce U(III) dans un solvant polaire, met en lumière l'importance de l'interaction $\text{M}\cdots(\text{C}=\text{C})$ en question, qui sera confirmée par les calculs de structure électronique donnés ci-après.

5. Analyse de la structure électronique

5.1 Diagramme des orbitales moléculaires (OM):

Le diagramme comparatif des OM des complexes trivalents $[\text{M}(\text{dddt})_3]^{-3}$ du néodyme (gauche) et d'uranium (milieu) dans leur état de spin quadruplet et du complexe dérivé d'uranium(IV) $[\text{U}(\text{dddt})_3]^{-2}$ (droite) dans son état triplet est présenté sur la figure 6. Les pourcentages $\%(d/f/M)$ représentent respectivement les contributions des orbitales d et f du métal aux OM ainsi que le pourcentage métallique total. Pour les OM frontières mono-occupées (SOMO), le pourcentage (d/f/M/ligand) est également donné.

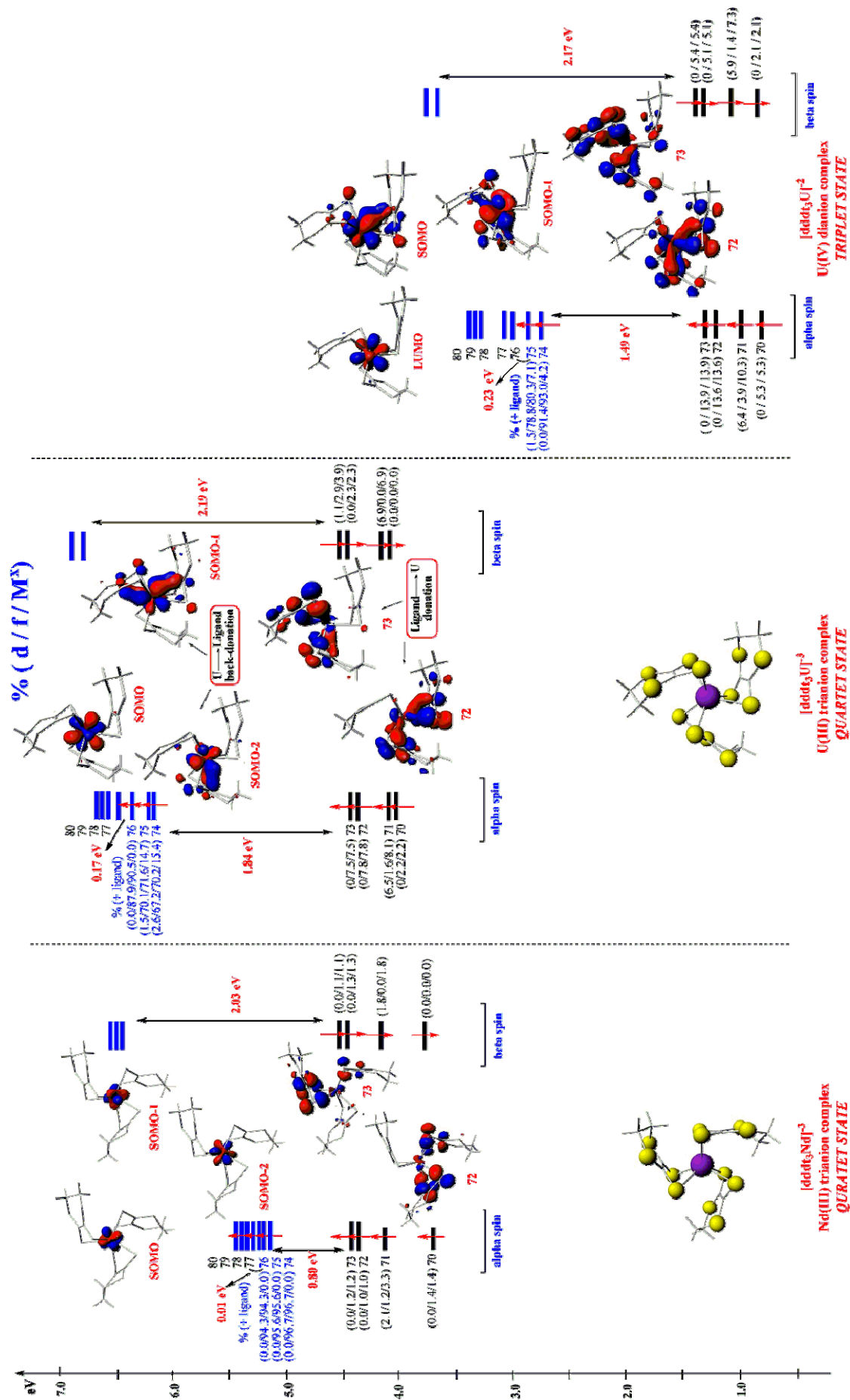


Figure 6 : Diagramme des OM des complexes trivalents [M(ddd_f)₃]³⁻ du Nd(III) et d'U(III) et du dérivé U(IV) [U(ddd_f)₃]²⁻

Ce diagramme montre deux séries importantes des OM frontières pour les systèmes Nd(III) et U(III). Les plus hautes OM occupées de spin α , à savoir, SOMO, SOMO-1 et SOMO-2 (OM# 76, 75 et 74) sont plutôt distinctes dans les deux complexes.

Dans le cas du complexe $[\text{Nd}(\text{dddt})_3]^{-3}$, ces OM sont à caractère métallique majoritaire, avec une forte contribution des orbitales 4f et aucun apport des ligands dithiolène comme indiqué par le pourcentage $\%(d/f/\text{Nd}/\text{ligand})$. Le block 4f est plus bas en énergie confirmant sa faible contribution dans les liaisons métal-ligand. Les OM immédiatement inférieures, sont légèrement différentes en énergie et leur composition orbitalaire montre que l'apport des orbitales 5d et 4f reste faible.

Au contraire, dans le système U(III), les plus hautes OM occupées, principalement la SOMO-1 et SOMO-2 (MO 75 et 74) sont délocalisées sur le métal et les ligands comme indiqué par le pourcentage $\%(d/f/\text{U}/\text{ligand})$. Le mélange U/ligand orbitalaire, à savoir, 71/14 et 70/15 % pour les OM 75 et 74 respectivement, révèle une rétro-donation métal-ligand significative. La forme de ces SOMO-1 et SOMO-2 indique la présence d'un transfert de charge entre l'atome central U(III) et la double liaison C=C de chaque ligand dithiolène.

Ce transfert de charge est assuré par une contribution significative des orbitales 5f d'uranium qui prennent part dans l'interaction $\text{U(III)} \cdots (\text{C}=\text{C})$ comme suggéré par l'analyse structurale. La donation ligand-métal présente dans le complexe U(III) est bien décrite par les OM 73 et 72 au dessous de la SOMO-2 comme l'indique la composition $\%(d/f/\text{U})$. La donation de la double liaison C=C envers l'ion uranium est particulièrement notable. Finalement, le complexe U(III) démontre un caractère covalent des liaisons plus important que son congénère Nd(III).

Considérant les dernières OM 73 et 72 de l'espèce U(IV), on peut voir que la donation ligand-métal, comme indiquée par la contribution métallique de ces OM, est plus élevée que dans le cas U(III). Ceci confirme la capacité du ligand dithiolène à stabiliser les états d'oxydation élevée ($>+3$) du métal central. Au contraire, le poids métallique orbitalaire dans les SOMO 74 et 75 est plus élevé pour le complexe U(III) que celui dans U(IV), indiquant une rétro-donation métal-ligand plus importante, essentiellement au niveau des OM π^* de la double liaison C=C de l'espèce tri-anionique. Cette différence entre les OM liantes des complexes U(III) et U(IV), peut être expliquée par l'énergie relative des orbitales du métal et des ligands. En effet, l'état d'oxydation plus élevé de l'espèce U(IV), abaisse l'énergie des OA du métal,

les rapprochant ainsi du niveau des orbitales moléculaires occupées des ligands. Ce qui se traduit par une plus grande donation ligand-métal. Par ailleurs, l'état d'oxydation plus faible de l'espèce U(III), rend les OA métalliques plus proches du niveau π^* C=C renforçant ainsi l'effet de la rétro-donation métal-ligand.

L'éclatement du block des orbitales 5f relativement à 4f fournit un autre indice indiquant leur participation dans les liaisons métal-ligand. En effet, pour les complexes U(III) et U(IV), l'écart SOMO-LUMO (figure 5) atteint 0.17 et 0.23 eV, respectivement. Pour l'analogue Nd(III), le même éclatement atteint la valeur de 0.01 eV seulement pour le block 4f; ceci indique que ces dernières ne sont pratiquement pas impliquées dans les liaisons métal-ligand. Cet éclatement n'est significatif que pour les complexes d'actinides; il indique une stabilisation de l'entité moléculaire due à la participation des orbitales 5f dans les liaisons.

Dans le tableau 4, est reportée l'analyse de la composition des OM en terme de pourcentage $\%(d/f/M)$ des niveaux SOMO et des ligands (à savoir les OM 76, 75 et 74) pour les espèces trivalentes $M(\text{dddt})_3^{3-}$ Nd(III) et U(III) isolée et solvatée (pyridine). Ces résultats mettent en évidence l'effet plus important du solvant pyridine sur l'espèce U(III) comparée à son analogue Nd(III). La rétro-donation liée à l'interaction $U(\text{III})\cdots(\text{C}=\text{C})$ est renforcée dans le solvant, la contribution des ligands se retrouve également augmentée. Nous notons aussi l'augmentation de l'apport des orbitales 5f au niveau de la SOMO-1 et SOMO-2.

Tableau 4: Composition en pourcentage $\%(d/f/M)$ des spin-orbitales α des complexes $M(\text{dddt})_3^{-q}$ ($M = \text{Nd}^{3+}$, U^{3+} and U^{4+})

| % (d/f/M) | Nd(III) | | U(III) | | U(IV) | |
|-----------|-----------------|-----------------|----------------------|----------------------|---------------------|-------------------|
| | isolé | solvaté* | isolé | Solvaté* | isolé | Solvaté* |
| SOMO 76 | (0/94.3/94.3/0) | (0/93.2/93.2/0) | (0/87.9/90.5/0) | (0/88.6/90.8/0) | - | - |
| 75 | (0/95.6/95.6/0) | (0/94.4/94.4/0) | (1.5/70.1/71.6/14.7) | (1.7/71.9/73.6/18.1) | (1.5/78.8/80.3/7.1) | (0/83.3/83.3/4.8) |
| 74 | (0/96.7/96.7/0) | (0/98.1/98.1/0) | (2.6/67.2/70.2/15.4) | (3/68.6/71.6/17.2) | (0/91.4/93.0/4.2) | (0/92/93.6/2.0) |
| 73 | (0/1.2/1.2) | (0/3.8/3.8) | (0/7.5/7.5) | (0/8.7/8.7) | (0/13.9/13.9) | (0/10.1/10.1) |
| 72 | (0/1.0/1.0) | (0/1.7/1.7) | (0/7.8/7.8) | (1.2/9.1/9.1) | (0/13.6/13.6) | (0/11.5/11.5) |

(*) solvant = pyridine

Dans les SOMOs #75 et 74 du complexe U(IV), la contribution des orbitales 5f est plus importante mais celle des ligands est plus faible. Le poids des orbitales métalliques dans les OM 73 et 72 décroît en présence du solvant. Ces deux faits sont en bon accord avec l'allongement des distances $U\cdots(\text{C}=\text{C})$ dans le complexe U(IV) solvaté. Ceci corrobore aussi,

comme précédemment mentionné, avec le fait que l'espèce U(III) est plus stabilisée par un solvant polaire. Cette stabilisation est partiellement due aux effets électroniques qui favorisent la donation ligand-métal et la rétro-donation métal-ligand liées à l'interaction U(III)⋯(C=C).

L'analyse de la population électronique qui sera développée ci-après, fournira d'autres arguments permettant de mieux comprendre la différence entre les complexes Nd(III) et U(III) et l'origine du pliage du métallacycle Mddd dans ces espèces.

5.2 Analyse des populations électroniques:

L'analyse de population de Mulliken (MPA) a été effectuée en premier lieu. En dépit de ses inconvénients connus, l'approche MPA demeure un outil utile pour comparer la variation des populations électroniques dans des séries homogènes de composés calculés au même niveau de théorie. Dans le tableau 5, on donne les charges nettes MPA q_M et q_S , les densités de spin ρ_M égale à la différence entre les populations électroniques totales α et β du métal, et les populations de recouvrement. Nous rappelons que pour tous les systèmes (*voir détails de calculs*), les complexes tri-anioniques f^3 sont considérés dans leur état de spin quadruplet (Q), à savoir de configurations Nd(III) $4f^3$ et U(III) $5f^3$. Le système di-anionique de U(IV) $5f^2$ est considéré dans son état triplet (T).

Tableau 5: Densités de spin MPA, charges nettes et populations de recouvrement atome-atome.

| Structure | M^{+q} | état de spin | MPA | | | population de recouvrement | | |
|---|----------------------------|--------------|----------|-------|-----------------------|----------------------------|---------|-------|
| | | | ρ_M | q_M | $\langle q_S \rangle$ | M-S | M⋯(C=C) | (C=C) |
| $[\text{Nd}(\text{ddd})_3]^{-3}$ | Nd^{+3} | Q | 3.30 | +1.11 | -0.33 | 0.147 | -0.028 | 0.525 |
| $[\text{U}^{+q}(\text{ddd})_3]^{-q}$ | $q = 3$ U^{+3} | Q | 2.70 | +0.60 | -0.29 | 0.166 | 0.013 | 0.355 |
| | $q = 2$ U^{+4} | T | 2.18 | +0.51 | -0.20 | 0.168 | 0.018 | 0.346 |
| $[\text{Nd}(\text{ddd})_3(\text{py})]^{-3}$ | Nd^{+3} | Q | 3.32 | +0.86 | -0.34 | | - | |
| $[\text{U}(\text{ddd})_3(\text{py})]^{-3}$ | U^{+3} | Q | 2.61 | +0.45 | -0.22 | | - | |

Dans l'ensemble des complexes, les charges métalliques nettes q_M sont, de manière significative, plus faible que les états d'oxydation formels, bien que l'analyse MPA surestime ce fait. Cette tendance indique clairement le transfert de charge électronique important à partir des ligands dithiolène envers le métal central, déjà noté dans d'autres espèces dithiolène d'uranium.^{10b} L'effet de donation de la pyridine, dans les complexes $[\text{M}(\text{ddd})_3(\text{py})]^{-q}$, conduit

à une réduction supplémentaire de la charge métallique nette. Les charges nettes Nd(III) restent de façon significative plus élevée que celle d'U(III), indiquant une donation ligand-métal plus faible dans le complexe de lanthanide. Alternativement, les charges négatives calculées des atomes des souffres adjacents, sont légèrement plus faibles pour U(III) que pour Nd(III) (-0.29 vs -0.33).

Enfin, la densité de spin métallique MPA est plus élevée pour Nd(III) que pour U(III) (3.30 vs. 2.70), donnant une autre évidence de la rétro-donation plus importante de l'uranium(III) envers le ligand dithiolène.

La population de recouvrement M-S plus élevée dans l'espèce U(III), confirme le caractère covalent plus important de cette liaison comparée au congénère Nd(III). Les calculs ont révélé une population de recouvrement $U \cdots (C=C)$ significative et renforce la présence d'une interaction covalente attractive. Celle de $Nd(III) \cdots (C=C)$ est négative et indique plutôt une interaction anti-liante. De plus, la population électronique de la double liaison C=C est de façon significative, plus petite dans l'espèce d'uranium, en accord avec son élongation à son approche du métal central, et confirme les transferts de donation et rétro-donation déjà mis en évidence par l'analyse des OM.

Les résultats de l'analyse de Mayer donnent un aperçu plus détaillé sur les interactions électroniques gouvernant la structure de l'espèce considérée.

Les populations orbitale-orbitale et les ordres de liaisons de Mayer sont connus pour être des outils fiables pour décrire la liaison métal-ligand et dans l'analyse du rôle des orbitales d et f [19,30]. Les valeurs des ordres de liaison sont similaires aux multiplicités des liaisons atome-atome, à savoir, environ égales à 1, 2 ou 3 pour une simple, double ou triple liaison, respectivement. Cependant, cet ordre de liaison dépend de la base d'orbitales utilisée, donc, une telle comparaison entre différents systèmes est valable seulement si des bases analogues sont utilisées.

Il est en outre intéressant de noter, que cet indice dépend légèrement de la fonctionnelle DFT utilisée. L'ordre de liaison atome-atome de Mayer entre deux atomes est donné comme étant la somme des paires d'orbitales atomiques, chacune provenant de chaque atome.

Dans le tableau 6, sont données les contributions orbitales d et f dans les interactions M-S(3p) and $M \cdots C=C(2p)$.

Tableau 6: Populations orbitale-orbitale et ordres de liaison atome-atome de Mayer.

| Structure <i>état de spin</i> | Populations orbitale-orbitale | | ordres de liaison atome-atome | | |
|---|-------------------------------|-----------|-------------------------------|-------------|-------|
| | <S(3p)> | <C=C(2p)> | <M-S> | <M...(C=C)> | <C=C> |
| [Nd(ddd _t) ₃] ⁻³ <i>quadruplet</i> | | | | | |
| d | 0.082 | 0.000 | 0.756 | 0.008 | 1.457 |
| f | 0.014 | 0.004 | | | |
| [U(ddd _t) ₃] ⁻³ <i>quadruplet</i> | | | | | |
| d | 0.067 | 0.012 | 0.811 | 0.063 | 1.346 |
| f | 0.113 | 0.020 | | | |
| [U(ddd _t) ₃] ⁻² <i>triplet</i> | | | | | |
| d | 0.071 | 0.014 | 0.870 | 0.087 | 1.337 |
| f | 0.124 | 0.022 | | | |

Une fois encore, nous pouvons noter la population orbitale-orbitale plus importante entre la couche 5f et les paires d'électrons 3p libre du soufre pour les espèces d'uranium, avec une contribution significative des orbitales 6d aussi. Au contraire, dans le complexe du néodyme, les orbitales 5d dominant la liaison M-S, avec une contribution négligeable des orbitales 4f. L'ordre de liaison se corrèle parfaitement bien avec le caractère plus covalent et plus solide des liaisons U-S.

Considérant l'interaction M...(C=C), on peut voir que la contribution des orbitales 5f, bien que petite, est plus grande que celle des orbitales 6d, confirmant ainsi leur rôle dans une telle interaction. De la même manière, l'ordre de liaison U(III)...(C=C) est significatif et s'accompagne de l'affaiblissement des liaisons doubles C=C dans les espèces d'uranium. Alors que dans le cas de l'interaction Nd(III)...(C=C), l'ordre de liaison est très petit et celui de C=C plus grand.

Nous nous sommes également intéressés à l'étude de l'effet du solvant sur la population électronique. Les résultats MPA sont présentés dans le Tableau 7 ci-après.

Tableau 7: Effets du solvant sur les populations de recouvrement MPA

| Structure gas / THF / py | [Nd ^{III} (ddd _t) ₃] ⁻³ | [U ^{III} (ddd _t) ₃] ⁻³ | [U ^{IV} (ddd _t) ₃] ⁻² |
|-----------------------------|---|--|---|
| <M-S> | 0.147 / 0.150 / 0.159 | 0.166 / 0.176 / 0.188 | 0.168 / 0.177 / 0.179 |
| <M...(C=C)> | -0.028 / -0.029 / -0.031 | 0.013 / 0.016 / 0.017 | 0.018 / 0.015 / 0.014 |
| <(C=C)> | 0.525 / 0.430 / 0.427 | 0.355 / 0.320 / 0.318 | 0.346 / 0.360 / 0.368 |

Dans les complexes de l'U(III), l'augmentation significative de la population $U\cdots(C=C)$ et la diminution de celle de la double liaison $C=C$ en tenant compte de l'effet du solvant sont attribuées à la plus grande donation ligand-métal et la rétro-donation métal-ligand. Au contraire, comme attendu, ces populations, en particulier celle de $C=C$, varient en sens opposé dans le cas du complexe U(IV).

6. Méthodologie et détails de calculs DFT:

Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode DFT en incluant les corrections relativistes au moyen de l'Hamiltonien ZORA (Zero-Order Regular Approximation (ZORA) [20,21,31,32]. Ces calculs DFT/ZORA ont été réalisés moyennant le code ADF version 2007.01[22,23]. La fonctionnelle locale Vosko–Wilk–Nusair (VWN)[23,34] avec la correction du gradient d'échange et de corrélation de Becke et Perdew[24-35] (BP86), ont été utilisées pour l'ensemble des calculs DFT. La base des orbitales de valence de Slater triple- ξ (STO) augmentée d'un jeu de fonctions de polarisation a été utilisée pour tous les atomes.

De nombreuses études théoriques ont montré que l'approche DFT/ZORA/BP86/TZP, reproduit les géométries expérimentales et les propriétés de l'état fondamental des composés d'éléments f, avec une précision satisfaisante[11b-h].

Pour tous les éléments, les bases atomiques ont été prises par défaut de la base des données ADF/ZORA/TZP. L'approximation du cœur gelé (frozen-core) où la densité du cœur atomique est obtenue à partir des calculs Dirac-Slater à quatre composantes issus du sous-programme DIRAC, a été utilisée pour tous les atomes, à savoir le cœur gelé 1s pour le carbone C[1s] et l'azote N[1s]. Pour le soufre S[2p], le cœur gelé est de configuration 1s/2s/2p. Pour les métaux lourds, la couche de valence comporte les orbitales 4f/5s/5p/5d/6s/6p et 5f/6s/6p/6d/7s/7p (14 électrons de valence) pour Nd[4d] et U[5d], respectivement.

Aussi, pour tous les systèmes, nous avons considéré la configuration électronique de plus haut spin comme étant celle de l'état fondamental. En effet, le déterminant de Slater mono-configurationnel, peut être écrit pour de tels systèmes poly-électroniques à couche ouverte (open-shell). Alors que plusieurs déterminants sont nécessaires pour décrire des états de plus bas spin pour les mêmes systèmes.

Les complexes tri-anioniques f^3 sont considérés dans leur état de spin quadruplet (Q), à savoir de configuration Nd(III) $4f^3$ et U(III) $5f^3$. Le système di-anionique U(IV) $5f^2$ est calculé dans son état de spin triplet (T). Du fait des problèmes de convergence SCF, les géométries optimisées ont pu être obtenues grâce à la procédure suivante : les calculs d'optimisation ont été d'abord effectués au niveau de spin restreint en utilisant une base STO double- ξ (DZP) plus une fonction de polarisation, permettant le fractionnement (smearing) des électrons les plus haut en énergie, occupant ainsi le maximum des orbitales moléculaires à caractère 5f. Le paramètre de 'smearing' peut être progressivement abaissé jusqu'à l'obtention d'une occupation fondamentale Aufbau. Ensuite, en repartant de la densité DZP, les calculs TZP sont réalisés en réduisant progressivement de la même manière, le paramètre du 'smearing' jusqu'à la convergence de la géométrie optimisée. Il est à noter aussi, qu'un grand nombre de cycles SCF, ont été nécessaires pour la convergence du processus, en particulier, pour les espèces M(III), qui présentent une quasi-dégénérescence des OM frontières. Concernant les fréquences de vibration, les calculs de type analytique ont été effectués en utilisant le facteur d'intégration 7 assurant une bonne précision.

Dans une seconde étape, les géométries ont été réoptimisées en tenant compte des effets de solvant au moyen du modèle COSMO (CONductor-like Screening MOdel) [25,36]. Pour cela, nous avons utilisé le modèle de la cavité de type Delley recommandé dans la littérature, les solvants considérés dans ce cas précis, sont le THF et la pyridine, de constante diélectrique de 7.58 et 11.75 (eps), respectivement. Finalement, des calculs 'single-point' à géométrie optimisée fixe, en tenant compte des corrections spin-orbite, ont été entrepris aussi bien pour les molécules en phase isolée (gaz) et en solution (COSMO).

En général, selon la littérature, il a été montré dans le cas des systèmes à couche fermée, que l'effet du couplage spin-orbite est important sur les énergies mais faible sur les géométries de l'état fondamental et les fréquences de vibration, du fait de la nature quasi-atomique du couplage so[21c, 26, 32c, 37]. De plus, il est intéressant de noter que dans le cas du complexe du platine PtF_6 , Arratia-Perez et al[27, 38]. Ont montré que les calculs ZORA à deux composantes, incluant le couplage spin-orbite, donnent la même tendance que les calculs à quatre composantes plus avancés de type Dirac.

Enfin, les géométries moléculaires et les OM ont été calculées et dessinées par les sous programmes ADFview[22,33] et MOLEKEL 4.3[28,39], respectivement.

7. Conclusion:

Les structures des complexes homoléptiques tris(dithiolène) de lanthanide et d'actinide ont été étudiées en utilisant la méthode DFT relativiste et en incluant les corrections spin-orbite ; les effets de solvant sont pris en compte au moyen du modèle COSMO. Ces investigations ont montré que l'angle de pliage important des métallacycles M₃(ddd) affichés dans les complexes d'uranium [U(ddd)₃]^{-3,-2}, peut être attribué à la présence d'interactions U... (C=C) entre le métal central et les ligands ddd. Un solvant polaire renforce cette interaction dans le cas de U(III) mais l'affaiblit dans l'analogue U(IV), alors qu'aucune telle interaction n'apparaît dans le cas du complexe Nd(III). C'est l'encombrement stérique dans la structure polymère de ces espèces de lanthanides, qui forcerait le pliage du métallacycle. En relation avec la différenciation Ln(III)/An(III), ces différences notables entre les structures électroniques des complexes Nd(III) et U(III), apparaissent aussi en comparant leur OM frontières, essentiellement la contribution importante des orbitales 5f d'uranium aux liaisons relativement à celles 4f du néodyme, avec une rétro-donation significative de l'ion d'uranium envers les ligands. Bien que le complexe [U(ddd)₃]⁻³ n'a pu être isolé, cette étude met en évidence sa plus grande stabilité thermodynamique par rapport à ses congénères U(IV) et Nd(III).

8. Références:

- [1] (a) The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements; 3rd ed.; Morss, L. R., Edelstein, N., Fuger, J., Katz, J. J., Eds.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2006. (b) Ephritikhine, M. Dalton Trans. **2006**, 2501.
- [2] Arliguie, T.; Belkhiri, L.; Bouaoud, S. E.; Thuéry, P.; Villiers, C.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. Inorg. Chem. **2009**, 48, 221.
- [3] Mehdoui, T.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. Chem. Commun. **2005**, 2860.
- [4] Berthet, J. C.; Nierlich, M.; Miquel, Y.; Madic, C.; Ephritikhine, M.; Dalton Trans. **2005**, 369.
- [5] Mehdoui, T.; Berthet, J. C.; Thuéry, P. Dalton Trans. **2005**, 1263.
- [6] Mehdoui, T.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Salmon, L.; Rivière, E.; Ephritikhine, M. Chem. Eur. J., **2005**, 11, 6994.
- [7] (a) Sockwell, S. C.; Hanusa, T. P. Inorg. Chem. **1990**, 29, 76. (b) Vetere, V.; Maldivi, P.; Adamo, C. J. Comput. Chem. **2003**, 24, 850. (c) Guillaumont, D. J. Phys. Chem. A **2004**, 108, 6893. (e) Petit, L.; Joubert, L.; Maldivi, P.; Adamo, C. J. Am. Chem. Soc. **2006**, 128, 2190.
- [8] (a) Boussie, T. R.; Eisenberg, D. C.; Rigsbee, J.; Streitwieser, A.; Zalkin, A. Organometallics **1991**, 10, 1991, 1922. (b) Dolg, M.; Fulde, P. Chem. Eur. J. **1998**, 4, 200. (c) Choppin, G. R. J. Alloys and Cpds **2002**, 344, 55. (c) Sabirov, Z. M.; Bagatur'yants, A. A. Russ. Chem. Rev. **1991**, 60, 1059.
- [9] (a) Bursten, B. E.; Casarin, M.; Di Bella, S.; Fang, A.; Fragala, I. L. Inorg. Chem. **1985**, 24, 2169. (b) Bursten, B. E.; Rhodes, L. F.; Strittmatter, R. J.; J. Am. Chem. Soc. **1989**, 111, 2756. (c) Strittmatter, R. J.; Bursten, B. E. J. Am. Chem. Soc. **1991**, 113, 552. (d) Bursten, B. E.; Strittmatter, R. J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1991**, 30, 1069. (e) Kaltsoyannis, N.; Bursten, B. E. J. Organomet. Chem. **1997**, 528, 19. (f) Schreckenbach, G.; Jeffrey, P. H.; Richard, L. M. J. Comput. Chem. **1999**, 20, 7090. (g) Kaltsoyannis, N.; Scott, P. The f Elements, Oxford Chemistry Publications Eds, 1999, p. 10. (h) Cloke, F. G. N.; Green, J. C.; Kaltsoyannis, N. Organometallics **2004**, 23, 832.
- [10] (a) Arliguie, T.; Fourmigué, M.; Ephritikhine, M. Organometallics **2000**, 19, 109. (b) Belkhiri, L.; Arliguie, T.; Thuéry, P.; Fourmigué, M.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. Organometallics **2006**, 25, 2782. (c) Roger, M.; Belkhiri, L.; Thuéry, P.; Arliguie, T.; Fourmigué, M.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. Organometallics **2005**, 24, 4940.
- [11] (a) Morris, D. E.; Da Re, R. E.; Jantunen, K. C.; Castro-Rodriguez, I.; Kiplinger, J. L. Organometallics **2004**, 23, 5142. (b) Belkhiri, L.; Lissillour, R.; A. Boucekkine; A. J. Mol. Struct. (theochem) **2005**, 757, 155. (c) Shamov, G. A.; Schreckenbach, G. J. Phys. Chem. A **2005**, 109, 10961. (d) BenYahia, M.; Belkhiri, L.; Boucekkine, A. J. Mol. Struct. (theochem) **2006**, 777, 61. (e) Schelter, E. J.; Yang, P.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Martin, R. L.; Hay, P. J.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. Inorg. Chem. **2007**, 46, 7477. (f) Gaunt, A. J.; Reilly, S. D.; Enriquez, A. E.; Scott, B. L.; Ibers, J. A.; Sekar, P.; Ingram, K. I. M.; Kaltsoyannis, N.; Neu, M. P. Inorg. Chem. **2008**, 47, 29. (g) Graves, C. R.; Yang, P.; Kozimor, S. A.; Vaughn, A. E.; Clark, D. L.; Conradson, S. D.; E. Schelter, E. J.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Hay, P. J.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. J. Am. Chem. Soc. **2008**, 130, 5272. (h) Gaunt, A. J.; Reilly, S. D.; Enriquez, A. E.;

- Scott, B. J.; Ibers, J. A.; Sekar, P.; Ingram, K. I. M.; Kaltsoyannis, N.; Neu, M. P. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 29.
- [12] (a) Arliguie, T.; Fourmigué, M.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2000**, 19, 109. (b) Domercq, B.; Coulon, C.; Fourmigué, M. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 371. (c) Arliguie, T.; Thuéry, P.; Fourmigué, M.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2003**, 22, 3000. (d) Arliguie, T.; Thuéry, P.; Leverd, P. C.; Fourmigué, M.; Ephritikhine, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4502.
- [13] (a) Roger, M.; Arliguie, T.; Thuéry, P.; Fourmigué, M.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 584. (b) Roger, M.; Arliguie, T.; Thuéry, P.; Fourmigué, M.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 594.
- [14] (a) Evans, W. J.; Forrestal, K. J.; Ziller, J. W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 774. (b) Evans, W. J.; Kozimor, S. A.; Nyce, G. W.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13831. (c) Evans, W. J.; Kozimor, S. A.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14264. (d) Evans, W. J.; Kozimor, S. A.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14533. (e) Evans, W. J.; Kozimor, S. A.; Ziller, J. W. *Polyhedron* **2004**, 23, 2689; (f) Evans, W. J.; Kozimor, S. A.; Ziller, J. W. *Organometallics* **2005**, 24, 3407. (g) W.J. Evans, W. J.; Kozimor, S. A.; J.W. Ziller, J. W. *Chem. Commun.* **2005**, 4681.
- [15] (a) Arliguie, T.; Thuéry, P.; Fourmigué, M.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2003**, 22, 3000. (b) Arliguie, T.; Thuéry, P.; Fourmigué, M.; Ephritikhine, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4502. (c) Fourmigué, M.; Lenoir, C.; Coulon, C.; Guyon, F.; Amaudrut, J. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4979.
- [16] (a) Livage, C.; Fourmigué, M.; Batail, P.; Canadell, E.; Coulon, C. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, 130, 761. (b) Broderick, W. E.; McGhee, E. M.; Godfrey, M. R.; Hoffman, B. M.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2902. (c) Welch, J. H.; Bereman, R. D.; Singh, P. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2862. (d) Chung, G.; Bereman, R.; Singh, P. *J. Coord. Chem.* **1994**, 33, 331.
- [17] (a) Friedle, S.; Partyka, D. V.; Bennett, M. V.; Holm, R. H. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1427. (b) Smith, A. E.; Schrauzer, G. N.; Mayweg, V. P.; Heinrich, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 5798. (c) Wang, K.; McConnachie, J. M.; Stiefel, E. I. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4334. (d) Cowie, M.; Bennett, M. J. *Inorg. Chem.* **1975**, 15, 1584.
- [18] (a) Lim, B. S.; Donahue, J.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 263. (b) Kapre, R. R.; Bothe, E.; Weyhermüller, T.; DeBeer George, S.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5642.
- [19] (a) Stiefel, E. I.; Eisenberg, R.; Rosenberg, R. C.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 2956. (b) Sproules, S.; Benedito, F. L.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; DeBeer George, S.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 10926 and references therein
- [20] Campbell, S.; Harris, S. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3285
- [21] (a) Fourmigué, M.; Coulon, C. *Adv. Mater.* **1994**, 6, 948. (b) Domercq, B.; Coulon, C.; Feneyrou, P.; Dentan, V.; Robin, P.; Fourmigué, M. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 12, 359. (c) Nomura, M.; Sasaki, S.; Fujita-Takayama, C.; Hoshino, Y.; Kajitani, M. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3274. (d) Adams, H.; Gardner, H.C.; McRoy, R. A.; Morris, M.J.; Motley, J. C.; Torker, S. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 10967.

- [22] Inscore, F. E.; Knottenbelt, S. Z.; Rubie, N. D.; Joshi, H. K.; Kirk, M. L. Enemark, J. H. *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 967
- [23] (a) Fourmigué, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 180, 823. (b) Cranswick, M. A.; Dawson, A.; Cooney, J. J. A.; Gruhn, N. E.; Lichtenberger, D. L.; Enemark, J. H. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10639.
- [24] Lauher, J. W.; Hoffmann, R. J. *Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1729
- [25] Fourmigué, M. *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 179.
- [26] Moriarty, R. E.; Ernst, R. D.; Bau, R. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1242
- [27] Roger, M.; Barros, N.; Arliguie, T.; Thuéry, P.; Maron, L.; Ephritikhine, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8790.
- [28] Shannon, R. D. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751.
- [29] (a) Arliguie, T.; Thuéry, P.; Fourmigué, M.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2003**, 22, 3000. (b) Arliguie, T.; Thuéry, P.; Fourmigué, M.; Ephritikhine, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4502.
- [30] (a) Mayer, I. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 97, 270; addendum 1985, 117, 396. (b) Mayer, I. *J. Comput. Chem.* **2007**, 28, 204. (c) Bridgeman, A. J.; Cavigliasso, G.; Ireland L. R.; Rothery J. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 2095.
- [31] (a) Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Ros, P. J. *Chem. Phys.* **1973**, 2, 41. (b) Versluis, L.; Ziegler, T. J. *Chem. Phys.* **1988**, 88, 322. (c) te Velde, G.; Baerends, E. J. *J. Comput. Phys.* **1992**, 99, 84.
- [32] (a) van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 4597; (b) van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 9783. (c) van Lenthe, E.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 6505. (e) Fonseca, G. C.; Snijders, J. G.; te Velde, G.; Baerends, E. J. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, 391 (f) van Lenthe, E.; Ehlers, A.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 8943. (g) te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca, G. C.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. J. *Comput. Chem.* **2001**, 22, 931.
- [33] ADF2007.01, SCM; Theoretical Chemistry, Vrije University: Amsterdam, The Netherlands; <http://www.scm.com>
- [34] Vosko, S. D.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Chem.* **1990**, 58, 1200.
- [35] (a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098; (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 7406.
- [36] (a) Klamt, A.; Schüürmann, G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1993**, 799. (b) Klamt, A. *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 2224. (c) Klamt, A.; Jones, V. J. *Chem. Phys.*, **1996**, 105, 9972. (d) Klamt, A.; Jonas, V.; T. Bürger, T.; Lohrenz, J. C. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 5074. (e) Delley, B. *Molecular Simulation* **2006**, 32, 117. (f) Klamt, A. *COSMO-RS From Quantum Chemistry to Fluid Phase Thermodynamics and Drug Design*, Elsevier, Amsterdam (2005), ISBN 0-444-51994-7.
- [37] (a) Xiao H.; Li J. *Chinese J. Struct. Chem.* **2008**, 27, 967. (b) García-Hernández, M.; Lauterbach, C.; Krüger, S.; Matveev, A.; Rösch, N. *J. Comput. Chem.* **2002**, 23, 834.
- [38] Alvarez-Thon L., David J., Arratia-Pérez R., Seppelt K. *Phys. Rev. A* **2008**, 77, 034502.
- [39] MOLEKEL4.3, Flükiger, P.; Lüthi, H. P.; Portmann, S.; Weber, J. Swiss Center for Scientific Computing, Manno, Switzerland, 2000, <http://www.cscs.ch>.

CHAPITRE 3 :

**Etude DFT relativiste du couplage magnétique
dans les complexes bimétalliques bis(imido)
d'uranium(V).**

Chapitre III : Etude DFT relativiste du couplage magnétique dans les complexes bimétalliques bis(imido) d'uranium(V).

1. Introduction:

Le champ du magnétisme moléculaire s'est considérablement étendu depuis la découverte d'aimants mono-moléculaires (SMM pour Single Molecule Magnet) [1] et le développement de matériaux moléculaires multifonctionnels au début des années 1980 [2]. Durant ces deux dernières décennies, des progrès importants ont été accomplis dans l'étude des propriétés magnétiques de composés de métaux de transition (nd) ou mixte nd/4f avec des éléments lanthanides, tant au niveau expérimental [3-5] que théorique [6-11].

Une des questions les plus importantes est la quantification des constantes de couplage magnétique J par les méthodes expérimentales ou théoriques [11]. Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), la constante J est généralement calculée à partir de la différence d'énergie entre l'état de haut spin (HS) et de l'état de bas spin, obtenu pour ce dernier par l'approche de symétrie brisée de spin ou communément appelée *broken symmetry* (BS) [7, 8, 9a]. En effet, cette technique proposée par Noodleman et al. [12], a été employée avec succès en combinaison avec la fonctionnelle hybride B3LYP dans le cas des complexes organométalliques de radicaux et de systèmes bi-, et polynucléaire d'éléments de transition d ou mixte 4f-d [6-11].

Dans le cas des actinides, depuis la caractérisation en 1990 du premier complexe bi-uranium(V) à pont bi-imide phénylène de formule $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_3\text{U}]_2(\mu\text{-}1,4\text{-N}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ par Rosen et al. [13a] et caractérisé par un couplage antiferromagnétique, de nombreux complexes bi-uranium ont été synthétisés et leurs propriétés magnétiques ont été mises en évidence expérimentalement par des mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température [14-18]. Plus récemment, des systèmes d'uranium bi-, tri- et tétra-nucléaire d'amide ont été synthétisés, tels que le complexe bi-nucléaire ponté $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]_2[\mu\text{-}\eta^4:\eta^4\text{-HN}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]$ qui a été caractérisé par diffraction des rayons X avec une distance U---U la plus courte observée à ce jour [19]. Des complexes bi-uranium à pont arène tels que ceux de formules $[(\text{Mes}(\text{tBu})\text{N})_2\text{U}]_2(\mu\text{-}\eta^6:\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)$ et $[\text{Cp}^*\text{U}]_2(\mu\text{-}\eta^6:\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ [20] ainsi que le complexe à pont pyrazolate $[\text{U}(\text{Me}_2\text{Pz})_4]_2$ ($\text{Me}_2\text{Pz} = 3, 5$ diméthylpyrazolate) [16a], présentent également des propriétés magnéto-structurales intéressantes. Plus récemment encore en 2009, un nouveau complexe bi-uranium(V) bi(imido) de formule

$[U(N^tBu)_2(I)(^tBu_2bpy)]_2$ a été synthétisé et caractérisé par diffraction RX par le groupe de Kiplinger et al. [17d]. Ce complexe bi-uranium(V) montre un couplage antiferromagnétique significatif entre les deux ions métalliques $5f^1-5f^1$, avec une constante J 'fittée' et calculée à -12 cm^{-1} .

La méthode théorique utilisée sur le modèle moléculaire $[U(N^tBu)_2(I)_2(bpy)]_2$ [17d], est basée aussi sur l'approche DFT/BS au niveau ZORA/B3LYP, et leurs résultats traduisent correctement le comportement antiferromagnétique du système réel. En effet, l'état BS est à une énergie inférieure à celle de l'état HS (triplet) [17d].

Une classe intéressante de molécules tri-nucléaires mixtes d'uranium-métal de transition associés par des bases de Schiff (L^i) de formule générale $M_2U(L^i)_2$ et élaborés par le groupe de M. Ephritikhine [19c-e], démontrent des corrélations magnéto-structurales variables en fonction du type de la Base de Schiff utilisée.

Cependant, en dépit du nombre important de molécules organoactinides synthétisées, et le développement fulgurant des codes de calculs couplés à la puissance des machines, l'étude théorique de leur comportement magnétique constitue un défi pour les quanto-chimistes [16d].

Pour notre part, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude DFT du complexe bis(imide) bi-uranium synthétisé par Rosen et al. [13a]. Ce complexe noté U^V_2 imide de configuration $5f^1-5f^1$, présente en effet, deux isomères ; le *para*- U_2 imide $[(C_5H_4)_3U]_2(\mu-1,4-N_2C_6H_4)$ dont le comportement observé est antiferromagnétique, alors que son analogue *méta*- U_2 imide $[(MeC_5H_4)_3U]_2(\mu-1,3-N_2C_6H_4)$, est ferromagnétique. Ceci, est en accord avec les mesures expérimentales plus récentes (2010) obtenues par Lukens et al. [13b]. Il faut noter que pour ce système bi-uranium(V) bis(imide), aucune étude théorique systématique n'a été réalisée à ce jour.

C'est dans ce cadre, que nous avons entrepris des calculs DFT afin de comprendre et rationaliser l'origine de cette différence du comportement magnétique entre les deux isomères *para* et *méta*, et analyser le rôle du pond aromatique bis(imide) ainsi que celui des orbitales $5f$ d-uranium. Notre démarche est basée sur la méthode ZORA/B3LYP/BS, combinant pour la première fois, l'Hamiltonien relativiste scalaire ZORA, la fonctionnelle hybride B3LYP et l'approche *broken symmetry* BS.

2. Aspect théorique et détails computationnels:

L'interaction magnétique entre deux spin atomiques est habituellement décrite par l'Hamiltonien phénoménologique de Heisenberg, Dirac et Van Vleck (HDvV) [21] donné par $\hat{H} = -2J\hat{S}_1 \times \hat{S}_2$, où \hat{S}_1 et \hat{S}_2 sont les opérateurs du moment du spin respectifs. Un signe positif de la constante de couplage J traduit une interaction ferromagnétique (alignement parallèle des spins $\uparrow\uparrow$) tandis que le signe négatif indique une interaction antiferromagnétique (alignement anti parallèle des spins $\uparrow\downarrow$). On doit noter que la constante de couplage J peut être estimée en calculant la différence d'énergie entre les deux états HS et BS qui est souvent faible, environ ~ 0.5 kcal/mole (10 cm^{-1}) [7b, 8b].

L'évaluation précise de la constante de couplage par les méthodes de chimie quantique, requière l'utilisation des calculs plus poussés multiconfigurationnel ou multidéterminantal tels que ceux de type post-Hartree-Fock [7b, 22]. Cependant, de tels calculs *ab-initio*, même pour systèmes petits, sont très coûteux exigeant des moyens de calculs importants (Clusters informatiques). Pour les gros systèmes de la taille de nos complexes, on est souvent amenés à réduire leur taille ou utiliser des modèles moléculaires simplifiés [22a]. Une alternative est fournie par la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT); elle consiste à utiliser l'approche de la symétrie de spin brisée (BS) proposé en premier par Noodleman et al. [12]. Cette approche DFT/BS s'est avérée être, cette dernière décennie, l'un des outils les plus efficaces pour étudier les propriétés magnétiques des complexes des métaux de transition ou mixtes d/4f [6-11, 23]. Dans de nombreux cas, la bonne concordance entre les résultats théoriques et expérimentaux a été démontrée en utilisant cette technique (DFT/BS) en conjonction avec la fonctionnelle hybride B3LYP [24]. Dans certains cas, une variante de cette fonctionnelle hybride, comportant un pourcentage de l'échange de Hartree-Fock variant de 33 à 50% comparé au 20% de la B3LYP, améliore l'estimation de la constante $J(\text{cm}^{-1})$ de manière significative [8b].

Tous les résultats rapportés dans ce travail, ont été effectués en utilisant le code Amsterdam Density Functional (ADF2010.02) [25]. Les corrections relativistes ont été introduits par l'hamiltonien scalaire l'utilisation selon l'approximation régulière d'ordre zéro ZORA (Zero-Order of Regular Approximation) [26a-c] implémenté dans le code ADF et qui prend en considération les composantes scalaires des effets relativistes, à savoir la variation de la masse avec la vitesse et le terme de Darwin [26d]. Les corrections correspondant au couplage spin-orbite supposées négligeables, n'ont pas été prises en compte puisqu'il n'y a

aucun changement de l'état d'oxydation des ions d'uranium(V) entre l'état HS et l'état BS. La fonctionnelle GGA Becke-Perdew (BP86) [27] et celle de type hybride B3LYP [24], ont été employées. Pour tous les éléments, les orbitales de valence triple- ζ de type Slater (STO) augmentées par un ensemble de fonctions de polarisation, ont été employées selon la base ZORA/TZP comprise dans le ADF. Les calculs en B3LYP, ont été effectués quant à eux, en prenant en compte tous les électrons (all electron). L'approximation du cœur gelé 'frozen core' où la densité de noyau est obtenue à partir des calculs à quatre composantes de Dirac-Slater, a été appliquée pour tous les atomes dans le cas des calculs ZORA/BP86. Les électrons du noyau 1s ont été gelés respectivement pour le carbone C[1s] et l'azote N[1s]. Dans le cas de l'uranium le cœur gelé est U[5d], avec les électrons de valence incluant les couches 5f/6s/6p/6d/7s/7p (14 électrons de valence).

Nos précédents travaux [28-29] ainsi que ceux récemment rapportés dans la littérature [15c, 20b, 30, 31], ont prouvé que la méthode de calcul DFT relativiste au niveau ZORA/BP86/TZP, reproduit les géométries moléculaires expérimentales et les propriétés de l'état fondamental des complexes d'éléments f, avec une précision satisfaisante. Les géométries des deux complexes considérés, notés respectivement *para*-U₂imido (de symétrie C_s) et *mé*ta-U₂imido (C₁), ont été donc optimisés au niveau de ZORA/BP86/TZP. Sur la figure 1, nous montrons dans le cas du complexe de *para*-U₂imido, les structures électroniques ferromagnétique (spin α/α) et antiferromagnétique (spin α/β):

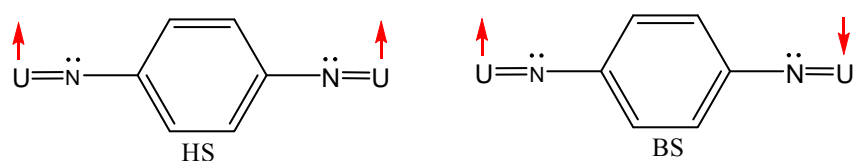


Figure 1 : couplage magnétique ferro- et antiferromagnétique

L'énergie de l'état BS (E_{BS}) a été obtenue selon un calcul 'single point' sur la base de la géométrie optimisée au préalable de l'état HS. Le calcul *broken symmetry* (BS), est effectué en employant le mot-clé '*spinflip*' dans le code ADF2010.01 [25]. Les représentations graphiques en 3D des géométries moléculaires ainsi que les diagrammes d'orbitales moléculaires ont été obtenus en utilisant le module ADFview [25].

3. Résultats et discussion:

3.1. Etude structurale:

La figure 2 montre les structures moléculaires optimisées des complexes *para* et *méta* modélisés au niveau DFT-ZORA/BP86/TZP.

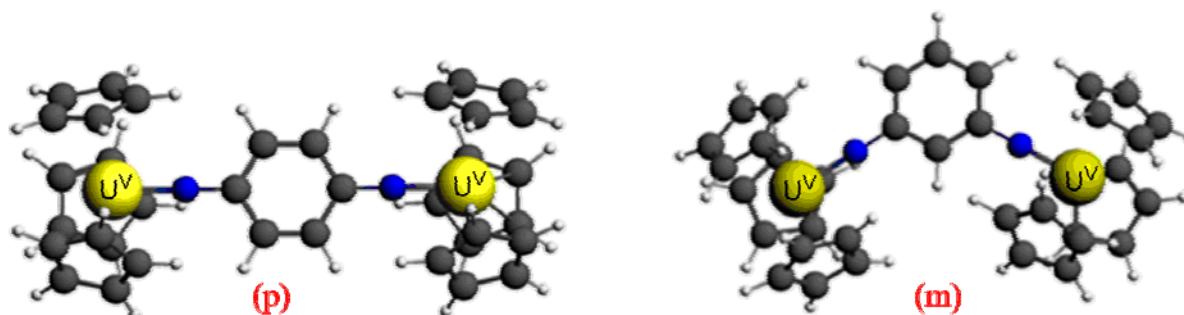


Figure 2 : géométries optimisées (p) : *para* et (m) : *méta*-U₂imido

Dans le tableau 1 sont reportés les distances et angles de liaisons optimisées correspondant à l'état triplet (HS) des deux isomères et calculés au niveau ZORA/BP86/TZP. Dans le tableau 1, sont également donnés à titre comparatif, les paramètres structuraux expérimentaux (RX) pour des composés mono- et bis(imido) di-uranium(V) bis- et tris- cyclopentadiényle (C₅Me₅)₂U^V(=N-Ar)F (Ar = 2,4,6-^tBu₃C₆H₂) [30a] et (C₅H₄Me)₃U^V(=Nph) [32], respectivement. Aucune donnée expérimentale relative aux complexes étudiés n'est disponible cependant.

Tableau 1 : distances (Å), angles (°) de liaisons optimisés des complexes *para*-U₂imido (Cs) et *méta*-U₂imido (C1) à l'état triplet HS et paramètres expérimentaux disponibles.

| geometrical parameter | para-U ₂ imido | meta-U ₂ imido | RX* |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|--|
| U-N | 2.084 | 1.972 | 1.965(8) ^a , 2.019 ^b |
| N-C | 1.442 | 1.377 | 1.415 (11) ^a |
| U-U | 10.103 | 8.146 | - |
| U-C _{pcentroid} | 2.591 | 2.527 | 2.505 ^a |
| U-N-C | 176.5 | 177.1 | 171.0(7) ^a , 167.4 ^b |

(*) Valeurs comparatives RX de complexes mono-imide d'U(V) [30a]^a et [32]^b

Comme on peut voir dans le tableau 1, un bon accord est obtenu globalement entre les valeurs optimisées et celles issues de structure expérimentales similaires. Les distances des liaisons U-N, sont dans la gamme des données structurales RX observées dans le cas de liaisons U(V)-imide multiples [28a, 30a, 32]. Aussi, il est à noter, dans le tableau 1, la coordination linéaire U–N–C traduisant une liaison à caractère multiple ; ces caractéristiques de coordination associant le pont *para*-phénylènebiimide ou bis(imide) dans le complexe diuranium(V), est susceptible de maximiser la communication électronique et magnétique entre les deux centres métalliques. Ces résultats structuraux, suggèrent que non seulement les orbitales 5f d'uranium(V) sont responsables de cette géométrie particulière, mais qu'elles peuvent aussi jouer un rôle crucial dans l'interaction d'échange magnétique avec la contribution du caractère aromatique du pont bis(imide). Ce dernier point, sera discuté par l'analyse de la structure électronique et des OM.

3.2. Calcul DFT de l'énergie des états haut spin et BS (broken symmetry):

Dans le tableau 2, sont rapportées la différence d'énergie ($\Delta E = E_{BS} - E_{HS}$) entre les états HS et BS ainsi que les valeurs moyennes de l'opérateur de spin carré $\langle S^2 \rangle$ pour les deux isomères. La valeur $\langle S^2 \rangle$, permet d'estimer l'effet de la contamination de spin sur les deux états HS et BS notamment. Comme attendu, selon les valeurs de $\langle S^2 \rangle$, la contamination de spin est plus importantes dans l'état BS (valeur exacte égale à zéro) que dans le HS (valeur exacte égale à 2). En outre, il est à noter aussi, que les valeurs de $\langle S^2 \rangle$ calculées pour les états de HS et de BS, sont légèrement plus élevées en B3LYP que celles obtenues en employant la méthode BP86.

Tableau 2 : Différences d'énergie $\Delta E_{(BS-HS)}$ (eV et cm^{-1}) et valeurs de $\langle S^2 \rangle$

| U ₂ imido | $E\Delta_{(BS-HS)}$ eV | $E\Delta_{(BS-HS)}$ cm^{-1} | $\langle S^2 \rangle_{HS}$ | $\langle S^2 \rangle_{BS}$ |
|----------------------|---------------------------|---|----------------------------|----------------------------|
| Para./BP86 | 0.0010 | 8.0 | 2.062 | 1.079 |
| Para./B3LYP | - 0.0113 | - 91.1 | 2.315 | 1.419 |
| Méta/BP86 | 0.0007 | 5.6 | 2.069 | 1.065 |
| Méta/B3LYP | 0.0088 | 71.3 | 2.135 | 1.111 |

Les résultats du tableau 2, révèle un caractère ferromagnétique de l'isomère *méta*-U₂imido, avec une énergie de l'état HS inférieure à celle de l'état BS. Ceci, est en accord avec les observations expérimentales quant au comportement magnétique de l'isomère qui est

reproduit correctement par les deux fonctionnelles BP86 et B3LYP. Par contre, pour l'isomère *para*-U₂imido, la méthode ZORA/BP86 prédit un état de HS plus stable que le BS, conduisant à un caractère ferromagnétique, alors que la fonctionnelle hybride B3LYP au contraire, prévoit un caractère antiferromagnétique en accord avec l'expérience et les données de Rosen et al. [13a] dont la constante de couplage obtenue par ces auteurs est de -19 cm^{-1} .

La méthode ZORA/B3LYP couplée à l'approche BS, reproduit correctement le caractère magnétique des deux isomères *méta* et *para*-U₂imido. Cependant, la valeur de la constante de couplage antiferromagnétique calculée du complexe *para*-U₂imido, selon les résultats du tableau 2 est en grande partie surestimée (-54 cm^{-1}).

3.3. Analyse de la densité de spin:

Dans ce qui suit, nous nous focaliserons sur l'isomère *para*-U₂imido afin de comprendre et tenter de rationaliser son caractère antiferromagnétique. Ainsi, les densités de spin des états HS et BS, peuvent être utilisées pour décrire la nature des interactions d'échange magnétique [10,16b]. Des mécanismes ont été proposés par plusieurs auteurs [8b, 10, 22, 23c], pour expliquer ces interactions d'échange entre deux centres magnétiques dont la polarisation et la délocalisation du spin dans les complexes bimétalliques et radicaux.

Pour notre complexe isomère *para*-U₂imido, nous avons calculé les distributions de densité de spin (différence entre spin α et β) pour les deux états HS et BS qui sont illustrées sur la figure 3.

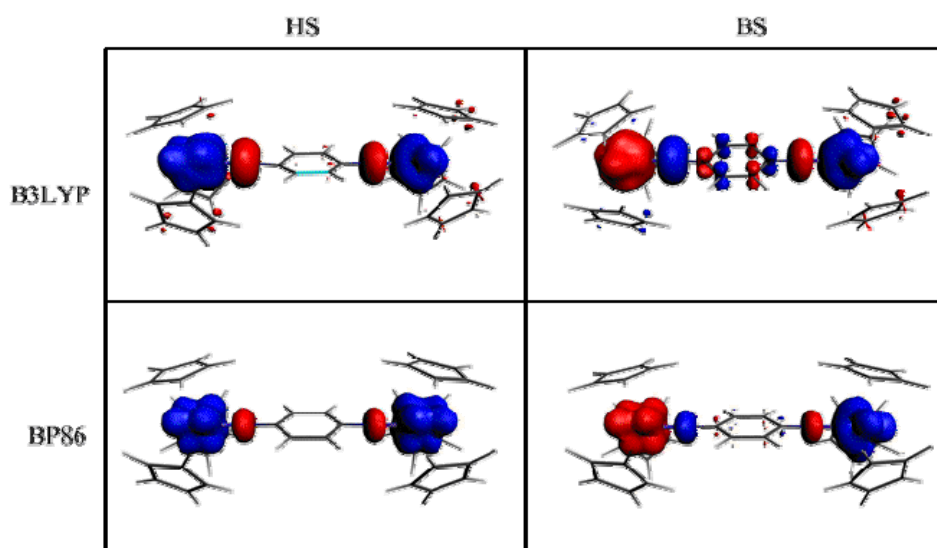


Figure 3 : Distributions de densité spin pour l'état HS (triplet) et BS du complexe isomère *para*-U₂imido (couleur bleue : densité positive ; rouge : densité négative). Les surfaces isolobales correspondent à la valeur $0.0025 \text{ e.bohr}^{-3}$.

Nous notons que les distributions de densité de spin de l'état de HS, obtenues par les deux méthodes B3LYP et BP86, sont complètement localisées sur les deux centres magnétiques avec une contribution quasi-nulle du ligand bis(imide) pontant. Alors que dans le cas BS, la densité de spin calculée par la méthode B3LYP, traduit une interaction antiferromagnétique entre les deux ions U(V), avec une contribution significative du ligand. Contrairement à la méthode BP86 pour laquelle cette interaction antiferromagnétique est très mal décrite, puisque densité reste quasi-localisée sur les centres U(V). La méthode B3LYP semble décrire correctement le mécanisme de polarisation et délocalisation de spin, à l'origine du couplage antiferromagnétique observé expérimentalement.

Nous notons que les ligands cyclopentadiényles (Cp) ne sont pas impliqués dans ce mécanisme d'échange magnétique puisque la densité de spin sur ces ligands est nulle. Nous concluons que la fonctionnelle GGA pure BP86, contrairement à la méthode hybride B3LYP, est inadaptée pour décrire le comportement magnétique de tels complexes.

Aussi, le mécanisme de polarisation et de délocalisation de spin favorisant le couplage antiferromagnétique peut être expliqué par le signe alternatif des densités de spin atomique données par l'analyse Mulliken (différence des densités α et β) et reportées dans le tableau 3 pour l'état de BS. Nous illustrons sur la figure 4, les densités α et β (signes positif et négatif sur le tableau 3) par des flèches ascendantes et descendantes, respectivement, selon le chemin liant les deux centres magnétiques.

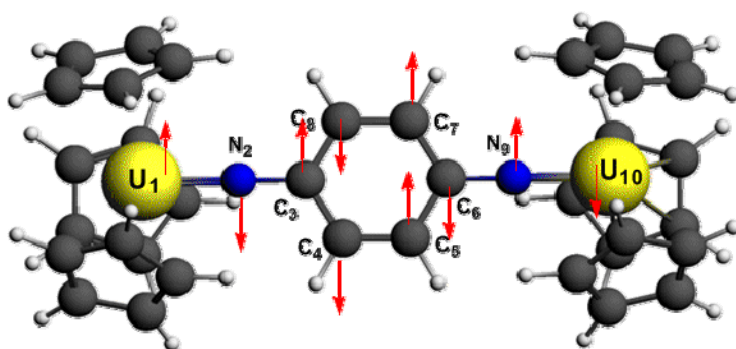


Figure 4: Alternance des signes positif et négatif des densités atomiques de l'isomère *para*-U₂imido selon le tableau 3 (flèche ascendante indiquant une polarisation atomique positive de spin et flèche descendante pour une polarisation négative).

La numérotation des atomes représentée dans le tableau 3, est identique à celle de la figure 4. Des charges atomiques nettes selon un calcul Mulliken, sont données à titre indicatif entre parenthèses pour les atomes d'uranium et d'azote.

Tableau 3 : Polarisations des populations de spin atomique et charges nettes de Mulliken (entre parenthèses) pour les états HS et BS du complexe para-U₂imido.

| Atomes | BP86 | | B3LYP | |
|--------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | HS (S=1) | BS | HS (S=1) | BS |
| U1 | 1.240 (+0.827) | 1.272 (+0.826) | 1.535 (+0.864) | 1.607 (+0.865) |
| N2 | - 0.126 (- 0.387) | - 0.105 (- 0.389) | - 0.245 (- 0.646) | - 0.273 (- 0.646) |
| C3 | - 0.002 | 0.032 | 0.005 | 0.068 |
| C4 | - 0.011 | - 0.027 | - 0.021 | - 0.059 |
| C5 | - 0.011 | 0.026 | - 0.018 | 0.059 |
| C6 | - 0.002 | - 0.031 | 0.011 | - 0.088 |
| C7 | - 0.011 | 0.026 | - 0.018 | 0.058 |
| C8 | - 0.011 | - 0.027 | - 0.021 | - 0.059 |
| N9 | - 0.126 (- 0.388) | 0.131 (- 0.388) | - 0.464 (- 0.588) | 0.503 (- 0.585) |
| U10 | 1.240 (+0.828) | - 1.280 (+0.827) | 1.658 (+0.872) | - 1.779 (+0.876) |

Comme attendu, les résultats du tableau 3 montrent que les deux ions U(V), portent une charge positive nette de +0.86 en moyenne par calcul B3LYP. Ces valeurs, sont nettement inférieures à l'état d'oxydation formel (+5) et ceci est dû à la donation électronique des ligands envers les métaux par du transfert de charge. Il faut noter que toutes les polarisations atomiques de spin augmentent de manière significative en valeur absolue en passant de la méthode BP86 à B3LYP que se soit pour l'état HS ou BS. Les polarisations de spin en B3LYP sur les deux ions d'uranium(V), pour les deux états HS (1.535 et 1.658) et BS (1.607, - 1.779), respectivement, sont différentes dans le cas de HS de la valeur 1 des ions à l'état libre. En outre, les valeurs absolues plus élevées des polarisations de spin dans l'état BS comparées à celles obtenues en HS, sont à l'origine de sa stabilisation (BS).

3.4. Analyse orbitale de l'interaction d'échange magnétique:

Le mécanisme émergent de la délocalisation de spin, qui favoriserait la communication entre les centres magnétiques à travers le ligand pontant, est probablement également dû aux interactions liantes fortes entre les orbitales 5f d'uranium(V) et le système π du ligand bis(imide). Le diagramme des OM illustré sur la figure 5, montre à droite les OM mono-occupées (SOMOs) de l'état BS et à gauche, leurs analogues en HS. Dans ce diagramme, %(6d/5f/U/ligand) représente le poids respectif des orbitales 6d, 5f, les deux ions U(V) et le ligand pontant avec leurs OM correspondantes.

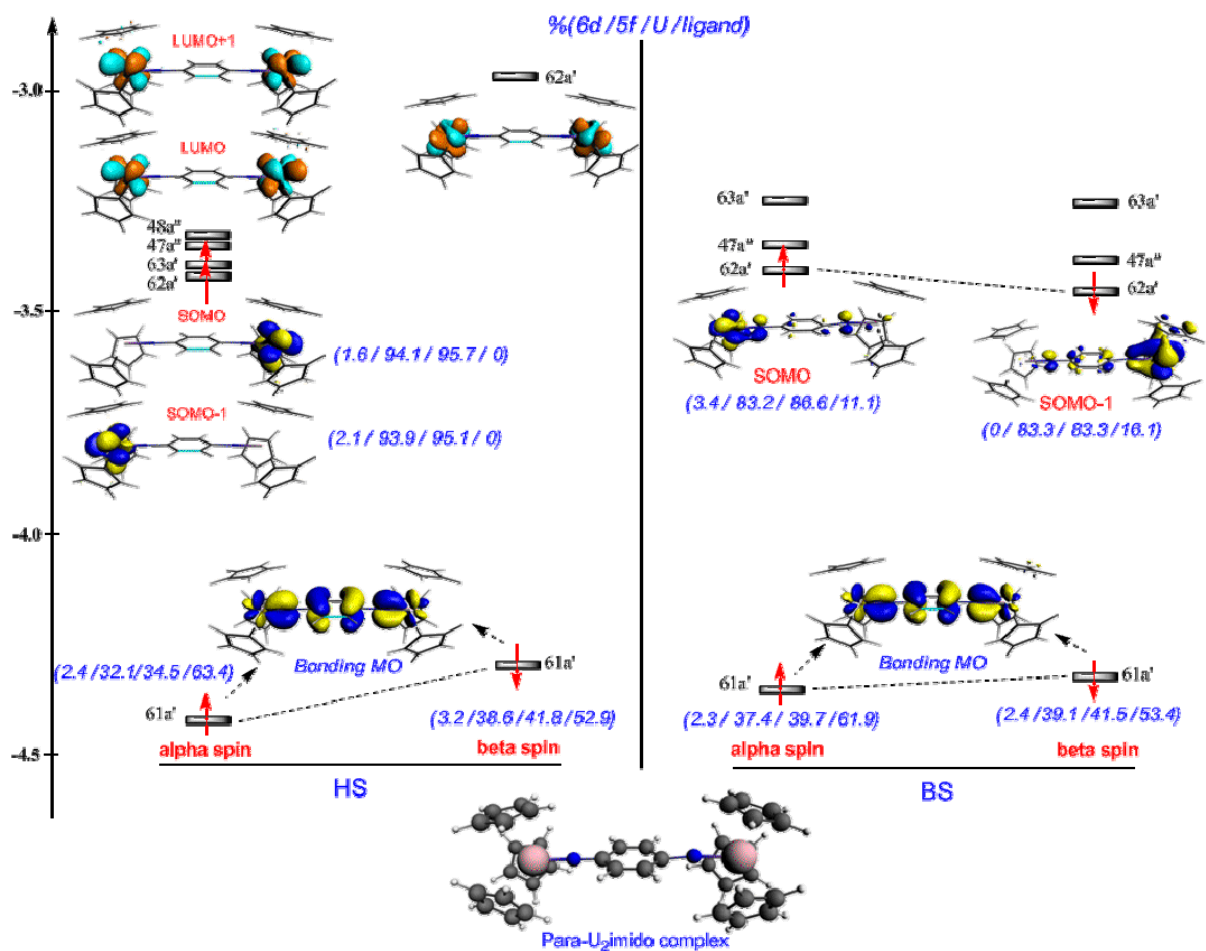


Figure 5 : Diagramme des OM calculées en méthode ZORA/B3LYP des états HS et BS de l'isomère para-U₂imido (Cs).

A l'état HS (triplet), la SOMO et SOMO-1 (à savoir celles de symétrie 63a' et 62a'), sont essentiellement à caractère 5f métallique avec aucune contribution du ligand pontant. Au contraire, à l'état BS, les SOMOs correspondantes (à savoir α -62a' et β -62a'), sont différentes de manière significative et apparaissent plus délocalisées avec une contribution non négligeable du ligand bis(imide) comme le montre le pourcentage orbitalaire. Immédiatement plus bas en énergie que ces SOMOs frontières, les niveaux moléculaires de numéro 61 et de symétrie a', sont complètement délocalisés pour les deux états HS et BS, le long du chemin reliant les deux centres métalliques magnétiques et le ligand pontant ; ces OM à caractère liant prépondérant, mettent en évidence la présence d'interactions π -liantes, impliquant les orbitales 5f d'uranium et celle de type π du ligand bis(imide).

4. Conclusion

Les interactions de couplage et d'échange magnétique dans les deux complexes isomères diuranium(V) bis(imide) *para*- $[(C_5H_4)_3U]_2(\mu-1,4-N_2C_6H_4)$ and *mé*ta- $[(C_5H_4)_3U]_2(\mu-1,3-N_2C_6H_4)$, ont été analysées pour la première fois en utilisant des calculs DFT/ZORA relativistes, combinant l'approche *broken symmetry* (BS) et deux fonctionnelles GGA pure (BP86) et hybride (B3LYP). L'approche théorique basée sur la méthode hybride B3LYP, a été utilisée avec succès pour prédire le comportement ferromagnétique et antiferromagnétique des isomères *mé*ta- U_2 imide et *para*- U_2 imide, respectivement.

Ce défaut de la méthode GGA BP86 dans la prédiction du caractère antiferro du complexe *para*- U_2 imide, n'est pas surprenant. Le couplage d'échange magnétique a été rationalisé en considérant les distributions des densités de spin atomique et les populations Mulliken de spin. L'analyse de la distribution de densité de spin de l'isomère *para*- U_2 imide dans son état BS, obtenue par calcul B3LYP, révèle que les deux mécanismes à savoir, polarisation et délocalisation de spin, contribuent aux interactions antiferromagnétiques de ce complexe. De plus, du point de vue des OM, l'interaction antiferromagnétique entre les deux ions U(V) favorisée par le système aromatique π du ligand pontant, est également dû au recouvrement effectif π entre les orbitales 5f et les atomes d'azote portés par le ligand.

5. References:

- [1] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993.
- [2] (a) C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2369.
(b) R. Sessoli, D. Gatteschi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 268.
(c) J.R. Long, in: P. Yang (Ed.), *Molecular Cluster Magnets in Chemistry of Nanostructured Materials*, World Scientific, Hong Kong, 2003, p. 291;
(d) R. Sessoli, H.L. Tsai, A.R. Schake, S.Y. Wang, J.B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 1804.
(e) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M.A. Novak, *Nature* 365 (1993) 141.
- [3] (a) K. Osanai, A. Okazawa, T. Nogami, T. Ishida, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 14008;
(b) O. Atakol, R. Boca, I. Ercan, F. Ercan, H. Fuess, W. Haase, R. Herchel, *Chem. Phys. Lett.* 423 (2006) 192.
- [4] (a) C.J. Calzado, J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Arino, N. Suaud, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 5889;
(b) J.I. Kim, H.Y. Kwak, J.H. Yoon, D.W. Ryu, I.Y. Yoo, N. Yang, B. Ki Cho, J.-G. Park, H. Lee, C.S. Hong, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 2956;
(c) M. Andruh, J.P. Costes, C. Diaz, S. Gao, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 3342.
- [5] (a) M. Affronte, F. Troiani, A. Ghirri, S. Carretta, P. Santini, V. Corradini, R. Schuecker, C. Muryn, G. Timco, R.E. Winpenney, *Dalton Trans.* (2006) 2810;
(b) C.J. Milios, R. Inglis, A. Vinslava, R. Bagai, W. Wernsdorfer, S. Parsons, S.P. Perlepes, G. Christou, E.K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12505;
(c) L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nat. Mater.* 7 (2008) 179;
(d) G. Ciasca, M. De Seta, G. Capellini, F. Evangelisti, M. Ortolani, M. Virgilio, G. Grosso, A. Nucara, P. Calvani, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 7.
- [6] (a) M.M. Rohmer, A. Strich, M. Bénard, J.-P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 9126;
(b) P. Kiehl, M.-M. Rohmer, M. Bénard, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 3151;
(c) X. Lopéz, M.Y. Huang, G.C. Huang, S.M. Peng, F.Y. Li, M. Bénard, M.M. Rohmer, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 9075;
(d) G.C. Huang, M. Bénard, M.M. Rohmer, L.-An Li, M.J. Chiu, C.Y. Yeh, G.H. Lee, S.M. Peng, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008) 1767;
(e) P. Labéguerie, M.M. Rohmer, M. Bénard, *J. Chin. Chem. Soc.* 56 (2009) 22;
(f) R.H. Ismayilov, W.Z. Wang, G.H. Lee, C.Y. Yeh, S.A. Hua, Y. Song, M.M. Rohmer, M. Bénard, S.-M. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 2045.
- [7] (a) B. Gillon, C. Mathonire, E. Ruiz, S. Alvarez, A. Cousson, T.M. Rajendiran, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 14433;
(b) I. Ciofini, C.A. Daul, *Coord. Chem. Rev.* 238-239 (2003) 187.
- [8] (a) A. Bencini, J.P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J. Garcia-Tojal, D. Gatteschi, F. Totti, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 2150;
(b) A. Bencini, *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 3820;
(c) C. Albonico, A. Bencini, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1934;
(d) T. Korzeniak, C. Desplanches, R. Podgajny, C. Giménez-Saiz, K. Stadnicka, M. Rams, B. Sieklucka, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 2865.

- [9] (a) E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, *J. Comput. Chem.* 20 (1999) 1391;
 (b) E. Ruiz, A. Rodríguez-Forteza, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, *J. Comput. Chem.* 24 (2003) 982;
 (c) F. Nunzi, E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 618;
 (d) E. Ruiz, T. Cauchy, J. Cano, R. Costa, J. Tercero, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 7420.
- [10] (a) E.A.A. Noh, J. Zhang, *Chem. Phys.* 330 (2006) 82;
 (b) E.A.A. Noh, J. Zhang, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 867 (2008) 33;
 (c) E.A.A. Noh, J. Zhang, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 896 (2009) 54;
 (d) F. Yan, Z. Chen, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 6295.
- [11] (a) C. Adamo, V. Barone, A. Bencini, F. Totti, I. Ciofini, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 1996;
 (b) C. Adamo, V. Barone, A. Bencini, R. Broer, M. Filatov, N. M. Harrison, F. Illas, J.-P. Malrieu, I. d. P. R. Moreira, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 107101;
 (c) M. Atanasov, P. Comba, C. A. Daul, *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 13332;
 (d) M. Atanasov, P. Comba, C. A. Daul, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 2449;
 (e) M. Atanasova, P. Comba, S. Hausberg, B. Martin, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 2306;
 (f) P. Comba, S. Hausberg, B. Martin, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 6751.
- [12] (a) L.J. Noodleman, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 5737;
 (b) L.J. Noodleman, E.R. Davidson, *Chem. Phys.* 109 (1986) 131;
 (c) L.J. Noodleman, C.Y. Peng, D.A. Case, J.M. Mouesca, *Coord. Chem. Rev.* 144 (1995) 199.
- [13] (a) R.K. Rosen, R.A. Andersen, N.M. Edelstein, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4588;
 (b) W.W. Lukens, M. D. Walter, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 4458.
- [14] (a) P.L. Diaconescu, P.L. Arnold, T.A. Baker, D.J. Mindiola, C.C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 6108;
 (b) A.R. Fox, S.C. Bart, K. Meyer, C.C. Cummins, *Nature* 455 (2008) 341.
- [15] (a) P. Roussel, W. Errington, N. Kaltsoyannis, P. Scott, *J. Organomet. Chem.* 635 (2001) 69;
 (b) F.G.N. Cloke, J.C. Green, N. Kaltsoyannis, *Organometallics* 23 (2004) 832;
 (c) A.J. Gaunt, S.D. Reilly, A.E. Enriquez, B.L. Scott, J.A. Ibers, P. Sekar, K.I.M. Ingram, N. Kaltsoyannis, M.P. Neu, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 29;
 (d) W.J. Evans, E. Montalvo, S.A. Kozimor, K.A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 12258.
- [16] (a) S.A. Kozimor, B.M. Bartlett, J.D. Rinehart, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 10672;
 (b) M.J. Monreal, C.T. Carver, P.L. Diaconescu, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 7226;
 (c) G. Rajaraman, F. Totti, A. Bencini, A. Caneschi, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Dalton Trans.* (2009) 3153;
 (d) J.D. Rinehart, T.D. Harris, S.A. Kozimor, B.M. Bartlett, J.R. Long, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 3382;
 (e) S.G. Minasian, J.L. Krinsky, J.D. Rinehart, R. Copping, T. Tyliczszak, M. Janousch, D.K. Shuh, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 13767.

- [17] (a) E.J. Schelter, J.M. Veauthier, J.D. Thompson, B.L. Scott, K.D. John, D.E. Morris, J.L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 2198;
 (b) E.J. Schelter, J.M. Veauthier, C.R. Graves, K.D. John, B.L. Scott, J.D. Thompson, J.A. Pool-Davis-Tournear, D.E. Morris, J.L. Kiplinger, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 7782;
 (c) J.M. Veauthier, E.J. Schelter, C.N. Carlson, B.L. Scott, R.E. Da Re, J.D. Thompson, J.L. Kiplinger, D.E. Morris, K.D. John, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 5841;
 (d) L.P. Spencer, E.J. Schelter, P. Yang, R.L. Gdula, B.L. Scott, J.D. Thompson, J.L. Kiplinger, E.R. Batista, J.M. Boncella, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 3795.
- [18] B.S. Newell, A.K. Rapp, M.P. Shores, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 1595.
- [19] (a) J.C. Berthet, M. Ephritikhine, *Coord. Chem. Rev.* 178 (1998) 83;
 (b) T. Le Borgne, M. Lance, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.* 598 (2000) 313;
 (c) T. Le Borgne, E. Rivière, J. Marrot, P. Thuéry, J.J. Girerd, M. Ephritikhine, *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 774;
 (d) L. Salmon, P. Thuéry, E. Rivière, J.J. Girerd, M. Ephritikhine, *Dalton Trans.* (2003) 2872;
 (e) L. Salmon, P. Thuéry, E. Rivière, M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 83.
- [20] (a) P.L. Diaconescu, C.C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 7660;
 (b) W.J. Evans, S.A. Kozimor, J.W. Ziller, N. Kaltsoyannis, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 14533.
- [21] (a) R. Caballol, O. Castell, F. Illas, I. P. Moreira, J.P. Malrieu, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 7860;
 (b) B.N. Figgis, M.A. Hitchman, *Ligand Field Theory and its Applications*, Wiley, 2000.
- [22] (a) A. Fouqueau, M.E. Casida, L.M.L. Daku, A. Hauser, F. Neese, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 044110;
 (b) F. Neese, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 526.
- [23] (a) M. Mitani, H. Mori, Y. Takano, D. Yamaki, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 4035;
 (b) Y. Takano, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, N. Koga, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 450;
 (c) T. Onishi, D. Yamaki, K. Yamaguchi, Y. Takano, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 9747;
 (d) M. Shoji, K. Koizumi, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* 432 (2006) 343.
- [24] (a) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648;
 (b) C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 785.
- [25] ADF2010.02, SCM; Theoretical Chemistry, Vrije University: Amsterdam, The Netherlands. <http://www.scm.com>
- [26] (a) E. van Lenthe, E.J. Baerends, J.G. Snijders, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 4597;
 (b) E. van Lenthe, E.J. Baerends, J.G. Snijders, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 9783;
 (c) E. van Lenthe, A. Ehlers, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 8943.
 (d) P. Pyykkö, Relativistic Effects in Structural Chemistry, *Chem. Rev.* 1988, 88, 563–594
- [27] (a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098;

- (b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 7406.
- [28] (a) L. Belkhiri, R. Lissillour, A. Boucekkine. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 757 (2005) 155;
(b) A. El Kechai, S. Meskaldji, A. Boucekkine, L. Belkhiri, D. Bouchet, M. Amarouche, C. Clappe, D. Hauchard, M. Ephritikhine, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 954 (2010) 115.
- [29] (a) S. Meskaldji, L. Belkhiri, T. Arliguie, M. Fourmigué, M. Ephritikhine, A. Boucekkine, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 3192;
(b) A. El Kechai, A. Boucekkine, L. Belkhiri, D. Hauchard, C. Clappe, M. Ephritikhine. *C. R. Chimie* 13 (2010) 860.
- [30] (a) C.R. Graves, P. Yang, S.A. Kozimor, A.E. Vaughn, D.L. Clark, S.D. Conradson, E.J. Schelter, B.L. Scott, J.D. Thompson, P.J. Hay, D.E. Morris, J.L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 5272;
(b) A.R. Fox, S.E. Creutz, C.C. Cummins, *Dalton Trans.* 39 (2010) 6632.
- [31] (a) G.A.; Shamov, G. Schreckenbach, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 10961;
(b) E.J. Schelter, P. Yang, B.L. Scott, J.D. Thompson, R.L. Martin, P.J. Hay, D.E. Morris, J.L. Kiplinger, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 7477.
- [32] J.G. Brennan, R. A. Andersen, *J. Amer. Chem. Soc.* 107 (1985) 514.
- [33] E. Ruiz, A. Rodriguez-Forteza, J. Tercero, T. Cauchy, C. Massobrio, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 074102.

CHAPITRE 4 :

**Etude DFT relativiste de l'interaction
d'échange magnétique de complexes ketimide
bimétalliques d'uranium (IV).**

Chapitre IV : Etude DFT relativiste de l'interaction d'échange magnétique de complexes kétimide bimétalliques d'uranium (IV).

1. Introduction:

Depuis la découverte en 1985 du premier composé aimant magnétique moléculaire, renfermant l'entité Cu_2Gd [1a], la chimie de cette classe nouvelle de matériaux fascinants de métaux de transition (nd) et de lanthanides (4f), continue de susciter un intérêt croissant tant au niveau expérimental [1-4] qu'au niveau théorique [5-11]. Ces molécules contenant un nombre fini de centres de spin (ions paramagnétiques), connectés à travers un ligand pontant, permettent d'étudier les concepts de base du magnétisme moléculaire, à savoir, les interactions de super-échange telles que évoquées par O. Kahn [12]. Elles constituent également des composés modèles pour le développement des aimants moléculaires singuliers ou de l'anglais « Single - Molecule *Magnets* (SMM) » et des matériaux multifonctionnels [1d-f].

Du point de vue théorique, comme précédemment mentionné dans le chapitre 3, la quantification du couplage magnétique peut être obtenue par des calculs de la constante J du couplage d'échange [6a, 8b, 9a]. Dans le cadre de la DFT, la constante J est généralement extraite du calcul des énergies de l'état haut spin (HS) et de l'état de symétrie de spin brisée « *Broken Symmetry* (BS) » [7, 13]. Cette technique initialement introduite par Noodleman et al. [14], a été utilisée avec succès en combinaison avec la fonctionnelle hybride B3LYP, dans le cas des radicaux moléculaires [5] et les complexes polynucléaires des éléments de transition d et ceux de type mixte lanthanide-métal de transition (4f-d) [5b, 6-11].

Durant cette dernière décennie, d'énormes progrès ont été réalisés dans l'élucidation des corrélations magnéto-structurales [9,11c,f]. Dans le cas des composés d'actinides, il est important de noter le regain d'intérêt pour des espèces bi- et tri-métalliques qui pourraient afficher des propriétés magnétiques [15]. En effet, des études récentes ont montré que ces composés organoactinides, peuvent être potentiellement exploités pour l'élaboration de systèmes d'aimants magnétiques moléculaires (SMMs) [15b]. De plus, de tels systèmes sont d'un intérêt fondamental au vu de la possible implication des orbitales 5f d'actinides dans les interactions d'échange magnétique comparées à leurs analogues 4f de lanthanides [15a,c].

Bien qu'un nombre important d'exemples de molécules contenant des actinides, affichant une signature claire du couplage d'échange magnétique ont été reportées [16-23], leur étude théorique demeure un défi pour les méthodes de chimie quantique comme souligné par J. D. Rinehart et al. [15d].

Une stratégie efficace pour promouvoir les interactions d'échange magnétique entre les ions métalliques d'actinides, consiste à utiliser des ligands covalents pontants. En effet, le couplage magnétique est souvent attribué aux interactions d'échange indirectes entre les centres porteurs de spin connectés par des ligands pontant fonctionnalisés [15b-d, 16, 20d, 21].

Par conséquent, l'utilisation d'un pont aromatique reliant deux centres métalliques fonctionnalisés, en combinaison avec l'extension radiale des orbitales 5f d'actinide, pourraient faciliter des interactions métal-métal électronique et magnétique significatives. Comme exemple, le ligand bis(imide) ou phénylènediimide, objet de l'étude précédente, a été utilisé en premier dans le complexe diuranium(V) *para*-imido $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_3\text{U}]_2(\mu\text{-}1,4\text{-N}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ caractérisé par un couplage antiferromagnétique $5f^1\text{-}5f^1$ significatif [16].

Depuis, plusieurs systèmes bi-nucléaire d'uranium (III), (IV) and (V) fascinants ont été synthétisés et leurs propriétés magnétiques mises en évidence expérimentalement par des mesures de susceptibilité [17-23]. Ces systèmes incluent par exemple, le complexe diuranium(IV) amide $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]_2[\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-HN}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]$ [22a], des complexes diuranium(III) à pont arène, tels que $[(\text{Mes}(\text{tBu})\text{N})_2\text{U}]_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)$ et $[(\text{Cp}^*)_2\text{U}]_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ [23b], cyclooctatetraényle $(\mu\text{-}\eta^8\text{:}\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{U}_2[\text{NC}(\text{tBu})\text{MesN}]_6$ ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$) [23a], des complexes poly-uranyle UO_2^+ [23d], trimétalliques d'actinide $[\text{Cp}^*_2\text{An}\{\text{N}=\text{C}(\text{Bz})(\text{tpy}\text{-An}'\text{Cp}^*_2)\}_2]$ manifestant une valence mixte ($\text{An} = \text{Th}^{\text{IV}}$, $\text{An}' = \text{U}^{\text{III}}$) [23e] ainsi que ceux de diuranium(IV) associés au ligand pontant pyrazolate $[\text{U}(\text{Me}_2\text{Pz})_4]_2$ ($\text{Me}_2\text{Pz} = 3,5\text{-diméthylpyrazolate}$) [19a].

Par ailleurs, des études récentes en vue d'élaborer des assemblages moléculaires de complexes contenant des ions actinides paramagnétiques, ont indiqué que le système π du ligand aromatique kétimide (1,4-phenylènedikétimide) pourrait conduire à un comportement magnétique intéressant [20]. Par conséquent, des complexes binucléaires $\text{An}^{\text{IV}}/\text{An}^{\text{IV}}$ (Th, U) bis(kétimide) $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2(\text{Cl})\text{An}]_2(\mu\text{-}\{\text{N}=\text{CMe}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-MeC}=\text{N}\})$, furent synthétisés par le groupe de Kiplinger et al. [20b]. Dans le cas de l'uranium, une communication électronique

métal-métal, se manifesterait entre les deux centres de spin $5f^2$ - $5f^2$ à travers le système aromatique pontant du ligand kétimide, similairement à son analogue imide.

Plus récemment, le ligand *para*- et *méta*-diéthynylbenzène (DEB) pontant a été également utilisé dans le cas de complexes bimétalliques isovalents U(IV)/U(IV) de formule $[(NN'_3)_2U_2(DEB)]$ [21]. Les investigations expérimentale et théorique de leur propriétés magnétiques, ont révélé un caractère ferro et antiferromagnétique plutôt faible pour les deux isomères *méta*- et *para*- $U_2(DEB)$, respectivement [21].

Un nouveau complexe bis(imido) diuranium(V) $[U(N^tBu)_2(I)(^tBu_2bpy)]_2$ démontrant un couplage antiferromagnétique modéré entre les deux centres de spin métallique $5f^1$ - $5f^1$ actifs, a été synthétisé récemment (2009) et étudié théoriquement par Kiplinger et al. [20d]. Pour ce système, des calculs DFT/B3LYP ont prédit correctement un état BS plus faible en énergie que l'état HS triplet, fournissant une valeur de constante de couplage d'échange J (-12 cm^{-1}) en accord avec les mesures expérimentales de susceptibilités.

Comme mentionné précédemment, l'exploitation et la modélisation des propriétés magnétiques de complexes d'actinides, requière une compréhension fondamentale du mécanisme promouvant et modulant la délocalisation électronique et les interactions d'échange magnétique entre centres de spin [15-23]. En plus de cet aspect fondamental, la chimie de coordination des actinides est très diverse et riche d'interactions métal-ligand, de motifs de substitution et de systèmes π et réseaux de ligands pontants, dont la compréhension est cruciale pour le développement de la chimie magnéto-structurale des organoactinides et pour clarifier la question du rôle que pourraient jouer les orbitales 5f d'actinides dans les interactions électronique et magnétique métal-métal à travers un pont aromatique [15d].

Dans ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés au complexe diuranium(IV) bis(kétimide) $[Cp'_2UCI]_2(\mu\text{-ketimide})$ ($Cp' = C_5Me_4Et$; kétimide = 1,4-phénylènediketimide) dont la structure cristalline est connue [20b,d] et pour lequel à notre connaissance, aucune étude théorique systématique a été entreprise à ce jour. Ce système contient deux électrons $5f^2$ actifs par centre connectés par un ligand π -bis(ketimide) aromatique (figure 1).

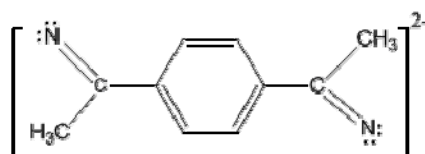


Figure 1: le ligand dianionique π -bis(ketimide)

Expérimentalement, un caractère antiferromagnétique est attendu dans le complexe en question, mais n'a pu être mis en évidence par les mesures de susceptibilité, bien que l'on ait statué par la voltamétrie que le complexe démontrait une communication électronique appréciable entre les deux centres métalliques à travers le système π -aromatique du ligand bis(ketimide) pontant [20b].

Pour notre part, nous avons présenté au chapitre précédent, une étude DFT relativiste publiée [24] sur son analogue bis(imido) diuranium(V) de configuration $5f^1-5f^1$ en utilisant la méthode ZORA/B3LYP couplée à l'approche « *broken symmetry* » BS de Noodleman [*] qui prédisait un couplage ferro et antiferromagnétique, respectivement pour l'isomère *mé*ta et *para*-bis(imido), en accord avec les données expérimentales [15b,16].

Ceci nous a encouragé à étendre notre approche DFT/ZORA/BS à l'étude des interactions d'échange magnétique du complexe diuranium(IV) bis(ketimide) en question. Nous considérerons en premier, le complexe modèle que nous notons U_2 ketimide où les co-ligands Cp' (C_5H_4Et) sont remplacés par leur analogues non-substitués Cp (C_5H_5). le rôle clé du ligand π -pontant aromatique bis(ketimide) et celui des orbitales 5f d'uranium(IV) sera particulièrement discuté. Comme suggéré par les auteurs [20b], nous considérerons également le système congénère hypothétique ThU ketimide, qui n'a pas été isolé expérimentalement, dans l'objectif d'étudier l'effet du remplacement d'un centre paramagnétique U(IV) $5f^2$ par son analogue diamagnétique Th(IV) $5f^0$.

2. Description du modèle et détails de la méthode computationnelle

Comme précédemment rapporté dans le troisième chapitre, consacré à l'étude du complexe bis(imido) diuranium(V), l'interaction magnétique entre deux centres spins, peut être décrite au moyen de l'Hamiltonien de Heisenberg, Dirac et Van Vleck (HDvV) [8, 25]. La constante de couplage J , peut être aussi extraite à partir de la différence des énergies des états HS et BS [7b, 8b]. La méthode DFT couplée à l'approche 'broken symmetry' (BS) initiée par Noodleman et al. [14]. s'est avérée ces dernières années, particulièrement avantageuse dans le

calcul et la prédiction des propriétés magnétiques de composés bimétalliques des métaux de transition ou mixtes d/4f [5b,6-11,27], contrairement aux approches *ab initio*, plus rigoureuses mais plus coûteuses, et qui demeurent applicables uniquement pour des systèmes réduits et simples.

La méthode DFT/ZORA/BS couplée à la fonctionnelle hybride B3LYP [28], que nous avons appliquée dans le chapitre précédent sur le complexe bis(imido), a permis de décrire correctement son comportement magnétique. Nous avons donc adopté la même technique DFT/ZORA/B3LYP/BS pour le calcul du complexe diuranium(IV) bis(kétimide). Aussi, comme pour le complexe bis(imido) diuranium(V) de configuration $5f^1-5f^1$, les corrections correspondant au couplage spin-orbite dans le cas du complexe bis(kétimide), n'ont pas été prises en compte puisque l'état d'oxydation des ions U(IV) ne change pas entre les deux états HS et BS. Ces corrections de spin-orbite sont de nature atomique pure [31, 32, 33], autrement dit, elles sont indépendantes de l'environnement de l'ion métallique pour un état d'oxydation donné.

Dans cette étude, la configuration électronique du métal est $5f^2$ pour chaque ion U(IV), quel que soit l'état HS ou BS, donc le fait de négliger la correction spin-orbite est à notre sens, une hypothèse valable. Des calculs DFT récents [20d, 21,24], entrepris sur le couplage d'échange magnétique des complexes biuranium(IV) and (V), n'ont pas tenu compte du spin-orbite.

En plus de la méthode hybride B3LYP, nous avons utilisé la fonctionnelle GGA Becke-Perdew (BP86) [34] pour le calcul et l'optimisation des géométries moléculaires en utilisant une base d'orbitales de valence ZORA/TZP triple- ζ de type Slater (STO) augmentées par un ensemble de fonctions de polarisation. L'approximation du cœur gelé '*frozen core*' où la densité de noyau est obtenue à partir des calculs Dirac-Slater à quatre composantes, a été également appliquée. Dans le cas de l'uranium, le cœur gelé est U[5d] avec les électrons de valence incluant les couches 5f/6s/6p/6d/7s/7p (14 électrons de valence). Les calculs en B3LYP, ont été effectués quant à eux, en prenant en compte tous les électrons (all electron).

Nos travaux précédents [31, 32] ainsi que de nombreuses études théoriques récentes [18b-c, 23b, 35b, 36b-c], ont montré que les calculs ZORA/BP86/TZP reproduisent les géométries expérimentales et les propriétés de l'état fondamental de composés d'éléments f

avec une précision satisfaisante. Il est à noter que plusieurs étapes ont été nécessaires pour obtenir des résultats convergents respectant la configuration aufbau de structure électronique $5f^2-5f^2$ pour le complexe binucléaire U_2 ketimide considéré.

L'optimisation de géométrie de l'état HS au niveau ZORA/BP86/TZP a été entreprise dans une première étape, en considérant la technique du *smearing* dans le programme ADF, permettant une occupation fractionnée à quatre électrons impairs des orbitales $5f^2-5f^2$. Ensuite, le *smearing* électronique est progressivement réduit jusqu'à l'obtention d'une distribution correcte des électrons 5f. Enfin, l'énergie de l'état BS (E_{BS}) est obtenue en réalisant un calcul 'single-point' en utilisant les OM optimisées de l'état HS comme point de départ et en changeant le spin en *beta* sur l'un des centre uranium(IV).

La visualisation moléculaire, les densités de spin et le dessin des OM ont été générés en utilisant le programme auxiliaire ADF-GUI [29].

3. Résultats et discussion

3.1. Description des géométries moléculaires:

Le ligand dianionique ketimide (1,4-phenylenediketimide) (figure 1) a démontré à travers des études récentes de structure électronique et spectroscopique [20, 35a, 36b-c], une grande capacité à promouvoir le transfert de charge ligand-métal. Il s'est avéré également être un ligand pontant efficace pour des systèmes moléculaires polynucléaires [23e].

Dans notre cas, la grande extension radiale des orbitales de valence 5f de l'uranium peut potentiellement fournir un recouvrement important avec le ligand pontant, en raison de l'interaction $U(5f)-N$ π -liante qui implique la paire libre de l'azote, améliorant ainsi la communication entre les deux centres métalliques pontés [20d,24].

Comme mentionné précédemment, nos systèmes ciblés sont le modèle bimétallique $[(Cp)_2UCl]_2(\mu\text{-ketimide})$ noté U_2 ketimide, le complexe caractérisé par diffraction des rayons X $[(C_5Me_4Et)_2UCl]_2(\mu\text{-ketimide})$ [20b] et l'espèce hypothétique mixte ThU ketimide.

Afin de pouvoir comparer le système U_2 ketimide homobimétallique $U(IV)/U(IV)$ et son analogue mixte $Th(IV)/U(IV)$ ThU kétimide, leurs géométries moléculaires ont été entièrement optimisées en symétrie C_s au niveau ZORA/BP86/TZP.

Les géométries optimisées ont été obtenues en considérant les deux états HS en triplet $5f^0-5f^2$ ($S = 1$) et quintet $5f^2-5f^2$ ($S = 2$) pour les deux complexes ThUketimide et U_2 ketimide, respectivement.

Les structures moléculaires obtenues pour les complexes modèles de ThUketimide et U_2 ketimide, sont représentées sur la figure 2.

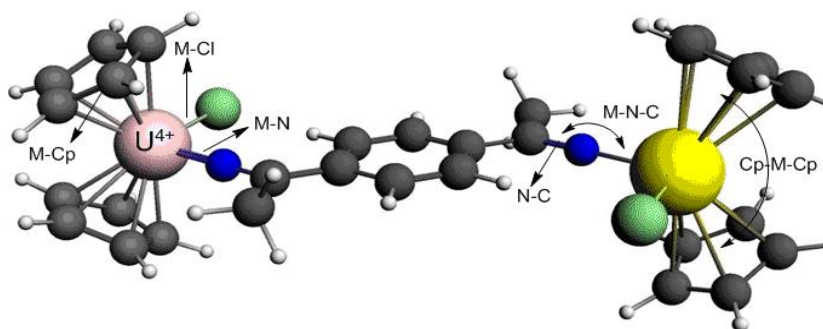


Figure 2: paramètres structuraux significatifs (valeurs dans le tableau 1).

Dans le tableau 1, sont donnés les longueurs et angles de liaisons optimisés des complexes modèles ThUketimide et U_2 ketimide en symétrie C_s , dans leurs états HS respectifs, triplet et quintet. Les paramètres structuraux RX pour les complexes $[(C_5Me_4Et)_2UCl]_2(\mu\text{-ketimide})$ et $[(C_5Me_5)_2ThCl]_2(\mu\text{-ketimide})$ [20b], sont également donnés dans le même tableau 1. Les paramètres géométriques sont définis sur la figure 2.

Tableau 1: Valeurs moyennes calculées des distances (Å) et angles de liaisons ($^\circ$) des complexes U_2 ketimide (U/U) et ThUketimide (Th/U) optimisées au niveau ZORA/BP86/TZP et valeurs RX*

| M/M' | M-N | M-Cl | N-C | M-M | M-Cp | M-N-C | Cp-M-Cp |
|--------------|-----------------|------------------|-----------------|---------------|--------------------|--------------|--------------|
| U/U | 2.088 | 2.609 | 1.307 | 11.057 | 2.472 | 178.6 | 125.1 |
| X-ray | 2.250(2) | 2.710(13) | 1.260(3) | 10.956 | 2.471-2.493 | 175.3 | 140.2 |
| Th/U | 2.219/2.104 | 2.666/2.580 | 1.275/1.296 | 11.034 | 2.564/2.458 | 179.8/179.2 | 126.8/125.5 |

*Paramètres structuraux RX disponibles pour le complexe $[(C_5Me_4Et)_2UCl]_2(\mu\text{-ketimide})$

Comme on peut le voir dans le tableau 1, il y a un bon accord entre la géométrie optimisée des espèces U/U et la structure déterminée au RX, rappelant que celle-ci porte des ligands C₅Me₄Et plus volumineux [20b] expliquant en partie pourquoi les distances U-N calculées sont sous-estimées.

Par ailleurs, en comparant les deux structures optimisées Th/U et U/U, on peut voir que les différences dans les longueurs de liaisons métal-ligand, sont dues partiellement aux variations du rayon ionique Th(IV) vs. U(IV), le rayon de Th(IV) est 0.05 Å plus grand que celui de l'U(IV) [38], mais aussi au caractère covalent des liaisons plus important chez le complexe d'U(IV).

A partir du tableau 1, il est à noter que les distances de liaisons U-N sont de l'ordre de liaisons multiples en accord avec les données structurales expérimentales de complexes kétimide et imide analogues trouvés dans la littérature [20, 31b, 35a]. La coordination U-N-C quasi-linéaire est aussi indicative de liaison multiple. Une telle coordination dans le complexe diuranium(IV), à travers le ligand pontant kétimide (1,4-phenylenediketimide), qui apparaît aussi dans l'espèce bis(imido) diuranium(V) [16, 24], est susceptible de maximiser les possibilités de communications électronique et magnétique entre les centres métalliques.

De nombreux auteurs [31b, 35a, 36b-c] ont attribué cette coordination U-N-C linéaire particulière, à une participation significative des orbitales 5f de l'uranium dans les liaisons métal-azote. Cette coordination U-N(ketimide), montre à la fois des interactions σ et π entre les centres métalliques et le ligand pontant bis(ketimide) à travers les paires d'électrons libres de l'azote.

Nous nous attendons également à ce que les orbitales 5f d'uranium ne sont pas seulement responsables de cette géométrie particulière, mais peuvent jouer un rôle clé dans l'interaction d'échange magnétique en conjonction avec l'espaceur aromatique π -conjugué.

Ce point sera étayé par l'analyse des OM suivante.

3.2. Evaluation DFT de la constant J du couplage d'échange:

Nous étudions maintenant le caractère magnétique des complexes considérés en partant du complexe modèle U₂ketimide et de la structure RX [Cp'₂UCl]₂(μ -ketimide) réelle. Nous

rappelons que le caractère antiferromagnétique de ce dernier n'a pas été clairement mis en évidence expérimentalement par des mesures de température variable [20b]. L'étude du complexe ThUketimide hypothétique, viendra après en soutien. Le système U₂ketimide montrant une configuration 5f²-5f² sera considéré dans ses états HS(↑↑-↑↑) et BS(↑↑-↓↓).

Sur la base de l'Hamiltonien HDvV ($\hat{H} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$), la constante du couplage d'échange J peut être extraite à partir de la différence d'énergie $\Delta E = E_{BS} - E_{HS}$ des états HS et BS [9-14]. Selon l'approche du spin projeté 'spin-projected (SP)' [14a], les énergies d'un complexe à deux centres A et B, peut être liée à la constante de couplage J comme suit :

$$J_{AB} = (E_{BS} - E_{HS})/2S_A S_B \quad (1)$$

alors que dans l'approche de spin non projeté 'non spin-projected (NP)' [9a], les énergies correspondantes sont liées au couplage J par la relation :

$$J_{AB} = (E_{BS} - E_{HS})/(2S_A S_B + S_B) \quad (2)$$

où S_A et S_B , sont les moments de spin angulaire totaux. Dans notre cas $S_A = S_B = 1$ ainsi, les équations (1) and (2) conduisent respectivement, à $J = \Delta E/2$ et $J = \Delta E/3$.

De nombreux auteurs soutiennent l'Eq. 1 qui représente le meilleur compromis physiquement acceptable, entre le modèle HDvV et celui de la méthode DFT/BS [13a, 25a].

En plus de ces deux approches, la méthode du spin projeté de Yamaguchi et al. [27a] conduit à l'expression suivante de J (3):

$$J_{AB} = (E_{BS} - E_{HS})/(\langle S^2 \rangle_{HS} - \langle S^2 \rangle_{BS}) \quad (3)$$

où $\langle S^2 \rangle_{HS}$ et $\langle S^2 \rangle_{BS}$ sont les valeurs de l'opérateur carré de spin \hat{S}^2 respectivement pour les états HS et BS.

Pour étudier l'effet d'une petite modification de la géométrie sur les propriétés calculées, nous avons calculé en plus du modèle U₂ketimide dans sa structure optimisée, le complexe réel diuranium(IV) [Cp'₂UCl]₂(μ-ketimide) en utilisant sa géométrie RX [20b]. Dans le tableau 2, sont reportées les différences d'énergie calculées $\Delta E = E_{BS} - E_{HS}$, la moyenne des valeurs de l'opérateur carré de spin $\langle S^2 \rangle$ et celles de la constante du couplage d'échange J (cm⁻¹) calculée en utilisant les trois expressions précitées. Dans ce tableau, les valeurs calculées pour

le complexe réel et le modèle U₂ketimide, ont été obtenus au moyen des fonctionnelles BP86 B3LYP.

Tableau 2: Différences d'énergie ΔE (eV and cm^{-1}), valeurs $\langle S^2 \rangle$ et constante de couplage d'échange calculées $J(\text{cm}^{-1})$ pour les le modèle U₂ketimide (géométrie optimisée) et le complexe réel (structure RX).

| complexe Diuranium | $\Delta E_{(\text{BS-HS})}$ cm^{-1} | $\langle S^2 \rangle_{\text{HS}}$ | $\langle S^2 \rangle_{\text{BS}}$ | $J^{(1)}$ | $J^{(2)}$ | $J^{(3)}$ |
|---|---|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| modèle U₂ketimide | | | | | | |
| BP86 | -437.2 | 6.073 | 1.942 | -218.1 | -145.1 | -105.8 |
| B3LYP | -9.3 | 6.038 | 2.039 | -4.6 | -3.1 | -2.3 |
| complexe RX | | | | | | |
| BP86 | -680.4 | 6.095 | 2.044 | -340.2 | -226.8 | -170.1 |
| B3LYP | -6.9 | 6.046 | 2.047 | -3.4 | -2.3 | -1.7 |

$\langle S^2 \rangle$ présente la valeur attendue, c'est à dire de l'ordre de 2 pour le BS et 6 pour l'état HS, montrant une contamination de spin faible pour ce dernier (HS). Une observation importante à partir des résultats du tableau 2 est que, contrairement à B3LYP, le fonctionnelle BP86 conduit à des différences importantes d'énergie entre l'état HS et BS. Comme souligné par d'autres auteurs [9, 11, 13], les valeurs résultantes de constante de couplage d'échange J , dans le cas GGA, sont systématiquement plus grande en valeur absolue, que celles attendues pour de tels systèmes [15d, 16, 20d, 21]. Nous avons obtenu la même surestimation en utilisant une autre fonctionnelle GGA.

Nous notons que la méthode B3LYP prédit un caractère antiferromagnétique plutôt faible aussi bien pour le complexe réel (-1.7 to -3.4 cm^{-1}) que pour le modèle U₂ketimide (de -2.3 à -4.6 cm^{-1}). A notre connaissance, aucune valeur de la constante de couplage n'a été publiée jusqu'à présent pour ces complexes, de sorte qu'une comparaison directe n'est pas possible. Toutefois, ces faibles valeurs de J ne sont pas inattendues pour de complexes bimétalliques d'uranium(IV) [21]. En outre, il convient de noter que les constantes de couplage dans le cas de complexes binucléaires analogues d'uranium(V), de configuration $5f^1-5f^1$, comme pour le bis(imide) $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}]_2(\mu\text{-imido})$, sont plus élevées en valeur absolue que celles calculées pour les complexes U(IV) $5f^2-5f^2$ [15b, 24].

3.3. Calcul de la structure électronique

3.3.a. distribution de la densité de spin :

Le caractère magnétique de complexes binucléaires peut être bien expliqué en considérant les distributions de densité de spin dans les états HS et BS, comme cela a été déjà démontré par d'autres auteurs [6a, 7a, b 10,19, 21]. Certains mécanismes ont été proposés pour expliquer le couplage d'échange entre les centres magnétiques, à savoir la polarisation et la délocalisation de spin, des phénomènes bien connus dans le cas de complexe magnétiques de métaux de transition d [13b, 10, 26, 27] et décrits au début par O. Kahn [12].

Les distributions obtenues de densité de spin (différences entre les densités d'électrons α et β) pour le complexe modèle U2ketimide sont illustrées sur la figure 3.

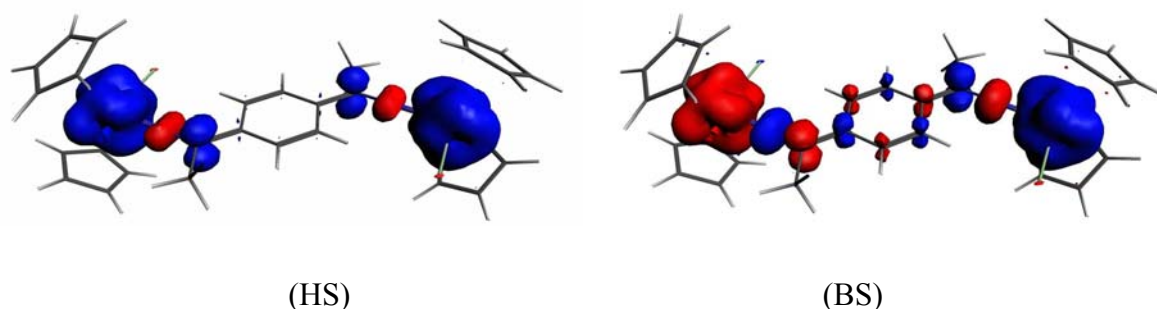


Figure 3: Distributions ZORA/B3LYP de densité de spin pour les états HS (quintet) et BS du complexe modèle U2ketimide (couleur bleu: densité positive, rouge: densité négative). La surface isodensité correspond à une valeur de $0,0025 \text{ e bohr}^{-3}$.

Nous notons que l'état HS présente des densités de spin quasi-localisées sur les deux centres d'uranium magnétiques avec des valeurs non négligeables sur leurs atomes voisins les plus proches, mais pas de délocalisation de spin dans sur noyau phényle. Au contraire, la distribution BS de la densité de spin, montre que les deux centres magnétiques sont couplés de manière antiferromagnétique, avec d'importantes contributions de densité de spin des atomes du ligand bis(kétimide). L'alternance du signe des densités de spin le long du chemin reliant les deux centres magnétiques, en raison de l'effet de la polarisation de spin, soutient l'existence d'un couplage d'échange. Il est intéressant de noter que, en raison du nombre pair d'atomes constituant le chemin reliant les deux centres métalliques, une interaction

antiferromagnétique due à la polarisation de spin est possible. Nous avons observé le même comportement dans le cas des complexes bis(imido) $5f^1 5f^1$ d'uranium(V) [24]; l'isomère para pour lequel, le pont reliant les deux centres magnétiques U(V) et contenant un nombre pair d'atomes est antiferromagnétique, alors que l'isomère méta, contenant un nombre impair d'atomes de liaison, est ferromagnétique. Dans ce dernier cas, l'alternance du signe des densités de spin le long du pont est obtenu pour l'état HS du complexe. Ainsi, la topologie du chemin ou pont reliant les centres métalliques, détermine le caractère magnétique gouverné par les effets de la polarisation de spin de tels complexes binucléaires.

Notons aussi que les ligands Cp ne sont pratiquement pas impliqués dans ce couplage, clarifiant partiellement pourquoi le modèle U₂kétimide, à savoir $[\text{Cp}_2\text{UCl}]_2(\mu\text{-ketimide})$ et la structure réelle portant les Cp' substitués $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{UCl}]_2(\mu\text{-ketimide})$, conduisent à des valeurs voisines de la constantes J. Le couplage antiferromagnétique est également précisé par les signes en alternance des polarisations de spin atomiques de Mulliken (différence des charges atomiques α et β) correspondant à l'état BS le long du chemin reliant les deux centres métalliques magnétiques, tel que indiqué dans le tableau 3. En dépit de ses défauts connus, l'analyse de population de Mulliken demeure un outil utile pour comparer la variation des populations électroniques dans des séries homogènes de composés calculés au même niveau de la théorie.

Dans le tableau 3, les atomes sont numérotés comme indiqué sur la figure 4, les valeurs calculées pour la structure RX sont données entre parenthèses.

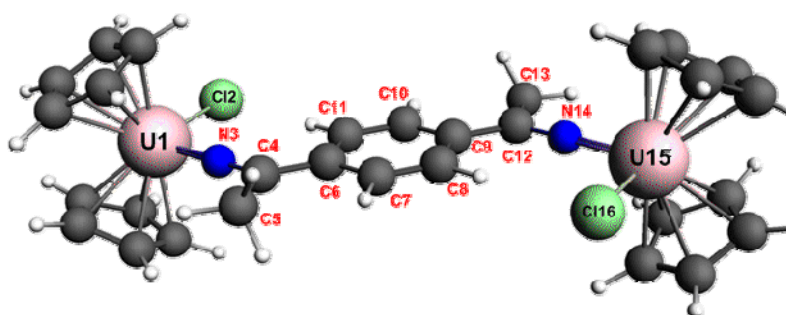


Figure 4: numérotation des atomes du modèle U₂kétimide.

Table 3: populations Mulliken de spin en méthode ZORA/B3LYP pour les états HS et BS du complexe modèle U₂ketimide (pour le complexe réel, les valeurs calculées sont données entre parenthèses).

| U ₂ ketimide | HS | | BS | |
|-------------------------|--------|----------|--------|----------|
| Atomes | | | | |
| U1 | 2.148 | (2.174) | 2.146 | (2.172) |
| Cl2 | -0.043 | (-0.042) | -0.041 | (-0.022) |
| N3 | -0.090 | (-0.087) | -0.129 | (-0.110) |
| C4 | 0.136 | (0.131) | 0.126 | (0.114) |
| C5 | -0.017 | (-0.016) | -0.047 | (-0.036) |
| C6 | -0.013 | (-0.010) | -0.057 | (-0.039) |
| C7 | 0.018 | (0.016) | 0.037 | (0.021) |
| C8 | 0.013 | (0.011) | -0.043 | (-0.022) |
| C9 | -0.013 | (-0.014) | 0.057 | (0.029) |
| C10 | 0.011 | (0.012) | -0.037 | (-0.021) |
| C11 | 0.013 | (0.010) | 0.043 | (0.022) |
| C12 | 0.136 | (0.110) | -0.126 | (-0.114) |
| C13 | -0.017 | (-0.012) | 0.017 | (0.015) |
| N14 | -0.090 | (-0.087) | 0.129 | (0.110) |
| U15 | 2.149 | (2.174) | -2.147 | (-2.172) |
| Cl16 | -0.044 | (-0.042) | 0.041 | (0.022) |

Comme prévu, sur la base des distributions de densité électronique de spin, les polarisations de spin atomiques des atomes reliant les deux centres métalliques, augmentent de manière significative en valeur absolue lors du passage de l'état HS BS. Cela confirme le rôle clé du ligand pontant pour promouvoir les communications électroniques métal-métal à l'origine des interactions de couplage d'échange dans l'état antiferromagnétique. Il est également intéressant de noter que le complexe modèle et son analogue réel, affichent des populations de spin quasi-similaires dans l'état HS, alors qu'elles diffèrent légèrement dans l'état BS.

L'effet de la substitution d'un métal paramagnétique U(5f²) par un métal diamagnétique Th(5f⁰) sur les populations de spin atomiques, apparaît dans le tableau 4 (même numérotation atomique comme pour la figure 3) où sont présentés les valeurs du complexe hypothétique Th^{IV}/U^{IV}:ThUketimide. Nous rappelons qu'un tel complexe bimétallique mixte, n'a pas été isolé expérimentalement, dont l'objectif est d'estimer la constante de couplage dans le complexe U(IV)/U(IV) [20b] par la technique de la soustraction diamagnétique connue [15b].

Table 4: populations Mulliken de spin en méthode ZORA/B3LYP du complexe modèle ThUketimide.

| Atomes | U1 | Cl2 | N3 | C4 | C5 | C6 | C7 | C8 |
|--------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|-------|
| | 2.125 | -0.023 | -0.046 | 0.004 | -0.002 | -0.003 | 0.000 | 0.000 |
| | C9 | C10 | C11 | C12 | C13 | N14 | Th15 | Cl16 |
| | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |

À partir des résultats du tableau 4, on peut voir que les populations de spin sont égales à zéro pour le thorium, les atomes de chlore et de l'azote directement liés à celui-ci et les atomes du ligand pontant. Les atomes Cl(2) et N(3), liés à l'ion paramagnétique U(IV), sont les seuls pour lesquels les populations de spin sont relativement élevées avec des valeurs négatives en raison de l'effet de polarisation de spin du centre de spin U(IV). Ce système mixte illustre bien l'effet du remplacement d'un centre paramagnétique U(IV) par un centre Th(IV) diamagnétique qui affecte considérablement la polarisation de spin; les densités de spin tendent vers zéro au-delà des premiers voisins du centre paramagnétique. Il est évident qu'aucune interaction d'échange magnétique ne pourrait se produire dans un tel système.

3.3.b. Analyse orbitaire :

Le diagramme des MO du modèle U2ketimide calculé en symétrie Cs(yz) et représenté sur la figure 5, montre sur le côté gauche, les orbitales moléculaires mono-occupées (SOMOs) de l'état HS et les SOMOs BS correspondants sur le côté droit. Dans ce diagramme, le pourcentage % (6d/5f/U/ligand) représente le poids des orbitales 6d, 5f, respectivement, le métal d'uranium et le ligand pontant avec le dessin des OM.

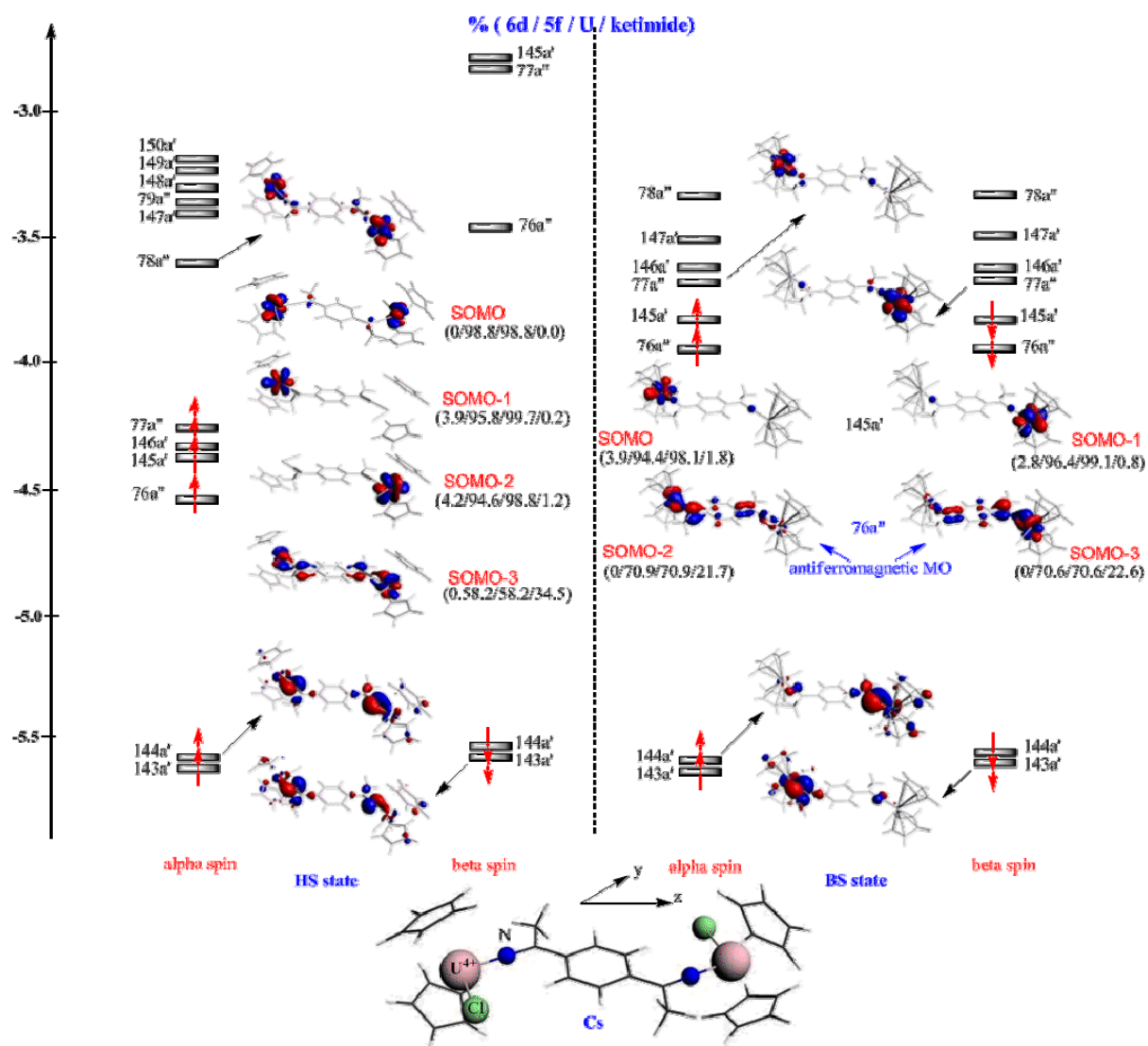


Figure 5: Le diagramme des OM frontière B3LYP des états HS et BS du complexe modèle U_2 ketimide en symétrie $C_s(yz)$.

Dans l'état HS, les quatre OM α les plus hautes occupées, à l'exception de la SOMO-3 ($76a''$), à savoir les SOMOs # $77a''$, $145a'$ and $146a'$, sont essentiellement à caractère métallique 5f majoritaire avec aucune contribution du ligand kétimide. Dans l'état BS au contraire, les SOMOs # α - $76a''$ et β - $76a''$, sont significativement différentes et semblent être plus délocalisées avec une contribution non négligeable du ligand bis(kétimide) comme en témoignent les pourcentages des orbitales.

À l'état BS, deux paires différentes de niveaux moléculaires peuvent être distinguées: la première d'une symétrie a' , est de caractère 5f essentiellement localisé, la seconde, avec une symétrie a'' et en combinant les parties de spins α et β , sont plutôt bien délocalisée le long du pont reliant les deux centres de spin U(IV). Ceci est en bon accord avec la distribution de la

densité de spin, représentée sur la figure 4.

Immédiatement au-dessous, les OM #144 et 143, avec une symétrie a' , restent inchangées lors du passage de l'état HS à BS. Ces OM à caractère liant présentent des interactions π -liantes importantes impliquant les orbitales 5f d'uranium et celles de type π des atomes d'azote pontants. La communication électronique observée expérimentalement entre les deux atomes d'uranium est également bien décrite par le diagramme des OM du complexe.

4. Conclusions

Les interactions de couplage d'échange magnétique dans les complexes binucléaires U^{IV}/U^{IV} bis(ketimide) $[(C_5H_5)_2(Cl)An]_2(\mu-\{N=CMe-(C_6H_4)-MeC=N\})$ et $[(C_5Me_4Et)_2UCl]_2(\mu-ketimide)$ présentant une configuration électronique $5f^2-5f^2$ ont été étudiés théoriquement pour la première fois en utilisant des calculs relativistes DFT/ZORA combinés avec l'approche de la symétrie brisée. Les calculs ZORA/B3LYP prédisent une constante de couplage antiferromagnétique plutôt faible $|J| < 5 \text{ cm}^{-1}$. Comme attendu, la fonctionnelle GGA BP86 surestime les valeurs $|J|$ et ne parvient pas à prédire le caractère faiblement antiferromagnétique du complexe U2ketimide. Le couplage d'échange magnétique a été rationalisé en considérant les distributions de densité de spin et des populations Mulliken de spin atomique. Le couplage antiferromagnétique est clarifié par les signes alternant des populations de spin atomiques le long du chemin reliant les deux centres métalliques magnétiques à l'état BS. Le fait que le nombre d'atomes est pair le long du chemin reliant les deux ions métalliques, conduit à un couplage antiferromagnétique, ce dernier étant principalement due aux effets de polarisation. En outre, du point de vue des OM, l'interaction antiferromagnétique entre les deux ions uranium (IV) au travers le ligand bis(ketimide) aromatique pontant est principalement due à l'effet de recouvrement π entre les orbitales 5f et les atomes d'azote au niveau du ligand pontant le long du chemin reliant les deux centres magnétiques d'uranium (IV).

References:

- [1] (a) Bencini A, Benelli C, Caneschi A, Carlin RL, Dei A, Gatteschi D (1985) *J Am Chem Soc* 107:8128-8136.
(b) Benelli C, Gatteschi D (2002) *Chem Rev* 102:2369-2387.
(c) Sessoli R, Gatteschi D (2003) *Angew Chem Int Ed* 42:268-297.
(d) Long JR, in: Yang P (Ed.) (2003) *Molecular Cluster Magnets in Chemistry of Nanostructured Materials*, p. 291 World Scientific, Hong Kong.
(e) Sessoli R, Tsai HL, Schake AR, Wang SY, Vincent JB, Folting K, Gatteschi D, Christou G, Hendrickson DN (1993) *J Am Chem Soc* 115:1804-1816.
(f) Sessoli R, Gatteschi D, Caneschi A, Novak MA (1993) *Nature* 365:14-143
- [2] (a) Osanai K, Okazawa A, Nogami T, Ishida T (2006) *J Am Chem Soc* 128:14008-14009; (b) Atakol O, Boca R, Ercan I, Ercan F, Fuess H, Haase W, Herchel R (2006) *Chem Phys Lett* 423:192-196
- [3] (a) Calzado CJ, Clemente-Juan JM, Coronado E, Gaita-Arino A, Suaud N (2008) *Inorg Chem* 47:5889-5901; (b) Kim JI, Kwak HY, Yoon JH, Ryu DW, Yoo IY, Yang N, Ki Cho B, Park JG, Lee H, Hong CS (2009) *Inorg Chem* 48:2956-2966; (c) Andruh M, Costes JP, Diaz C, Gao S (2009) *Inorg Chem* 48:3342-3359
- [4] (a) Affronte M, Troiani F, Ghirri A, Carretta S, Santini P, Corradini V, Schuecker R, Muryn C, Timco G, Winpenny RE (2006) *Dalton Trans* 2810-2817; (b) Milios CJ, Inglis R, Vinslava A, Bagai R, Wernsdorfer W, Parsons S, Perlepes SP, Christou G, Brechin EK (2007) *J Am Chem Soc* 129:12505-12511; (c) Bogani L, Wernsdorfer W (2008) *Nat Mater* 7:179-186
- [5] (a) Adamo C, Barone V, Subra R (2000) *Theor Chem Acc* 104:207-209 (b) Barone V, Bencini A, Gatteschi D, Totti F (2002) *Chem Eur J* 8:5019-5027 (c) Barone V, Cacelli I, Ferretti A (2009) *J Chem Phys* 130: 094306-9 (d) Barone V, Bloino J, Biczysko M (2010) *Phys Chem Chem Phys* 12:1092-1101 (e) Pavone M, Biczysko M, Rega N, Barone V (2010) *J Phys Chem B* 114:11509-11514
- [6] (a) Ferrando-Soria J, Castellano M, Yuste C, Lloret F, Julve M, Fabelo O, Ruiz-Pérez C, Stiriba SE, Ruiz-García R, Cano J (2010) *Inorg Chim Acta* 363:1666-1678; (b) Labéguerie P, Rohmer MM, Bénard M (2009) *J Chin Chem Soc* 56:22-25; (c) Ismayilov RH, Wang WZ, Lee GH, Yeh CY, Hua SA, Song Y, Rohmer MM, Bénard M, Peng SM (2011) *Angew Chem Int Ed* 50 :2045-2048.
- [7] (a) Gillon B, Mathonire C, Ruiz E, Alvarez S, Cousson A, Rajendiran TM, Kahn O (2002) *J Am Chem Soc* 124:14433-14441; (b) Ciofini I, Daul CA (2003) *Coord Chem Rev* 238-239:187-209 ; (c) Costuas K, Valenzuela ML, Vega A, Moreno Y, Pena O, Spodine E, Saillard JY, Diaz C (2002) *Inorg Chim Acta* 329:129-134; (d) Kortus J (2007) *C R Chimie* 10:65-67; (e) Castro I, Calatayud ML, Sletten J, Lloret F, Julve M (1997) *Dalton Trans* 811-818
- [8] (a) Fink K, Fink R, Staemmler V, (1994) *Inorg Chem* 33:6219-6229; (b) Bencini A, Costes JP, Dahan F, Dupuis A, Garcia-Tojal J, Gatteschi D, Totti F (2004) *Inorg Chim Acta* 357:2150-2156 ; (c) Albonico C, Bencini A (1988) *Inorg Chem* 27:1934-1940; (d)

- Korzeniak T, Desplanches C, Podgajny R, Giménez-Saiz C, Stadnicka K, Rams M, Sieklucka B (2009) *Inorg Chem* 48:2865-2872.
- [9] (a) Ruiz E, Cano J, Alvarez S, Alemany P (1999) *J Comput Chem* 20:1391-1400; (b) Ruiz E, Rodríguez-Forteza A, Cano J, Alvarez S, Alemany P (2003) *J Comput Chem* 24:982-989. (c) Ruiz E, Rodríguez-Forteza A, Tercero J, Cauchy T, Massobrio C J. (2005) *Chem Phys* 123: 074102-10; (d) Nunzi F, Ruiz E, Cano J, Alvarez S (2007) *J. Phys Chem C* 111: 618-621; (d) Ruiz E, Cauchy T, Cano J, Costa R, Tercero J, Alvarez S (2008) *J Am Chem Soc* 130:7420-7426.
- [10] (a) Noh EAA, Zhang J (2006) *Chem Phys* 330:82-89; (b) Noh EAA, Zhang J (2008) *J Mol Struct THEOCHEM* 867:33-38; (c) Noh EAA, Zhang J (2009) *J Mol Struct THEOCHEM* 896: 54-62; (d) Yan F, Chen Z (2000) *J Phys Chem A* 104:6295-6300.
- [11] (a) Adamo C, Barone V, Bencini A, Totti F, Ciofini I (1999) *Inorg Chem* 38:1996-2004; (b) Adamo C, Barone V, Bencini A, Broer R, Filatov M, Harrison NM, Illas F, Malrieu JP, Moreira IdPR (2006) *J Chem Phys* 124:107101-3; (c) Atanasov M, Comba P, Daul CA (2006) *J Phys Chem A* 110:13332-13340; (d) Atanasov M, Comba P, Daul CA (2008) *Inorg Chem* 47:2449-2463; (e) Atanasov M, Comba P, Hausberg S, Martin B (2009) *Coord Chem Rev* 253:2306-2314; (f) Comba P, Hausberg S, Martin B (2009) *J Phys Chem A* 113: 6751-6755.
- [12] Kahn O (1993) *Molecular Magnetism*, VCH, New York.
- [13] (a) Moreira IdPR, Costa R, Filatov M, Illas F (2007) *J Chem Theory Comput* 3:764-774; (b) Bencini A (2008) *Inorg Chim Acta* 361:3820-3831; (c) Neese F (2009) *Coord Chem Rev* 253:526-563; (d) Cramer CJ, Truhlar D G (2009) *Phys Chem Chem Phys* 11:10757-10816; (e) Onofrio N, Mouesca JM (2011) *Inorg Chem* 50:5577-5586; (f) Zhekova H, Seth M, Ziegler T (2011) *J Chem Theory Comput* 7:1858-1866; (g) Peralta JE, Melo JI (2010) *J Chem Theory Comput* 6:1894-1899; (h) Roy LE, Highbanks T (2006) *J Am Chem Soc* 128:568-575.
- [14] (a) Noodleman LJ (1981) *J Chem Phys* 74 :5737-5743.
 (b) Noodleman LJ, Davidson ER (1986) *Chem Phys* 109:131-143.
 (c) Noodleman LJ, Peng CY, Case DA, Mouesca JM (1995) *Coord Chem Rev* 144: 199-244.
- [15] (a) Ephritikhine M (2006) *Dalton Trans* 2501-2516; (b) Lukens WW, Walter MD (2010) *Inorg Chem* 49:4458-4465; (c) Minasian SG, Krinsky JL, Rinehart JD, Copping R, Tyliczszak T, Janousch M, Shuh DK, Arnold J (2009) *J Am Chem Soc* 131:13767-13783; (d) Rinehart JD, Harris TD, Kozimor SA, Bartlett BM, Long JR (2009) *Inorg Chem* 48 : 3382-3395.
- [16] Rosen RK, Andersen RA, Edelstein NM (1990) *J Am Chem Soc* 112: 4588-4590.
- [17] (a) Diaconescu PL, Arnold PL, Baker TA, Mindiola DJ, Cummins C C (2000) *J Am Chem Soc* 122:6108-6109; (b) Fox AR, Bart SC, Meyer K, Cummins CC (2008) *Nature* 455: 341-349; (c) Jilek RE, Spencer LP, Kuiper DL, Scott BL, Williams UJ, Kikkawa JM, Schelter EJ, Boncella JM (2011) *Inorg Chem* 50: 4235-4237.
- [18] (a) Roussel P, Errington W, Kaltsoyannis N, Scott P (2001) *J Organomet Chem* 635: 69-74; (b) Cloke FGN, Green JC, Kaltsoyannis N (2004) *Organometallics* 23: 832-835; (c) Gaunt AJ, Reilly SD, Enriquez AE, Scott BL, Ibers JA, Sekar P, Ingram KIM,

- Kaltsoyannis N, Neu MP (2008) *Inorg Chem* 47:29-41; (d) Evans WJ, Montalvo E, Kozimor SA, Miller KA (2008) *J Am Chem Soc* 130:12258-12259.
- [19] (a) Kozimor SA, Bartlett BM, Rinehart JD, Long JR (2007) *J Am Chem Soc* 129 : 10672-10674; (b) Monreal MJ, Carver CT, Diaconescu PL (2007) *Inorg Chem* 46: 7226-7228; (c) Rajaraman G, Totti F, Bencini A, Caneschi A, Sessoli R, Gatteschi D (2009) *Dalton Trans* 3153-3161.
- [20] (a) Schelter EJ, Veauthier JM, Thompson JD, Scott BL, John KD, Morris DE, Kiplinger JL (2006) *J Am Chem Soc* 128: 2198-2199; (b) Schelter EJ, Veauthier JM, Graves CR, John KD, Scott BL, Thompson JD, Pool-Davis-Tournear JA, Morris DE, Kiplinger JL (2008) *Chem Eur J* 14: 7782-7790; (c) Veauthier JM, Schelter EJ, Carlson CN, Scott BL, Da Re RE, Thompson JD, Kiplinger JL, Morris DE, John KD (2008) *Inorg Chem* 47: 5841-5849; (d) Spencer LP, Schelter EJ, Yang P, Gdula RL, Scott BL, Thompson JD, Kiplinger JL, Batista ER, Boncella JM (2009) *Angew Chem Int Ed* 48: 3795-3798.
- [21] Newell BS, Rapp AK, Shores MP (2010) *Inorg Chem* 49:1595-1606.
- [22] (a) Berthet JC, Ephritikhine M (1998) *Coord Chem Rev* 83:178-180 (b) Borgne TL, Lance M, Nierlich M, Ephritikhine M (2000) *J Organomet Chem* 598:313-317; (c) Le Borgne T, Rivière E, Marrot J, Thuéry P, Girerd JJ, Ephritikhine M (2002) *Chem Eur J* 8:773-783; (d) Salmon L, Thuéry P, Rivière E, Girerd JJ, Ephritikhine M (2003) *Dalton Trans* 2872-2880; (e) Salmon L, Thuéry P, Rivière E, Ephritikhine M (2006) *Inorg Chem* 45: 83-93.
- [23] (a) Diaconescu PL, Cummins CC (2002) *J Am Chem Soc* 124: 7660-7661; (b) Evans WJ, Kozimor SA, Ziller JW, Kaltsoyannis N (2004) *J Am Chem Soc* 126:14533-14547; (c) Monreal MJ, Diaconescu PL (2008) *Organometallics* 27: 1702-1706; (d) Nocton G, Horeglad P, Pécaut J, Mazzanti M (2008) *J Am Chem Soc* 130: 16633-16645; (e) Schelter EJ, Wu R, Scott BL, Thompson JD, Morris DE, Kiplinger JL (2008) *Angew Chem Int Ed* 47: 2993-2996; (f) Mills DP, Moro F, McMaster J, van Slageren J, Lewis W, Blake AJ, Liddle ST (2011) *Nature Chemistry* 3:454-460.
- [24] Meskaldji S, Belkhiri A, Belkhiri L, Boucekkine A, Ephritikhine M (2011) *C R Chimie* in press.
- [25] (a) Caballol R, Castell O, Illas F, Moreira IP, Malrieu JP (1997) *J Phys Chem A* 101: 7860-7866; (b) Figgis BN, Hitchman MA (2000) *Ligand Field Theory and its Applications*, Wiley.
- [26] (a) Fouqueau A, Casida ME, Daku LML, Hauser A, Neese F (2005) *J Chem Phys* 122: 044110-23.
- [27] (a) Mitani M, Mori H, Takano Y, Yamaki D, Yoshioka Y, Yamaguchi K (2000) *J Chem Phys* 113: 4035-4051; (b) Takano Y, Kitagawa Y, Onishi T, Yoshioka Y, Yamaguchi K, Koga N, Iwamura H (2002) *J Am Chem Soc* 124: 450-461; (c) Onishi T, Yamaki D, Yamaguchi K, Takano Y (2003) *J Chem Phys* 118: 9747-9761; (d) Shoji M, Koizumi K, Kitagawa Y, Kawakami T, Yamanaka S, Okumura M, Yamaguchi K (2006) *Chem Phys Lett* 432: 343-347.
- [28] (a) Becke AD (1993) *J Chem Phys* 98: 5648-5652. (b) Lee C, Yang W, Parr RG (1988) *Phys Rev B* 37: 785-789.

- [29] ADF2010.02, SCM; Theoretical Chemistry, Vrije University: Amsterdam, The Netherlands. <http://www.scm.com>
- [30] (a) van Lenthe E, Baerends EJ, Snijders JG (1993) *J Chem Phys* 99: 4597-4610; (b) van Lenthe E, Baerends EJ, Snijders JG (1994) *J Chem Phys* 101: 9783-9792; (c) van Lenthe E, Ehlers A, Baerends EJ (1999) *J Chem Phys* 110: 8943-8953; (d) van Lenthe E, Snijders JG, Baerends EJ (1996) *J Chem Phys* 105: 6505-6516.
- [31] (a) Elkechai A, Belkhiri L, Amarouche M, Clappe C, Boucekkine A, Hauchard D, Ephritikhine M (2009) *Dalton Trans* 2843-2849; (b) Belkhiri L, Lissillour R, Boucekkine A (2005) *J Mol Struct THEOCHEM* 757:155-164; (c) El Kechai A, Meskaldji S, Boucekkine A, Belkhiri L, Bouchet D, Amarouche M, Clappe C, Hauchard D, Ephritikhine M (2010) *J Mol Struct THEOCHEM* 954: 115-123.
- [32] (a) Meskaldji S, Belkhiri L, Arliguie T, Fourmigué M, Ephritikhine M, Boucekkine A (2010) *Inorg Chem* 49:3192-3200; (b) El Kechai A, Boucekkine A, Belkhiri L, Hauchard D, Clappe C, Ephritikhine M (2010) *C R Chimie* 13: 860-869.
- [33] (a) Schreckenbach G, Shamov GA (2010) *Acc Chem Res* 43: 19-29; (b) Xiao H, Li J (2008) *Chin J Struct Chem* 27: 967-974; (c) García-Hernandez M, Lauterbach C, Krüger S, Matveev A, Rösch N (2002) *J Comput Chem* 23: 834-846.
- [34] (a) Becke AD (1988) *Phys Rev A* 38: 3098-3100; (b) Perdew JP (1986) *Phys Rev B* 34 : 7406-7409.
- [35] (a) Graves CR, Yang P, Kozimor SA, Vaughn AE, Clark DL, Conradson SD, Schelter EJ, Scott BL, Thompson JD, Hay PJ, Morris DE, Kiplinger JL (2008) *J Am Chem Soc* 130: 5272-5285; (b) Fox AR, Creutz SE, Cummins CC (2010) *Dalton Trans* 39: 6632-6634; (c) Cavigliasso G, Kaltsoyannis N (2006) *Inorg Chem* 45: 6828-6839.
- [36] (a) Shamov GA, Schreckenbach G (2005) *J Phys Chem A* 109: 10961-10974; (b) Schelter E J, Yang P, Scott BL, Thompson JD, Martin RL, Hay PJ, Morris DE, Kiplinger JL (2007) *Inorg Chem* 46: 7477-7488; (c) Clark AE, Martin RL, Hay PJ, Green JC, Jantunen KC, Kiplinger JL (2005) *J Phys Chem A* 109: 5481-5491.
- [37] Brennan JG, Andersen R (1985) *J Am Chem Soc* 107: 514-516.
- [38] Shannon RD (1976) *Acta Crystallogr. A* 32:751-767.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans le contexte de l'étude quantique en Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) Relativiste de complexes organométalliques d'éléments f, de lanthanides et d'actinides, nous avons entrepris d'analyser la structure électronique, moléculaire, les modes de liaison métal-ligands, le rôle des orbitales f du métal et les propriétés physico-chimiques de plusieurs séries de composés, qui n'ont fait l'objet à ce jour, d'aucune étude quantique systématique.

L'application de la technique de calcul mise en œuvre, à savoir la méthode DFT/ZORA, en combinaison avec les fonctionnelles GGA d'échange et de corrélation de Becke et Perdew (BP86), associées à l'Approximation Régulière d'Ordre Zéro (ZORA) pour la prise en compte des effets relativistes, a conduit à des structures géométriques en bon accord avec les données expérimentales.

Les structures des complexes homoleptiques tris(dithiolène) de lanthanide et d'actinide ont été étudiées en utilisant la méthode DFT/ZORA relativiste scalaire et en incluant les corrections spin-orbite ; les effets de solvant sont pris en compte au moyen du modèle COSMO. Ces investigations ont montré que l'angle de pliage important des métallacycles Mddd affichés dans les complexes d'uranium $[U(ddd)_3]^{-3,-2}$, peut être attribué à la présence d'interactions $U \cdots (C=C)$ entre le métal central et les ligands ddd. Un solvant polaire renforce cette interaction dans le cas de l'U(III) mais l'affaiblit dans l'analogue U(IV), alors qu'aucune interaction n'apparaît dans le cas du complexe Nd(III). Dans le cas des espèces de lanthanides, c'est les forces de *packing* du cristal dans la structure polymère qui forceraient le pliage du métallacycle. En relation avec la différenciation Ln(III)/An(III), ces différences notables entre les structures électroniques des complexes Nd(III) et U(III) apparaissent aussi en comparant leur OM frontières, avec la contribution importante des orbitales 5f de l'uranium aux liaisons relativement à celle des orbitales 4f du néodyme.

Dans un autre volet, nous avons pu aussi étudier le comportement magnétique de deux complexes isomères diuranium(V) bis(imide) *para*- $[(C_5H_4)_3U]_2(\mu-1,4-N_2C_6H_4)$ et *mé*- $[(C_5H_4)_3U]_2(\mu-1,3-N_2C_6H_4)$, analysés pour la première fois en utilisant des calculs DFT/ZORA relativistes, combinant l'approche *broken symmetry* (BS) et deux fonctionnelles GGA pure (BP86) et hybride (B3LYP). L'approche théorique basée sur la méthode hybride

B3LYP a été utilisée avec succès, contrairement à la méthode GGA pure BP86, pour prédire le comportement ferromagnétique et antiferromagnétique des isomères *mé*ta-U₂imide et *para*-U₂imide, respectivement. Le couplage d'échange magnétique a été rationalisé en considérant les distributions des densités de spin atomique et les populations Mulliken de spin. L'analyse B3LYP de la densité de spin de l'isomère *para*-U₂imide dans son état BS révèle que les deux mécanismes de polarisation et délocalisation de spin contribuent aux interactions antiferromagnétiques de ce complexe. Ces interactions, du point de vue des OM, sont favorisées par le système aromatique π du ligand pontant, grâce à un recouvrement effectif π entre les orbitales 5f et les atomes d'azote portés par le ligand.

Nous nous sommes également intéressés à un autre complexe binucléaire U^{IV}/U^{IV} bis(ketimide) [(C₅H₅)₂(Cl)An]₂(μ -{N=CMe-(C₆H₄)-MeC=N}) et [(C₅Me₄Et)₂UCl]₂(μ -ketimide) présentant une configuration électronique 5f²-5f². Les interactions de couplage d'échange magnétique dans ce complexe ont été étudiées théoriquement pour la première fois en utilisant des calculs relativistes DFT/ZORA combinés avec l'approche de la symétrie brisée. Les calculs ZORA/B3LYP prédisent une constante de couplage antiferromagnétique plutôt faible $|J| < 5 \text{ cm}^{-1}$. Le couplage d'échange magnétique a été rationalisé en considérant les distributions de densité de spin et des populations Mulliken de spin atomique. Le fait que le nombre d'atomes est pair le long du chemin reliant les deux ions métalliques conduit à un couplage antiferromagnétique, ce dernier étant principalement dû aux effets de polarisation. L'analyse orbitalaire montre que l'interaction antiferromagnétique entre les deux ions uranium (IV) au travers le ligand bis(ketimide) aromatique pontant est aussi principalement due à l'effet de recouvrement π entre les orbitales 5f du métal et les atomes d'azote.

En conclusion, nous avons pu confirmer le rôle important que jouent les orbitales 5f d'actinides dans la structure électronique et les modes de liaison métal-ligand. Contrairement aux orbitales 4f des lanthanides, leurs analogues 5f d'actinides sont loin d'être localisées sur le métal central, mais participent de manière significative dans les interactions liantes mises en jeu.

Ces deux dernières décennies ont été marquées par une évolution remarquable de la chimie organométallique des éléments f, avec une prise de conscience du potentiel d'applications technologiques des molécules nouvellement synthétisées aussi bien dans le domaine de la physique, de la chimie et plus récemment de la biologie. Les méthodes modernes de la chimie quantique et notamment la DFT, grâce au développement de la

puissance des ordinateurs, ont beaucoup contribué à comprendre/rationaliser leurs propriétés physicochimiques particulières.

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

ملخص

العمل المقدم في هذه الأطروحة يتمحور حول الدراسة النظرية للخصائص الفيزيائية و الكيميائية للعناصر f. تركز اهتمامنا بالخصوص حول الفصل بين اللانثانيدات و الأكتينيدات ثلاثية الأكسدة Ln(III)/An(III) و الخصائص المغناطيسية لبعض المعقدات العضو-معدنية لليورانيوم +4 و +5.

فيما يخص الجزء الأول، و بتطبيق نظرية تابعة دالة كثافة احتمال التواجد النسبية DFT-Relativiste على المعقدات $M(ddd)_3$. تمكنا من تحديد الدور المهم الذي تلعبه المداريات 5f لعنصر اليورانيم U في التفاعل مع ذرات عنصر الكربون البعيدة نسبيا مما يجعل الجزيئة تظهر اعوجاج هيكلي كبير مقارنة مع الجزيئات التي تحتوي على عنصر النيودين Nd، الذي يمكنه تشكيل جزيئة متعددة الأصول على عكس المركب اليورانيم.

أما فيم يتعلق بالخصائص المغناطيسية، فلقد اهتمنا بدراسة معقدات متعددة المراكز المعدنية لليورانيوم خاصة و التي تم اكتشافها حديثا. على غرار المتماكبين $para-[(C_5H_4)_3U]_2(\mu-1,4-N_2C_6H_4)$ و $meta-bis(imide)$ $[(C_5H_4)_3U]_2(\mu-1,3-N_2C_6H_4)$ بالنسبة لليورانيم +5 و مركب $bis(ketimide)[(C_5H_5)_2(Cl)An]_2(\mu-N=CMe-$ و $(C_6H_4)-MeC=N\}$ و $[(C_5Me_4Et)_2UCl]_2(\mu-ketimide)$ ، بالنسبة لليورانيم +4. و تمت هذه الدراسة الأخيرة باستعمال نظرية تابعة دالة كثافة احتمال التواجد النسبية DFT-Relativiste في المستوى DFT/ZORA النسبية و مقارنة كسر التناظر و التابعيتين GGA (BP86) و B3LYP. التبادل المغناطيسي بين المركزين تم تقنيه بالنظر إلى توزيع كثافة السبين الذري على طول الجزيئة.

النتائج المحصل عليها في هذه الأطروحة هو على توافق تام مع النتائج التجريبية. هذا ما يثبت نجاعة المقاربة و الطريقة المتبعة في الدراسة.

Résumé :

Le travail présenté dans cette thèse, concerne l'étude théorique, moyennant la méthode DFT/ZORA relativiste, des propriétés physicochimiques d'une famille de complexes d'éléments lanthanides et actinides. Nous nous sommes intéressés en particulier, à la différenciation Ln(III)/An(III) et au comportement magnétique.

Concernant la différenciation, l'étude a porté sur des complexes tris(dithiolène) $[M(\text{dddt})_3]^{q-}$ ($M = \text{Nd}^{3+}, \text{U}^{3+/4+}$, $q = 3, 2$) dont la structure RX, présente une forte distorsion du métallacycle Mddd. Nous nous sommes proposé d'expliquer l'origine covalente et/ou ionique de cette distorsion, qui pourrait être différente pour les deux systèmes à base de néodyme(III) ou d'uranium(III). Les résultats obtenus ont montré que l'angle de pliage important des métallacycles Mddd existant dans les complexes d'uranium $[\text{U}(\text{dddt})_3]^{3-2-}$, peut être attribué à la présence d'interactions agostiques $\text{U}\cdots(\text{C}=\text{C})$ entre le métal central et la double liaison $\text{C}=\text{C}$ des ligands dddt. Un solvant polaire renforce cette interaction dans le cas de l'U(III) mais l'affaiblit dans l'analogue U(IV), alors qu'une telle interaction n'apparaît pas dans le cas du complexe Nd(III). Dans le cas des complexes de lanthanides qui donnent lieu à des polymères, c'est les forces de 'packing' du cristal qui sont responsables du pliage du métallacycle.

L'étude du comportement magnétique a été entreprise sur deux cas composés bimétalliques représentatifs ; il s'agit du composé diuranium (V) para- et méta- $(\text{C}_5\text{H}_4)_3\text{U}]_2(\mu\text{-}1,3\text{-N}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ et de son analogue bis(kétimide) diuranium(IV) $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{Cl})\text{An}]_2(\mu\text{-}\{\text{N}=\text{CMe}-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-MeC}=\text{N}\})$, a pu rationaliser le caractère dual ferro et antiferromagnétique des deux espèces en utilisant la technique de calcul DFT/ZORA/B3LYP couplée à l'approche symétrie brisée BS (broken symmetry), utilisée pour la première fois dans le cadre de cette thèse. Le couplage d'échange magnétique a été mis en évidence en considérant les distributions des densités de spin atomiques et l'analyse orbitale, dont le rôle du ligand pontant π -aromatique et celui des orbitales 5f diffuses d'uranium est crucial.

Mot clé : différenciation Ln/An, DFT/ZORA, symétrie brisée, couplage ferro et antiferromagnétique

Abstract:

The work presented in this thesis concerns the theoretical study, by means of the relativistic DFT/ZORA method, of electronic and physicochemical properties of lanthanides and actinides complexes. We were particularly interested in differentiation Ln(III)/An(III) and the magnetic behavior.

Concerning the differentiation Ln(III)/An(III), the study has been carried out on tri(dithiolène) $[M(\text{dddt})_3]^{q-}$ ($M = \text{Nd}^{3+}, \text{U}^{3+/4+}$, $q = 3, 2$) complexes whose RX structures reveal a strong folding of the metallacycle Mdddt. We have proposed to explain covalent and/or ionic origin of this distortion, which could be different between the two systems of neodymium(III) and uranium(III). The results shown that the important bending of the Mdddt angle which exists in uranium $[\text{U}(\text{dddt})_3]^{3-,2-}$ complexes, could be attributed to the presence of agostic interactions $\text{U}\cdots(\text{C}=\text{C})$ between central metal and double bond $\text{C}=\text{C}$ of the dddt ligands. A polar solvent enhances this interaction in the case of U(III) but weakens it in the analogous U(IV), whereas such interaction does not appear in the case of Nd(III) complex. In the case of lanthanide complexes that give rise to polymers, this is the crystal packing forces which are responsible for folding the metallacycle.

The study of the magnetic behavior has been carried out on two representative diuranium compounds, it concern the diuranium(V) bis(imido) *para*- and *meta*- $(\text{C}_5\text{H}_4)_3\text{U}]_2(\mu\text{-}1,3\text{-N}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ and its analogous bi(ketimide) diuranium(IV) $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{Cl})\text{An}]_2(\mu\text{-}\{\text{N}=\text{CMe}-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-MeC}=\text{N}\})$ system. This study was able to streamline the dual ferro et antiferromagnétique interactions existing in the two species by using for the first time, the DFT/ZORA/B3LYP coupled to the broken symmetry (BS) approach. The exchange magnetic coupling has been highlighted by considering the atomic spin densities distribution and orbital analysis, in which the role of the bridging π -aromatic ligand and that of the diffuse 5f orbitals, is crucial.

Keywords : Ln/An differentiation, DFT/ZORA, broken symmetry, ferro and antiferromagnetic coupling.



Contents lists available at ScienceDirect

Comptes Rendus Chimie

www.sciencedirect.com



Full paper/Mémoire

Magnetic exchange coupling in imido bimetallic uranium(V) complexes. A relativistic DFT study

Samir Meskaldji^a, Abdelmalik Belkhiri^a, Lotfi Belkhiri^{a,**}, Abdou Boucekkine^{b,*}, Michel Ephritikhine^c

^aURCHEMS, université Mentouri de Constantine, 25017 Constantine, Algeria

^bLaboratoire des sciences chimiques, UMR CNRS 6226, université de Rennes-1, campus de Beaulieu, 35042 Rennes cedex, France

^cCEA, IRAMIS, UMR 3299, CEA/CNRS SIS2 M, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 May 2011

Accepted after revision 7 July 2011

Available online 7 October 2011

Dedicated to Prof. Dr Marie-Madeleine Rohmer.

Keywords:

ZORA/B3LYP

Binuclear uranium complexes

Broken symmetry

Magnetic exchange coupling

ABSTRACT

Magnetic exchange coupling between uranium U(V) ions, in the case of the two para- and meta-imido diuranium complexes, respectively $[(C_5H_5)_3U]_2(\mu-1,4-N_2C_6H_4)$ and $[(C_5H_5)_3U]_2(\mu-1,3-N_2C_6H_4)$ exhibiting the $5f^1-5f^1$ configuration, have been investigated using relativistic DFT calculations, combined with the broken symmetry (BS) approach. Using the B3LYP functional, the singlet BS state of the para complex has been found of lower energy than the high spin (HS) triplet one, in agreement with the observed antiferromagnetic character of the complex. On the contrary the BP86 functional fails to predict this magnetic property. The spin density distributions and MO analysis explain well the antiferromagnetic character of the para complex and clarify the failure of the BP86 functional. The effective participation of the 5f metal orbitals in bonding with the imido ligand plays a key role for electronic and magnetic communication between the two active U(V) $5f^1$ electrons. The same technique led us to explain the ferromagnetic character of the meta isomer in agreement with experiment. For both isomers the spin polarization mechanism explains well their observed magnetic behaviour.

© 2011 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

1. Introduction

The field of molecular magnetism has grown considerably since the 1980s, with the search for single-molecule magnets (SMM) [1] and multifunctional materials [2]. During the past two decades, much achievement has been made, both experimentally [3–5] and theoretically [6–11] in the studies of magnetic properties of transition metal and lanthanide species. An important issue is the measurement and the quantum mechanical calculation [11] of magnetic exchange coupling constants J between magnetic centres. In the framework of Density Functional

Theory (DFT), the J constant is generally extracted from high spin (HS) and broken symmetry (BS) state energy computations [7–9a]. This technique introduced initially by Noodleman et al. [12] was successfully used in combination with the hybrid B3LYP functional, in the case of di-, polynuclear d-transition and mixed 4f-d complexes [6–11].

Since the characterization of the first diuranium(V) phenylenediimido-bridged $[(MeC_5H_4)_3U]_2(\mu-1,4-N_2C_6H_4)$ complex, exhibiting antiferromagnetic coupling [13a] a number of fascinating diuranium systems has been synthesized and their magnetic properties brought to light by variable-temperature magnetic susceptibility experiments [14–18]. Thus, a number of di-, tri- and tetranuclear uranium species were synthesized, including the binuclear amide complex $[U(\eta^8-C_8H_8)]_2[\mu-\eta^4:\eta^4-HN(CH_2)_3N(CH_2)_2N(CH_2)_3NH]$ which contains the shortest U...U separation observed up to now in a molecule [19].

* Corresponding author.

** Co-corresponding author.

E-mail addresses: lotfi.belkhiri@umc.edu.dz (L. Belkhiri),
abdou.boucekkine@univ-rennes1.fr (A. Boucekkine).

A relativistic DFT study of magnetic exchange coupling in ketimide bimetallic uranium(IV) complexes

Samir Meskaldji · Abdellah Zaiter ·
Lotfi Belkhiri · Abdou Boucekkine

Received: 23 July 2011 / Accepted: 13 September 2011 / Published online: 15 February 2012
© Springer-Verlag 2012

Abstract Magnetic exchange couplings in bis(ketimide) binuclear U^{IV}/U^{IV} complexes $[Cp'_2UCI]_2(\mu\text{-ketimide})$ diuranium(IV) and $[(C_5H_5)_2(Cl)An]_2(\mu\text{-ketimide})$ ($Cp' = C_5Me_4Et$; ketimide = $N=CMe-(C_6H_4)-MeC=N$) have been investigated computationally using relativistic density functional theory (DFT) combined with the broken symmetry (BS) approach. Using the B3LYP hybrid functional, the BS ground state of these $U^{IV}/U^{IV} 5f^2-5f^2$ complexes has been found of lower energy than the high spin (HS) quintet state, indicating an antiferromagnetic character (estimated coupling constant $|J| < 5 \text{ cm}^{-1}$) which has not yet been evidenced unambiguously experimentally. On the contrary, the BP86 GGA functional overestimates greatly the antiferromagnetic character of the complexes ($|J| > 100 \text{ cm}^{-1}$). As recently reported for para-bis(imido) $[(C_5H_5)_3U]_2(\mu\text{-imido})$ uranium(V) complex, spin polarization is mainly responsible for the antiferromagnetic coupling through the π -network orbital pathway within the bis(ketimide) bridge. Furthermore, spin polarization is exalted by the combined roles of the $5f$ metal orbitals and of the π -conjugated

ketimide bridging ligand which permit electronic communication between the two uranium atoms albeit separated by a distance of the order of 10 Å. The MO analysis clarifies which MOs contribute to the antiferromagnetic coupling in the binuclear complexes under consideration and brings to light the $5f$ orbitals driving contribution.

Keywords Ketimide biuranium(IV) complexes · Magnetic exchange coupling · ZORA/B3LYP · Broken symmetry

1 Introduction

Since the first report of the single-molecular magnetic compound with the Cu_2Gd core in 1985 [1], the chemistry of this new class of fascinating transition d-metals and lanthanide containing materials continue to attract much attention at both experimental [1–14] and theoretical [15–46] levels. Molecules containing a finite number of interacting spin centres (e.g. paramagnetic ions) connected through a bridging ligand provide ideal opportunities to study basic concepts of magnetism, for example, super-exchange interactions as early expressed by Kahn [47]. They constitute model compounds for the development of single-molecule magnets (SMM) and multifunctional materials [4–6].

From a theoretical point of view, quantifying magnetic coupling can be achieved by exchange coupling constant J calculations [20, 29, 32]. In the framework of density functional theory (DFT), the J constant is generally extracted from high spin (HS) and broken symmetry (BS) state energy computations [23–27, 48–55]. This technique introduced initially by Noodleman et al. [56–58] was successfully used in combination with the hybrid B3LYP

Dedicated to Professor Vincenzo Barone and published as part of the special collection of articles celebrating his 60th birthday.

S. Meskaldji · A. Zaiter · L. Belkhiri (✉)
URCHEMS, Université Mentouri de Constantine,
25017 Constantine, Algeria
e-mail: lotfi.belkhiri@umc.edu.dz

S. Meskaldji
ENSET, 21000 Skikda, Algeria

A. Boucekkine (✉)
Laboratoire Sciences chimiques de Rennes,
UMR CNRS 6226, Université de Rennes 1,
Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France
e-mail: abdou.boucekkine@univ-rennes1.fr