

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

N° de série

THESE

N° d'ordre

Présentée devant :

L'UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI -CONSTANTINE-

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du Diplôme de

Doctorat en Sciences

Option : Chimie Théorique

Par :

TEYAR Billel

THEME

*Complexes organométalliques mono et polynucléaires d'actinides.
Etude théorique DFT du mode de coordination métal-ligand et rôle
des orbitales 5f.*

Soutenue le 02/05/2017, devant la commission d'examen :

Président : Pr. Mousser Abdelhamid Université des Frères Mentouri, Constantine 1

Examineurs :

Pr. Jean-Yves Saillard Université de Rennes 1 (France)

Dr. El Kechai Aziz Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou

Dr. Benlecheb Tahar Université Abbès Laghrour, Khenchela

Directeur de thèse : Pr. Belkhiri Lotfi Université des Frères Mentouri, Constantine 1

Co-directeur de thèse : Pr. Boucekkine Abdou Université de Rennes 1 (France)

Année 2017

DEDICACE

Je dédie cette thèse

À la mémoire de mon Père

Il est très difficile de perdre l'un des parents, tu me manques profondément, mais la mort fait partie de la vie. L'unique chose que je peux faire pour toi est de prier Dieu pour t'accorder et t'accueillir dans Son Eternel Paradis.

À ma très chère mère

Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation. Tes conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite. Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien ma vie. Puisse le tout puissant te donner santé, bonheur et longue vie afin que je puisse te satisfaire à mon tour.

À ma très chère épouse

Tes sacrifices, tes encouragements et ton soutien moral étaient l'oxygène qui me ressourçait dans les moments difficiles de cette thèse. Ta gentillesse sans égale, ton profond attachement m'ont permis de réussir mes études. Je prie dieu le tout puissant pour qu'il te donne santé, bonheur et prospérité.

À mon très cher fils Mohamed Adem et ma très chère fille Aya

Aucune dédicace ne saurait exprimer tout l'amour que j'ai pour vous, votre joie et votre gaieté me comblent de bonheur. Puisse Dieu vous garder, éclairer votre route et vous aider à réaliser à votre tour vos vœux les plus chers.

À mon cher frère et mes chères sœurs

Mes compagnons dans les moments les plus délicats de cette vie mystérieuse, les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous.

À mes chers neveux et nièces

Je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès, que Dieu le tout puissant, vous protège et vous garde.

DEDICACE

À mes beaux-parents

Je ne pourrais jamais exprimer le respect que j'ai pour vous. Puisse Dieu, le tout puissant vous préserver du mal, vous combler de santé, de bonheur et vous procurer une longue vie.

À mes beaux-frères et sœurs

Veillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère.

À tous les membres de ma famille, petits et grands.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé en grande partie au sein de l'équipe de chimie théorique inorganique (CTI) de l'Institut des sciences chimiques de Rennes (UMR CNRS 6226) avec le soutien financier du Ministère Algérien de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.

Tout d'abord, j'exprime ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur le professeur **Lotfi BELKHIRI** de l'université des Frères Mentouri de Constantine1, qui m'a encadré en magister et puis en doctorat, pour sa patience, la confiance et le soutien qu'il m'a témoignés au cours de ces années. Ses précieux conseils et son expérience m'ont permis de mener à bien cette thèse.

J'adresse toute ma gratitude à Monsieur le professeur émérite **Abdou BOUCEKKINE** de l'université de Rennes 1 qui a d'être le co-directeur de cette thèse et de m'avoir accueilli dans l'équipe pendant 18 mois. Qu'il trouve l'expression de toute ma reconnaissance pour le temps et l'attention qu'il m'a accordé tout au long de cette période. Je ne peux penser à vous sans avoir le sourire aux lèvres, votre accompagnement au quotidien, votre soutien constant, votre expérience et vos grandes compétences autant pédagogiques que scientifiques ont permis l'accomplissement de ce travail.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur le professeur **Abdelhamid MOUSSER**, de l'université des Frères Mentouri de Constantine 1, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de la soutenance de ma thèse et de juger mon travail.

Je tiens également à remercier Monsieur le professeur émérite **Jean-Yves SAILLARD**, de l'université de Rennes 1(France), pour avoir accepté de juger mon travail, et qui est venu spécialement pour la soutenance de ma thèse malgré ses multiples charges.

Je suis reconnaissant à Messieurs **Aziz ELKECHAI**, Maître de conférences à l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, pour avoir bien voulu de juger et d'examiner ce travail et de s'être déplacé.

Remerciements

Je remercie également Monsieur **Tahar BENLECHEB**, Maître de conférence à l'université Abbès Laghrour de Khenchla, qui m'a fait l'honneur d'évaluer et de porter un jugement sur ce travail de thèse.

Je souhaite remercier vivement tous les membres de l'équipe CTI, avec qui j'ai passé de bons moments, pour leurs gentillesse, leurs aides précieuses, leurs collaborations et les nombreuses discussions scientifiques que nous avons pu avoir ensemble.

Je remercie également nos éminents collaborateurs étrangers, les professeurs **Karsten MEYER** de l'université d'Erlangen (Allemagne) et **Marinella MAZZANTI** de l'EPFL (Suisse), pour les échanges scientifiques qu'on a pu avoir pendant la réalisation de mes recherches.

Je ne peux oublier de remercier tous mes collègues de l'université Ziane Achour de Djelfa, de l'université des Frères Mentouri de Constantine 1, et de l'unité de recherche CHEMS, et en particulier le groupe de chimie théorique, avec qui j'ai passé des années formidables. Merci pour tous les moments que nous avons passés ensemble et pour vos bonnes humeurs au quotidien.

Je remercie également tout le personnel du département de chimie de l'université des Frères Mentouri de Constantine 1, pour la gentillesse qu'ils ont témoignée à mon égard et leur collaboration.

SOMMAIRE

DEDICACE

REMERCIEMENTS

SOMMAIRE

ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : RAPPELS THEORIQUE ET METHODOLOGIQUE

I.	Introduction	3
II.	La méthode de Hartree-Fock	3
II.1.	Les équations de Hartree-Fock	4
II.2.	Limites de l'approche Hartree-Fock : vers les méthodes post-HF	6
III.	L'apport de la théorie de la fonctionnelle de la densité - DFT	7
III.1.	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	9
III.2.	Les équations de Kohn-Sham	10
III.3.	Les fonctionnelles d'échange-corrélation	12
III.4.	Expression de l'énergie de corrélation proposée par Lee, Yang et Parr (LYP)	14
III.5.	Fonctionnelles hybrides	14
IV.	Fonctionnelles à séparation de portée et fonctionnelles meta-hybrides	15
V.	Le traitement relativiste	17
	<i>a- Les effets relativistes</i>	17
	<i>b- Formalisme scalaire ZORA</i>	18
VI.	Logiciels actuels	19
VII.	Références	21

CHAPITRE II : LE MAGNETISME MOLECULAIRE

I.	Introduction	23
II.	Modèles et concepts	24
II.1.	L'interaction d'échange	24

II.2.	La symétrie brisée (BS)	25
II.2.1.	Cas de deux spins 1/2 en interaction	25
II.2.3.	BS revisité	27
III.	Les applications de la DFT-BS au calcul de l'interaction d'échange	28
IV.	Exemples de systèmes de complexes magnétiques polymétalliques d'uranium(V)	29
IV.1.	Chimie de l'uranyle pentavalent	29
IV.2.	Assemblages polymétalliques à base d'uranium	30
IV.3.	Les états d'énergie électronique	32
V.	Références	35

CHAPITRE III : ETUDE DFT DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELECTRONIQUES ET MAGNETIQUES DES COMPLEXES DIURANIUM (V/V) ET (IV/IV) DIOXO.

I.	Introduction	39
II.	Aperçu sur les complexes magnétiques d'actinides connus	40
III.	Description de la géométrie RX des complexes dioxo [U(μ -O) ₂ U]	43
IV.	Description du modèle théorique	45
IV.1.	Le calcul DFT/ZORA/B3LYP couplée à l'approche ' <i>broken symmetry</i> ' (BS)	45
IV.2.	Aspects méthodologiques et détails de calculs	47
V.	Résultats et discussion	48
V.1.	Description des géométries moléculaires	48
V.2.	L'évaluation DFT de la constante de couplage d'échange J	51
V.3.	Analyse de la densité de spin	52
VI.	Analyse de la structure électronique	56
VI.1.	Ordres de liaisons	56
VI.2.	Analyse des Orbitales Moléculaires	59
VII.	Conclusions	66
VIII.	Références	67

CHAPITRE IV : ETUDE DFT DU COMPORTEMENT MAGNETIQUE DE COMPLEXES POLYNUCLEAIRES DE L'URANYLE PENTAVALENT PRESENTANT DES INTERACTIONS CATION-CATION.

I.	Introduction	72
II.	L'interaction cation-cation	73
III.	Etude DFT des complexes d'uranium(V) dimère U_2O_4 et trimère U_3O_6	74
III.1.	Géométrie expérimentale du complexe dimère $[UO_2(dbm)_2K(18C6)]_2$	74
III.2.	Géométrie expérimentale du complexe $[UO_2(L)]_3$	75
IV.	Résultats et discussions	77
IV.1.	Optimisations des géométries moléculaires	77
IV.2.	Calculs des constantes de couplages d'échanges J	79
IV.3.	Analyse des densités de spin	81
IV.4.	Analyse de la structure électronique	84
IV.4.1.	Analyse des ordres de liaisons	84
IV.4.2.	Analyse des orbitales moléculaires	87
V.	Conclusions	91
VI.	Références	92

CONCLUSION GENERALE 95

ANNEXE

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

Copie de la publication

Billel Teyar, Lotfi Belkhiri, Karine Costuas, Abdou Boucekkine, and Karsten Meyer.

Electronic Structure and Magnetic Properties of Dioxo-Bridged Diuranium Complexes with Diamond-Core Structural Motifs : A Relativistic DFT Study.

Inorg. Chem. 2016, 55, 2870–2881.

ABREVIATIONS

DFT : Density Functional Theory (*LA Théorie de la Fonctionnelle de la Densité*).

HF : Hartree-Fock.

MBPT : Many Body Perturbation Theory.

MP : Moller-Plesset.

SIE : Self Interaction Error (*L'Erreur de l'Auto-Interaction*).

KS : Kohn-Sham.

SCF : Self Consistent Field (*La Méthode du Champ Auto-Cohérent*).

CI : Configuration of Interaction (*L'Interaction de Configuration*).

LDA : Local density approximation (*L'Approximation de la densité locale*).

GGA : Generalized gradient approximation (*L'Approximation du gradient généralisé*).

ZORA : Zéro ordre réguler approximation (*L'Approximation régulier d'ordre zéro*).

HDVV : Heisenberg-Dirac Van Vleck Hamiltonian (*L'Hamiltonien de Heisenberg-Dirac Van Vleck*).

BP86 : Becke and Perdew Exchange and Correlation Fonctional (*La Fonctionnelle d'échange et corrélation de Becke et perdew*).

B3LYP : Becke-3, Lee, Yang, Parr Hybrid Fonctional (*La Fonctionnelle Hybrid Becke-3, Lee, Yang, Parr*).

BS : Broken Symmetry (*La Symétrie Brisée*).

OM : Molecular Orbital (*L'Orbitale Moléculaire*).

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital (*L'Orbitale la plus Haute Occupée*).

SOMO : Single Occupied Molecular Orbital (*L'Orbitale Singulier la plus Haute Occupée*).

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital (*L'Orbitale la plus Basse Vacante*).

SMM : Single Molecule Magnets (*L'Aimants Moléculaires Singulier*).

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'étude de composés polynucléaires inorganiques présentant des propriétés magnétiques est un domaine tout nouveau de recherche qui fait l'objet d'études intensives, aussi bien fondamentales que pour des applications technologiques, notamment pour la mise au point d'aimants moléculaires. Un des principaux objectifs de ce domaine, est de comprendre les facteurs qui contrôlent les interactions entre les sites magnétiques. Il faut pour cela connaître au mieux les structures électroniques et magnétiques de ces édifices. D'un point de vue théorique, l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité offre un grand nombre de possibilités, notamment pour l'étude de systèmes chimiques de grande taille. Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes principalement intéressés à la modélisation du couplage d'échange magnétique entre les sites métalliques de complexes polynucléaires de l'uranium(V) et (IV). En effet, les études des propriétés magnétiques des complexes de l'uranium(V) de configuration électronique $5f^1$, sont très peu nombreuses. Cela est d'abord dû au fait que de tels complexes de l'U(V) sont rares, en raison de leur faible stabilité thermodynamique et des difficultés de leur synthèse organométallique.

Au plan théorique, la méthode la plus utilisée pour la détermination des constantes d'échange magnétique par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), est celle introduite par Noodleman en 1981 connue sous le nom de la symétrie brisée « *broken symmetry* » ou BS. Cependant, l'accord entre les valeurs calculées des constantes de couplage et les mesures expérimentales n'est souvent que semi-quantitatif. Cependant les modèles analytiques basés sur les orbitales magnétiques permettent généralement de rationaliser la constante d'échange calculée par la méthode DFT-BS, et en particulier, d'expliquer le caractère ferromagnétique ou antiferromagnétique du complexe polynucléaire étudié.

L'utilisation de la symétrie brisée dans le calcul DFT des constantes d'échange ou super-échange magnétiques, souffre de plusieurs limitations. Certains problèmes sont déjà discutés dans la littérature mais un des points clés de cette méthode DFT-BS, repose sur sa simplicité et son efficacité dans certain cas.

L'objectif de ce travail de thèse est de réaliser une étude théorique des complexes polymétalliques à base d'uranium. L'étude structurale théorique de ces complexes et de leurs propriétés magnétiques constituent une partie importante de ce travail de thèse.

Plus précisément, les études théoriques sur le magnétisme moléculaire et les constantes d'échange, ont tendance à se focaliser sur les orbitales magnétiques, en omettant les ponts

reliant les centres magnétiques. Dans le but d'apporter une contribution théorique dans ce domaine, nous avons souhaité détailler l'étude de la construction des orbitales magnétiques et les orbitales des ponts. Au travers d'une série de complexes synthétisés récemment, nous explorerons les principaux facteurs stériques et/ou électroniques ayant un effet sur ce phénomène d'échange magnétique entre les sites métalliques au sein des complexes.

Nous nous sommes donc intéressés à la question en réalisant des calculs en méthode DFT relativiste sur deux séries de molécules. Nous avons mis en œuvre le code ADF2014.07 parfaitement adapté au traitement quantique de tels composés d'éléments lourds.

Outre une introduction générale, cette thèse est organisée en quatre chapitres :

– le premier chapitre est consacré aux bases de la chimie théorique moderne utilisées dans notre travail. Nous avons présenté un rappel bibliographique des différentes méthodes utilisées en chimie quantique moderne y compris celle relatives à la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et les méthodes post-Hartree-Fock.

– le chapitre 2 a pour but d'introduire les différents modèles et concepts utilisés pour l'étude du magnétisme moléculaire des complexes polynucléaires.

– Dans les chapitres 3 et 4 nous présenterons l'essentiel des résultats obtenus dans le cadre de cette thèse. Le chapitre 3 est consacré à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des complexes dioxo U_2O_2 de l'uranium(V) et (IV) de formule $[{\{(^{nP,Me}ArO)_3tacn\}U^V}_2(\mu-O)_2]$ et $K_2[{\{(^{nP,Me}ArO)_3tacn\}U^{IV}}_2(\mu-O)_2]$, respectivement, synthétisés par K. Meyer et al. Le chapitre 4, porte quant à lui à l'étude des complexes dimère $[UO_2(dbm)_2K(18C6)]_2$ et trimère $[UO_2(L)]_3$ de l'uranium(V) synthétisés par M. Mazzanti et al.

Une conclusion générale résumera l'essentiel de nos résultats ainsi que les perspectives que nos recherches permettent d'envisager.

CHAPITRE : I

RAPPELS THEORIQUE ET

METHODOLOGIQUE

I. Introduction

L'objectif de la plupart des approches de chimie quantique est de résoudre l'équation de Schrödinger [1] indépendante du temps et non-relativiste, dont les solutions permettent de décrire les propriétés électroniques des systèmes chimiques :

$$\mathcal{H}\Psi_i(x_1, x_2, \dots, x_N, X_1, X_2, \dots, X_M) = E_i \Psi_i(x_1, x_2, \dots, x_N, X_1, X_2, \dots, X_M) \quad (1)$$

où \mathcal{H} est l'opérateur Hamiltonien d'un système moléculaire constitué de M noyaux et N électrons en l'absence d'un champ magnétique. Les coordonnées x_i de l'électron i comprennent les coordonnées d'espace r_i et les coordonnées de spin s_i . \mathcal{H} est l'opérateur différentiel représentant l'énergie ; en unités atomiques, cet opérateur (2) se définit comme :

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2)$$

avec A et B comme indices sur les noyaux et i, j comme indices sur les électrons. Les deux premiers termes décrivent respectivement l'énergie cinétique des électrons et des noyaux, avec ∇_q^2 l'opérateur Laplacien et M_A la masse du noyau A . Les trois derniers termes représentent respectivement l'interaction électrostatique entre les noyaux et les électrons, entre les électrons et entre les noyaux, r_{iA} est la distance entre l'électron i et le noyau A , r_{ij} la distance inter-électronique et R_{AB} la distance internucléaire.

Dans cette partie, on va présenter les deux approches les plus utilisées pour résoudre le problème, les approches *ab initio* de type Hartree-Fock (HF) et post-HF et la théorie de la fonctionnelle de la densité de son acronyme en anglais DFT (*Density Functional Theory*). Durant ce travail de thèse, les techniques utilisées sont basées sur la DFT.

II. La méthode de Hartree-Fock

Les méthodes *ab initio* sont des méthodes numériques dont la plus simple permettant de résoudre le problème poly-électronique (**Eq1**) est celle attribuée à ses précurseurs Hartree et Fock.

II.1. Les équations de Hartree-Fock

L'idée sous-jacente de Hartree est de considérer que le mouvement de chaque électron est indépendant et peut être réduit à la dynamique d'une particule de charge e dans le champ des noyaux et celui généré par la distribution moyenne des $N - 1$ autres électrons (modèle dit à particules indépendantes).

La fonction d'onde totale est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater $\Psi_0 = |\varphi_a \varphi_b \dots \dots|$ pour tenir compte du principe de Pauli, et on cherche à minimiser son énergie $E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle$ sous la contrainte d'orthogonalité des spin-orbitales occupées $\{\varphi_a, \varphi_b, \dots \dots\}$ telles que $\langle \varphi_a | \varphi_b \rangle = \delta_{ab}$ pour $a, b = 1 \rightarrow N$. Une façon élégante de procéder pour la minimisation est d'introduire N^2 multiplicateurs de Lagrange :

$$\mathcal{L} = \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ab} (\langle \varphi_a | \varphi_b \rangle - \delta_{ab}) \quad (3)$$

Avec E_0 la valeur de l'opérateur Hamiltonien dans l'état $|\Psi_0\rangle$ telle que :

$$E_0 = \sum_{a=1}^N \langle \varphi_a | h | \varphi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \left(\langle \varphi_a \varphi_b | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_a \varphi_b \rangle - \langle \varphi_a \varphi_b | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_b \varphi_a \rangle \right) \quad (4)$$

On définit dans l'équation précédente l'opérateur mono-électronique h qui contient l'énergie cinétique des électrons et l'interaction noyaux-électrons. Afin de simplifier les écritures, on notera les spin-orbitales par les lettres $\{a, b\}$ et les intégrales bi-électroniques de façon compacte.

$$\left(\langle \varphi_a \varphi_b | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_a \varphi_b \rangle - \langle \varphi_a \varphi_b | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_b \varphi_a \rangle \right) = (aa, bb) - (ab, ba) = \langle ab || ba \rangle :$$

$$E_0 = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab || ba \rangle \quad (5)$$

Toute la finesse de la méthode Hartree-Fock repose sur la transcription de l'équation bi-électronique initiale (terme de répulsion électron-électron) en une série d'équations mono-électroniques. Introduisons les opérateurs coulombien et d'échange qui sont des opérateurs

mono-électroniques, n'agissant que sur les coordonnées d'un seul électron. L'opérateur de Coulomb \mathcal{J}_b représente le potentiel moyen généré par l'électron d'une orbitale φ_b . Cet opérateur est dit local, au sens où son action sur une fonction φ_a ne dépend que de la valeur de cette fonction au point considéré :

$$\mathcal{J}_b(x_1)a(x_1) = \left[\int b^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} b(x_2) dx_2 \right] a(x_1) \quad (6)$$

L'opérateur d'échange \mathcal{K}_b non local, est quant à lui défini par son action sur une spin-orbitale φ_b :

$$\mathcal{K}_b(x_1)a(x_1) = \left[\int b^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} a(x_2) dx_2 \right] b(x_1) \quad (7)$$

On peut écrire la stationnarité du Lagrangien avec les opérateurs définis précédemment :

$$\left[\left(h(x_1) + \sum_{b=1}^N (\mathcal{J}_b(x_1) - \mathcal{K}_b(x_1)) \right) \right] a(x_1) = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ab} b(x_1) \quad (8)$$

Comme ϵ_{ab} est symétrique, choisissons une transformation unitaire qui diagonalise cette matrice. Les équations de Hartree-Fock [2] prennent finalement la forme (9) suivante :

$$f|\varphi_a\rangle = \epsilon_a|\varphi_a\rangle \quad (9)$$

En définissant l'opérateur mono-électronique de Fock tel que :

$$f(x_1) = h(x_1) + \sum_b (\mathcal{J}_b(x_1) - \mathcal{K}_b(x_1)).$$

Le problème initial a été transformé en un problème aux valeurs propres. Notons cependant que l'opérateur de Fock dont nous cherchons les valeurs propres est défini par les vecteurs propres (inconnus) associés à ces mêmes valeurs propres ! C'est pour cela que la résolution des équations s'effectue de manière itérative, jusqu'à auto-cohérence, selon un processus appelé SCF (*self-consistent field*).

II.2. Limites de l'approche Hartree-Fock : vers les méthodes post-HF

La principale source d'erreur de l'approche Hartree-Fock vient du mauvais traitement de la corrélation électronique. Plus précisément, deux contributions principales interviennent :

- La corrélation dynamique : il s'agit de l'interaction électrostatique instantanée des électrons entre eux. Dans l'approximation de Hartree-Fock, la répulsion inter-électronique n'est en effet traitée que par une moyenne de l'effet de $N-1$ électrons sur l'électron considéré. La théorie de HF n'interdit pas à deux électrons de spins opposés de se trouver au même point de l'espace (absence d'un trou de Coulomb) alors que deux électrons de même spin ne peuvent se côtoyer (trou de Fermi). L'énergie d'échange de la théorie de HF représente justement la stabilisation énergétique, relativement à la théorie classique, du fait que deux électrons de même spin peuvent se trouver au même point de l'espace.
- La corrélation statique : elle est liée au fait qu'un seul déterminant ne suffit pas toujours à décrire l'état fondamental d'un système. Dans le cas de niveaux quasi-dégénérés, plusieurs déterminants correspondant à des distributions électroniques différentes doivent être pris en compte.

De façon générale, la théorie de HF surestime le terme de répulsion électronique, en raison de l'absence du trou de Coulomb. On appelle énergie de corrélation la différence entre énergie exacte et énergie de HF.

Différents types de méthodes permettent la prise en compte de la corrélation électronique (méthodes post-HF), dont:

- la méthode d'interaction de configuration (CI) qui consiste à décrire le système étudié à l'aide d'une fonction d'onde Ψ combinaison linéaire de déterminants de Slater, par exemple ceux issus d'un calcul HF, représentant l'état fondamental (fonction de référence) et les différents états excités obtenus en excitant des électrons des orbitales occupées vers des orbitales virtuelles :

$$\Psi = \sum_K c_K \Phi_K$$

Ce développement de la fonction d'onde exacte est rigoureux si le nombre de déterminants est infini (base complète).

- La méthode Many Body Perturbation Theory (MBPT) basée sur la théorie des perturbations utilisant le formalisme de Moller-Plesset [3a], généralement noté MPn, n étant un entier représentant l'ordre de perturbation considéré qui varie généralement de 2 à 6. Cette méthode consiste à écrire l'Hamiltonien, la fonction et l'énergie du système étudié sous la

forme d'une somme de termes d'ordre zéro et de termes de perturbation de différents ordres. L'opérateur Hamiltonien d'ordre zéro considéré est la somme des opérateurs mono-électroniques de Fock, soit :

$$\mathcal{H}^0 = \sum_{i=1}^N f(i)$$

III. L'apport de la théorie de la fonctionnelle de la densité - DFT

Les méthodes de type Hartree-Fock ne traitent que partiellement le problème poly-électronique et l'ajout de la corrélation électronique rend ces méthodes coûteuses d'un point de vue du temps de calcul. Une alternative proposée est de ne s'intéresser qu'à la densité électronique et à l'énergie et non pas à la fonction d'onde. En effet, l'énergie d'un système poly-électronique peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité [3b]. On peut formuler la densité électronique comme l'intégrale du carré de la fonction d'onde :

$$\rho(x_1) = N \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_N \quad (10)$$

Notons que la densité est une observable alors que la fonction d'onde n'en est pas une. La densité électronique étant une fonction de l'espace $\rho(x, y, z)$ (+ spin), on conserve quatre variables pour toute taille de système. Par contraste, les méthodes basées sur la fonction d'onde utilisent des fonctions mathématiques à $4N$ variables avec N le nombre d'électrons qui croît très rapidement avec la taille du système. La DFT est reconnue comme une méthode alternative connue des physiciens et a acquis sa notoriété chez les chimistes dans les années 1980 avec l'approximation de la densité locale. Puis elle connut un franc succès avec l'arrivée des fonctionnelles hybrides dans les années 1990. On décerna le prix Nobel de chimie à Walter Kohn pour son travail sur la théorie de la fonctionnelle de la densité en 1998, environ quarante ans après l'énoncé de son premier théorème.

Aujourd'hui, la DFT a fait ses preuves, elle est connue par tout chimiste théoricien et on retrouve cette méthode dans un grand nombre de publications scientifiques. On utilise la DFT pour optimiser les géométries des molécules, pour décrire les propriétés magnétique des composés bi et polymétalliques, pour étudier la réactivité, pour déterminer des constantes spectroscopiques, pour simuler des spectres, etc. De plus cette méthode, permettant

initialement de déterminer uniquement la structure électronique de l'état fondamental, s'étend maintenant aux états excités avec la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT). On peut exprimer la valeur moyenne de la répulsion électronique au moyen de :

$$E_{ee} = \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi \right\rangle = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_2(x_1, x_2)}{r_{12}} dr_1 dr_1 \quad (11)$$

Ceci nous donne:

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_1 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)h_{XC}(r_1; r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_1 \quad (12)$$

où $\rho(r_1)$ représente la densité électronique au point r_1 , et h_{XC} le trou d'échange et corrélation.

Le premier terme de cette équation est l'énergie classique d'interaction électrostatique d'une distribution de charge avec elle-même. Il est important de souligner ici que ce terme contient l'erreur de self-interaction (*SIE*). Le second terme représente l'interaction entre la densité de charge et la distribution de charge du trou d'échange-corrélation. Ce terme inclut la correction de la self-interaction et tous les effets de corrélation électronique. Le trou d'échange et de corrélation peut être subdivisé en trou de Fermi, pour l'échange et trou de Coulomb, pour la corrélation :

$$h_{XC}(r_1; r_2) = h_X^{\sigma_1=\sigma_2}(r_1; r_2) + h_C^{\sigma_1=\sigma_2}(r_1; r_2) \quad (13)$$

L'erreur de *self-interaction* (erreur d'auto-répulsion en Français), est due au fait que dans les équations de la DFT chaque électron interagit avec lui-même dans un système à un seul électron : ce premier terme est différent de zéro. Notons que cette erreur est automatiquement corrigée dans le formalisme de Hartree-Fock ($J_{ij} - K_{ij} = 0$ quand $i = j$). Dans l'équation (11), il devrait l'être via h_{XC} si sa forme exacte était connue.

III.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'Hamiltonien électronique \mathcal{H}_e , l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par minimisation de la fonctionnelle $E[\Psi]$. Pour un système à N électrons, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ fixe complètement l'Hamiltonien \mathcal{H}_e . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons N du système ainsi que le potentiel externe $V_{ext}(r)$, alors nous pouvons déterminer de façon unique l'Hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [3] consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel externe unique (c'est-à-dire que la densité électronique définit complètement la nature du système considéré). Ce théorème se démontre assez facilement en utilisant un raisonnement par l'absurde et nous ne nous étendons pas ici sur cette dérivation. Hohenberg et Kohn démontrent qu'il ne peut pas y avoir deux potentiels externes différents qui donnent la même densité de l'état fondamental. Le potentiel externe V_{ext} est déterminé de manière univoque par la densité de l'état fondamental ρ_0 :

$$\rho_0 \rightarrow \{N, Z, R\} \rightarrow \mathcal{H}_e \rightarrow \Psi_0 \rightarrow E_0 \quad (14)$$

On peut exprimer l'énergie de l'état fondamental comme fonctionnelle de la densité :

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + \int \rho_0(r) V_{Ne} dr \quad (15)$$

On définit finalement la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn $F_{HF}[\rho]$ telle que :

$$F_{HF}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (16)$$

Cette nouvelle fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique et l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues. Par contre, nous connaissons la partie classique de l'interaction entre électrons.

III.2. Les équations de Kohn-Sham

L'idée de Kohn et Sham [4] est de considérer un système fictif d'électrons non interagissant dont la densité électronique serait égale à celle du système poly-électronique réel.

Revenons à l'approche de Hartree-Fock dans laquelle on définit un déterminant de Slater, solution exacte du problème des N particules non-interagissantes se déplaçant dans un potentiel effectif V_{HF} . On connaît alors la forme exacte de l'énergie cinétique, somme des énergies cinétiques indépendantes déterminées sur la base des spin-orbitales elles-mêmes construites afin de minimiser l'énergie E_{HF} sous la contrainte d'orthogonalité. Ainsi, de manière générale, il est possible de construire un système non-interagissant basé sur un Hamiltonien qui contient le potentiel effectif local $V_S(r)$:

$$\mathcal{H}_S = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_S(r) \quad (17)$$

Cet Hamiltonien ne contient pas de termes d'interaction électron-électron. Il définit bien le cas d'un système de particules non-interagissantes. De plus, la fonction d'onde exacte de l'état fondamental de ce système est un déterminant de Slater noté Θ_S construit sur la base des orbitales de Kohn-Sham χ_i déterminées de manière analogue au problème HF par l'équation mono-électronique suivante :

$$\hat{f}^{KS} \chi_i = \epsilon_i \chi_i \quad (18)$$

Avec l'opérateur mono-électronique de Kohn-Sham \hat{f}^{KS} défini comme :

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S(r) \quad (19)$$

La densité du système réel peut alors être exprimée en fonction des orbitales de Kohn-Sham :

$$\rho_S(r) = \sum_{i=1}^N |\chi_i(r, s)|^2 = \rho_0(r) \quad (20)$$

On peut exprimer l'énergie cinétique du système fictif au moyen des orbitales de Kohn-Sham:

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle X_i | \nabla^2 | X_i \rangle \quad (21)$$

Bien entendu, l'énergie cinétique du système d'électrons non-interagissant n'est pas égale à l'énergie cinétique du système réel bien que ces systèmes partagent la même densité. Kohn et Sham proposèrent ainsi la décomposition de la fonctionnelle universelle :

$$F[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + K[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (22)$$

Avec l'énergie d'échange-corrélation définie comme :

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - K[\rho]) \quad (23)$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation contient toutes les contributions inconnues. Bien qu'appelée fonctionnelle d'échange-corrélation, cette fonctionnelle comprend non seulement les effets non classiques dus à la *self-interaction*, ou à l'échange et à la corrélation mais aussi la contribution non classique à l'énergie cinétique. Il reste maintenant à savoir comment définir V_S qui caractérise la même densité que le système réel. Exprimons l'énergie totale comme une fonctionnelle de la densité :

$$E[\rho(r)] = T_S[\rho] + K[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \quad (24)$$

En utilisant la définition de la densité électronique comme somme des carrés des orbitales de Kohn-Sham (**Eq 20**), et en remplaçant les différents termes dans l'équation précédente, on constate que le seul terme inconnu est le terme d'échange-corrélation E_{XC} . Comme nous l'avons vu dans l'approche de HF, il suffit maintenant d'appliquer le principe variationnel et de minimiser l'énergie sous la contrainte $\langle X_i | X_j \rangle = \delta_{ij}$. On obtient finalement un jeu d'équations similaires aux équations de HF et, par identification avec l'opérateur de Kohn-Sham, on en déduit la forme du potentiel V_S :

$$V_S(r_1) = \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (25)$$

Si l'on connaît les contributions au potentiel, on peut déterminer les orbitales de KS et donc la densité de l'état fondamental et l'énergie de l'état fondamental. On remarque que le potentiel V_S dépend lui-même des orbitales de KS. Il faut donc résoudre ces équations de manière auto-cohérente tout comme pour les équations de HF. On définit finalement le potentiel d'échange-corrélation comme la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation :

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (26)$$

Il est très important de souligner ici que si l'on connaît la forme exacte de l'énergie E_{XC} , la stratégie énoncée plus haut nous délivre l'énergie exacte du système, valeur propre de l'opérateur Hamiltonien \mathcal{H} de l'équation de Schrödinger. Aucune approximation n'étant introduite dans le formalisme de Kohn-Sham, cette approche est en principe exacte ! L'approximation se fait au niveau de la forme explicite de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} et du potentiel V_{XC} correspondant. C'est pourquoi aujourd'hui, on retrouve un grand nombre de fonctionnelles qui sont proposées dans le but de décrire au mieux les effets de ce potentiel d'échange-corrélation inconnu. Remarquons que le formalisme de la DFT est basé sur une démonstration d'existence sans procédure pratique, au contraire de la méthode de HF qui donne une procédure systématique. Par contre, le faible coût numérique associé à un calcul de DFT permet l'étude de systèmes de grande taille, impossible à atteindre avec les méthodes post-HF actuelles.

III.3. Les fonctionnelles d'échange-corrélation

La qualité de la théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur la précision de la description du potentiel d'échange-corrélation, potentiel qui comprend les contributions quantiques à l'échange et à la corrélation, la correction à la *self-interaction* et la contribution quantique à l'énergie cinétique. On parle souvent de «quête» de la fonctionnelle exacte pour ces chercheurs qui essaient au mieux de décrire ce potentiel. On fait aussi la comparaison avec l'échelle de Jacob dont les échelons représentent les différents degrés d'approximations du potentiel d'échange-corrélation allant du moins précis à la fonctionnelle exacte. Historiquement, c'est l'approximation de la densité locale (LDA pour *Local Density Approximation* en anglais) basée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons qui connut un

grand succès en physique du solide. Mais les chimistes ont vite constaté un manque de précision générale dans l'utilisation de cette fonctionnelle, notamment la surestimation des énergies de liaison. Notons cependant que la fonctionnelle LDA ne possède aucun paramètre *empirique*.

De nouvelles fonctionnelles dénommées GGA (*Generalized Gradient Approximation*), dans lesquelles on introduit une information sur le gradient de la densité $\nabla\rho(\mathbf{r})$ et que l'on force à respecter les principales conditions aux limites, par exemple qu'à grande distance ont été définies :

$$V_{xc}(\vec{r}) \rightarrow -\frac{1}{r} + C \quad (27)$$

Fonctionnelle GGA est de la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (28)$$

L'introduction explicite de termes en $\nabla\rho(\mathbf{r})$ améliore très sensiblement les performances de la méthode, notamment pour les énergies de liaison que la GGA estime plus correctement.

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

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \int F(s)\rho^{4/3}(\vec{r})d\vec{r} \quad \text{avec} \quad s(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho^{4/3}(\vec{r})} \quad (29)$$

$s(\vec{r})$ est une quantité sans dimension appelée gradient de densité réduit. Une des plus connues est la fonctionnelle proposée par Becke en 1988:

$$F^{B88} = \frac{\beta s^2}{1 + 6\beta s \sin h^{-1}s} \quad \text{avec} \quad \beta = 0,0042 \quad (30)$$

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

Enfin, soulignons que les fonctionnelles hybrides qui incorporent une part du calcul de l'échange HF sont aussi devenues très populaires ces dernières années, entre autres parce que

la présence de l'échange HF corrige pour partie la *self-interaction* non compensée exactement.

III.4. Expression de l'énergie de corrélation proposée par Lee, Yang et Parr (LYP)

Ces auteurs (LYP) ont choisi une forme de ε_c basée sur la connaissance de l'énergie de corrélation de l'atome d'hélium [5]. La fonctionnelle LYP est dérivée de la fonction d'onde corrélée réelle de ce système à deux électrons et non pas du modèle du gaz uniforme d'électrons. Elle contient également des termes de gradient de la densité électronique. Son expression comporte quatre paramètres « fittés » pour reproduire l'énergie de corrélation de l'atome d'hélium.

La combinaison de l'énergie d'échange de Becke et de l'énergie de corrélation de LYP conduit à la fonctionnelle BLYP. La fonctionnelle PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [6] est une autre fonctionnelle GGA, souvent utilisée notamment pour l'étude des systèmes périodiques.

III.5. Fonctionnelles hybrides

Dans ces fonctionnelles, on introduit un certain pourcentage de l'échange « exact » calculable en théorie de HF. De ce fait, l'erreur d'auto-répulsion de la DFT est partiellement corrigée avec les fonctionnelles hybrides. En effet, dans la théorie de HF, l'énergie de l'auto-répulsion (la répulsion d'un électron par lui-même) s'élimine, comme indiqué ci-dessus, du fait que l'intégrale coulombienne J_{kk} responsable de l'auto-répulsion est contrebalancée par l'intégrale d'échange car $J_{kk} - K_{kk} = 0$.

Becke [7] a proposé l'expression suivante de l'énergie d'échange et de corrélation, qualifiée d'hybride car elle prend en compte l'énergie d'échange exacte HF ainsi que l'énergie d'échange et de corrélation DFT :

$$E_{hybride}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (31)$$

les paramètres c_{HF} et c_{DFT} étant des constantes à déterminer.

Ainsi, par exemple, une fonctionnelle de type Becke à trois paramètres peut s'écrire de la façon suivante :

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_x \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_C(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (32)$$

Becke a déterminé les valeurs des trois paramètres de façon à reproduire au mieux les énergies de liaison d'une série de molécules de référence et propose les valeurs suivantes:

$C_0 = 0,20$, $C_X = 0,72$ et $C_C = 0,81$. Ces fonctionnelles sont notées B3XXX (Becke3LYP ou B3LYP, B3P86, B3PW91). La célèbre fonctionnelle B3LYP [8] reste l'une des plus utilisées.

Parmi les autres fonctionnelles hybrides les plus employées il faut citer notamment PBE1PBE (appelée également PBE0) [9] et MPW1PW91 proposées par V. Barone et al. [10]. De façon générale, au-delà de considérations théoriques fondamentales, il est admis la nécessité d'introduire partiellement ou en totalité, l'échange exact de la théorie de HF dans l'expression des fonctionnelles DFT, car cela conduit à une amélioration de l'accord entre grandeurs calculées et expérimentales.

IV. Fonctionnelles à séparation de portée et fonctionnelles meta-hybrides

L'opérateur de répulsion inter électronique $1/r_{12}$ peut toujours être divisé en une somme de deux termes, un terme de répulsion pour une courte distance r_{12} et l'autre pour une grande distance [11]. Cette décomposition mathématique rigoureuse, fait intervenir la fonction d'erreur (erf). Les fonctionnelles à séparation de portée utilisent un tel fractionnement. HF ayant le bon comportement asymptotique (pour une grande distance interélectronique) les fonctionnelles hybrides à séparation de portée les plus connues utilisent jusqu'à 100% d'échange HF dans la région grande distance, pour compenser l'erreur d'auto-répulsion, et une valeur plus petite, comprise entre 0 et 50%, pour la courte distance. Par exemple, la fonctionnelle CAM-B3LYP (CAM= Coulomb Attenuated Model) utilise 19% d'échange HF dans la région courte distance et 65% pour la longue distance [12]. Ces fonctionnelles sont particulièrement adaptées au traitement de systèmes présentant des transferts de charge à longue distance, suite à une excitation. Une autre approche pour corriger les défauts asymptotiques (à longue distance) de certaines fonctionnelles est l'utilisation de fonctionnelles hybrides à potentiel d'échange écranté (screened exchange), telle que HSE [13] qui présente notamment un intérêt pour l'étude de systèmes périodiques.

De nouvelles fonctionnelles, dénommées meta-GGA, présentent une dépendance vis-à-vis du laplacien de la densité électronique ou des densités de l'énergie cinétique ont été proposées [11]. Parmi les plus utilisées, la fonctionnelle globale hybride meta-GGA M06-2X (M, pour Minnesota et Meta) qui dépend de la densité d'énergie cinétique, contient 54% d'échange HF. Elle est efficace dans tous les domaines de la chimie. A signaler aussi la fonctionnelle

M06-HF contenant 100% d'échange HF, qui conduit également à des performances remarquables comme M06-2X, mais aussi pour les propriétés spectroscopiques notamment dans le cas de transitions à transfert de charge. D'autres fonctionnelles développées par le groupe de D. G. Truhlar de l'université du Minnesota, dénommées M11 et M12, susceptibles d'être plus performantes que les fonctionnelles M06, sont en cours de validation [14]. Ces fonctionnelles contiennent toutefois un très grand nombre de paramètres adaptés sur des données expérimentales [11].

Par ailleurs, il faut signaler l'apparition de fonctionnelles corrigées empiriquement pour tenir compte des forces de dispersion et permettre ainsi le traitement d'interactions intermoléculaires dans le cadre de la DFT. Parmi ces dernières la correction D3 proposée par Grimme est parmi les plus utilisées [15, 16].

Enfin, de même que de l'échange « exact » HF a été introduit dans les fonctionnelles hybrides pour la partie « échange », il a été proposé d'introduire pour la corrélation, une contribution calculée au moyen d'une méthode post-HF, MP2 en l'occurrence. Ainsi, les OM de KS virtuelles calculées vont être utilisées pour le calcul de cette contribution. Un certain pourcentage de cette corrélation MP2 est ensuite introduit dans la fonctionnelle de corrélation. Ces fonctionnelles sont dénommées double hybride ; parmi les plus connues B2PLYP. Leurs performances sont excellentes mais la contrepartie en temps de calcul est élevée.

D'autres fonctionnelles plus spécialisées ont été proposées en vue du calcul de propriétés spécifiques, par exemple pour la spectroscopie et l'optique non linéaire, en TD-DFT (Time Dependent DFT)[17].

L'ensemble des fonctionnelles depuis celles de la LDA jusqu'à la fonctionnelle exacte (inconnue) peuvent être classées dans une échelle, « l'échelle de Jacob », la LDA étant au bas de l'échelle et la fonctionnelle exacte sur la plus haute marche, les échelons intermédiaires étant occupés de bas en haut, par les fonctionnelles GGA, puis meta-GGA et hybrides [18].

Une étude statistique comparative des performances de différentes fonctionnelles considérant 165 réactions chimiques montre que l'écart moyen entre énergie de réaction estimée et mesurée, diminue bien lorsqu'on monte dans « l'échelle de Jacob ». Cet écart moyen est de l'ordre de 20 kcal/mol pour la LDA, de 4,8 kcal/mol pour la meta-hybride M06-2X et de seulement 4,1-4,2 kcal/mol pour la fonctionnelle B2PLYP-D, cette dernière fonctionnelle étant aussi performante dans ce domaine qu'une méthode post-HF telle que CCSD(T) beaucoup plus onéreuse en temps de calcul [19].

Le devenir des techniques basées sur la DFT est certainement très prometteur. Ces techniques sont devenues incontournables dès lors que les systèmes étudiés sont de grande ou de très grande dimension [14,19,20].

V. Le traitement relativiste

a- Les effets relativistes

Les effets relativistes sont pris en compte dans les calculs de structure électronique par plusieurs techniques toutes basées sur l'équation de Dirac [21]. Pour un système à un électron, cette équation s'écrit:

$$\mathcal{H}\Psi = [\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + (\beta - 1)mc^2 + V] = i \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (33)$$

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}$$

Les « vecteurs » $\vec{\alpha}$ et β sont les matrices de Dirac, qui sont de dimensions 4x4. Les $\vec{\sigma}$ sont les matrices de Pauli 2x2 et I c'est la matrice unité (2x2).

Pour les systèmes à plusieurs électrons, par analogie avec l'équation de Schrödinger non relativiste à plusieurs électrons, l'équation relativiste de Dirac-Coulomb est donnée par:

$$H_{Dirac} = \sum_i h_D(i) + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (34)$$

où h_D est l'opérateur de Dirac à un électron.

Pour la résolution de l'équation de Dirac poly-électronique on peut procéder comme dans le cas non relativiste, Hartree-Fock et post-HF pour les méthodes de la fonction d'onde et Kohn-Sham pour la DFT; on aboutit à des équations Dirac-Hartree-Fock et Dirac-Kohn-Sham, respectivement.

Certains codes de calcul utilisent le formalisme à quatre composantes (incluant les composantes électroniques et positroniques) qui sont coûteux en temps de calcul lorsque appliqués à des systèmes de grande dimension. Ils existent plusieurs approches pour séparer les composantes électroniques et 'positroniques'. Cela permet le traitement formel des composantes électroniques uniquement que permettent ces techniques à deux composantes

(une pour spin α et une pour spin β). Une telle approche est la transformation de Foldy-Wouthuysen [22], qui aboutit à un Hamiltonien à deux composantes à l'ordre α^2 où α est la constante de la structure fine. Un Hamiltonien relativiste approché dit de Pauli peut être défini:

$$H = H_{\text{NR}} + H_{\text{mv}} + H_{\text{D}} + H_{\text{so}} \quad (35)$$

Dans cet Hamiltonien, H_{NR} , H_{mv} , H_{D} et H_{so} sont respectivement l'Hamiltonien non relativiste, le terme de masse-vitesse, le terme de Darwin et le terme de couplage spin-orbite donnés par :

$$H_{\text{mv}} = \frac{-p^4}{8m^3c^2} \quad (36)$$

$$H_{\text{D}} = \frac{1}{8m^2c^2} (p^2 V_{\text{ext}}) \quad (37)$$

$$H_{\text{so}} = \frac{1}{4c^2} (\nabla(V_{\text{N}} + V_{\text{el}}) \times \vec{p}) \cdot \vec{s} \quad (38)$$

b- Formalisme scalaire ZORA

Les calculs effectués au moyen de l'Hamiltonien de Pauli conduisent à des singularités à l'origine. Baerends et al. [23] ont proposé un Hamiltonien approché évitant ces singularités, appelé approximation régulière à l'ordre zéro (ZORA). Lorsque les effets de couplage spin-orbite sont ignorés, les méthodes relativistes utilisées sont qualifiées de scalaires. Dans ces méthodes relativistes scalaires, en plus de l'Hamiltonien habituel non relativiste, seuls les termes de masse-vitesse de Darwin sont inclus.

Les méthodes relativistes scalaires incluent des calculs avec des potentiels effectifs essentiels, où les termes relativistes sont implicitement incorporés dans le potentiel. Parmi les approches de la fonctionnelle de la densité, l'approche quasi-relativiste (QR) et ZORA qui sont des méthodes relativistes usuelles et qui sont incluses dans le code ADF (*Amsterdam Density Functional*) que nous avons utilisé et dans plusieurs autres codes de calculs.

La méthode quasi-relativiste de Ziegler et al [24] est basée quant à elle, sur le formalisme de Pauli, où seuls les termes du premier ordre sont retenus. Ces méthodes traitent les termes relativistes de façon cohérente, et généralement sont utilisées avec des orbitales relativistes gelées pour réduire les instabilités variationnelles. La méthode ZORA de Baerends et al. [23], qui est équivalente à la méthode antérieure CPD (Chang, Pelissier et Durand) de Chang et al.

[25], inclut des effets d'ordre supérieur d'une manière légèrement différente. ZORA est également mise en œuvre par van Wullen [26], dans le code BDF (Bejin Density Functional) de Wang et al, Hong et al. [27] et Gagliardi et al. [28] dans trois autres codes DFT. Ces approches QR et ZORA utilisent les fonctionnelles LDA, GGA ou Hybrides et sont largement appliquées aux complexes d'atomes lourds, de lanthanides et d'actinides, y compris la méthode ZORA à deux composantes, mise en œuvre dans le code ADF.

VI. Logiciels actuels

Il existe de nombreux logiciels permettant la mise en œuvre de calculs utilisant les méthodes présentées. Ils sont généralement disponibles sous forme de packages offrant un choix assez large de méthodes, certaines étant mieux adaptées que d'autres au traitement d'un problème particulier.

Parmi les plus utilisés reste actuellement ADF et GAUSSIAN 09 [29, 30]. Le tableau 1 regroupe les principaux logiciels actuellement utilisés en chimie quantique.

Nous rappelons également qu'il existe également des logiciels non commerciaux tels que :

Molden <http://www.cmbi.ru.nl/molden>

Molekel <http://molekel.cscs.ch/wiki/pmwiki.php>

Qui permettent de faire du graphisme moléculaire et de visualiser des résultats de calculs, comme par exemple les modes normaux de vibration d'une molécule, ou de dessiner des OM. Ils utilisent comme données les outputs de certains des logiciels indiqués dans le tableau ci-dessus.

Tableau 1 : Logiciels de chimie quantique usuels

Logiciel	Méthodes	Site Web
ADF (Amsterdam DensityFunctional)	DFT	http:// www.scm.com
Dalton	HF, post-HF, DFT	http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html
Dirac	Calculs relativistes	http://www.diracprogram.org/doku.php
Gamess	HF, post-HF, DFT	http://www.dl.ac.uk ; http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html
Gaussian	HF, post-HF, DFT	http://www.gaussian.com
HONDOPLUS	HF, post-HF, DFT	http://software@comp.chem.umn.edu .
Jaguar	HF, Post-HF, DFT	http://www.schrodinger.com
Molcas	HF, post-HF	http://www.teokem.lu.se
Molpro	HF, post-HF	http://www.tc.bham.ac.uk
MOPAC	MNDO, AM1, PM3	http://www.fujitsu.co.uk/mopac2000.htm
NWChem	HF, post-HF, DFT	http://www.nwchem-sw.org/index.php/Main_Page
ORCA	HF, post-HF, DFT	https://orcaforum.cec.mpg.de/
Turbomole	HF, post-HF, DFT	www.turbomole.com

VII. Références

- [1] Schrödinger, E., *Ann. Phys.* 1926, 81, 39–109.
- [2] Hartree, D. R., *Proc. Camb. Phil. Soc.* 1928, 24, 426–437.
- [3] (a) Moller, C.; Plesset, M. S., *Phys. Rev.*, 46, 618–622, 1934 (b) Hohenberg, P.; Kohn, W., *Phys. Rev.* 1964, 136, B864–B871.
- [4] Kohn, W.; Sham, L. J., *Phys. Rev.* 1965, 140, A1133–A1138.
- [5] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G., *Phys. Rev.* 1988, B 37, 785-789.
- [6] (a) Perdew, J. P.; Burke, J.; Ernzerhof, M., *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865-3868
(b) Perdew, J. P.; Ernzerhof, M.; Burke, J., *J. Chem. Phys.* 1996, 105, 9982- 9985
(c) Perdew, J.P.; Ruzsinszky, A.; Tao, J.; Staroverov, V.N.; Scuseria, G.E.; Csonka G.I., *J. Chem. Phys.* 2005, 123, 062-201.
- [7] Becke, A.D., *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648- 5652.
- [8] Stephens, P.J.; Devlin, J. F.; Chabalowski, C.F.; Frisch, M.J., *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 11623- 11627.
- [9] Adamo, C.; Barone, V., *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 615-869.
- [10] Adamo, C.; Barone, V., *J. Chem. Phys.* 1998, 108, 664-675.
- [11] Becke, A.D., *J. Chem. Phys.* 2014, 140, 18A30.
- [12] Yanai, T.; Tew, D.; Handy, N., *Chem. Phys. Lett.* 2004, 393, 51-57.
- [13] Heyd, J.; Scuseria, G.E., *J. Chem. Phys.* 2004, 120, 7274.
- [14] Peverati, R.; Truhlar, D. G., *Phil. Trans. R. Soc.* 2014. A 372: 20120476.
- [15] (a) Grimme, S.; *J. Comp. Chem.* 2006, 27, 1787-9
(b) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L., *J. Comp. Chem.* 2011, 32, 1456-65.
- [16] Grimme, S., *J. Chem. Phys.* 2006, 124, 034108.
- [17] Marques, M. A. L.; Gross, E. K. U., *Ann. Rev. Phys. Chem.* 2004, 55, 427-455.
- [18] Perdew, J.P.; Schmidt, K., *AIP Conf. Proc.* 2001, 577, 1.
- [19] Korth, K.; Grimme, S., *J. Chem. Theory Comput.* 2009, 5, 993–1003.
- [20] Cramer, C.J.; G. Truhlar, D.G., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, 11, 10757–10816.
- [21] Dirac, P. A. M., *Proc. R. Soc. London, Ser.* 1929, A, 123, 714–33.
- [22] (a) Foldy, L. L.; Wouthuysen, S. A., *Phys. Rev.* 1950, 78, 29–36.;
(b) Foldy, L. L., *Phys. Rev.* 1956, 102, 568–81.
- [23] (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.; 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.
- [24] Ziegler, T.; Tschinke, V.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G.; and Ravenek, W., *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 3050–6.
- [25] Chang, C.; Pelissier, M.; and Durand, P., *Phys. Scr.* 1986, 34, 394–404.
- [26] van Wullen, C., *J. Comput. Chem.* 1999, 20, 51–62.
- [27] (a) Wang, F.; Hong, G. Y.; and Li, L. M., *Chem. Phys. Lett.* 2000., 316, 318–23
(b) Hong, G.; Dolg, M.; and Li, L., *Chem. Phys. Lett.* 2001, 334, 396–402.
- [28] (a) Gagliardi, L.; Handy, N. C.; Ioannou, A. G.; Skylaris, C.-K.; Spencer, S.; Willetts, A.; and Simper, A. M., *Chem. Phys. Lett.* 1998. 283, 187–93 (b) Gagliardi, L.; Schimmelpfennig, B.; Maron, L.; Wahlgren, U.; and Willetts, A., *Chem. Phys. Lett.* 2001c, 344, 207–12.
- [29] ADF, SCM; Theoretical Chemistry; Vrije University: Amsterdam, The Netherlands;
<http://www.scm.com>
- [30] Gaussian; <http://www.gaussian.com>

CHAPITRE : II

LE MAGNETISME MOLECULAIRE

I. Introduction

La compréhension des propriétés magnétiques d'une molécule ou d'un ensemble de molécules s'est avérée être indispensable pour un large spectre de disciplines allant de la chimie inorganique [1] à la physique [2, 3] en passant par la chimie bio-inorganique [4]. Une première étape consiste à considérer un site magnétique isolé et à étudier ses propriétés [5, 6, 7]. Dans certains composés contenant plusieurs sites magnétiques tels que ceux portés par des métaux de transition, la nature de l'état fondamental peut être modifiée, sous l'action d'un champ magnétique. La transition d'un état de spin à l'autre peut présenter une hystérésis. Dans une certaine zone de l'hystérésis, l'état du composé dépend de son histoire et cela lui confère un effet de mémoire. On parle de composés bistables qui constituent l'une des perspectives les plus attrayantes en chimie moléculaire est l'utilisation de ces molécules isolées au sein de circuits électroniques. Notre travail de thèse s'intéresse essentiellement à l'interaction d'échange entre sites magnétiques.

Dans les édifices polymétalliques ou organiques radicalaires, il peut exister un couplage entre les spins des différents sites magnétiques. Les spins peuvent se coupler de façon parallèle ($\uparrow\uparrow$), on parle de couplage ferromagnétique, ou de façon anti parallèle ($\uparrow\downarrow$) pour un couplage antiferromagnétique. Il devient donc essentiel de comprendre quels sont les paramètres clés à l'origine de ce couplage dans le but de concevoir, par exemple, des molécules aimants [8]. Le problème est que dans la nature, on rencontre en grande partie des composés antiferromagnétiques. En effet, lors de la formation d'une liaison, les électrons forment de façon naturelle un doublet de Lewis. C'est donc un défi pour les chimistes de contourner la nature en synthétisant des composés ferromagnétiques. Du côté des physiciens, on parle d'aimants mono-moléculaires de leur acronyme en anglais 'SMMs' (*Single Molecule Magnets*) avec pour but d'imprimer de l'information à l'échelle microscopique sur cette molécule unique [9].

Il paraît naturel de présenter ici l'état de l'art de la modélisation de l'interaction d'échange en introduisant trois modèles complémentaires, celui de Hoffmann (1975) [10], celui de Kahn (1976) [11] et celui de Noodleman (1981) [12], et les deux premiers modèles cités plus haut seront généralisés. C'est ainsi que Malrieu et ses collaborateurs proposèrent un modèle basé sur les orbitales moléculaires [13] tandis que Tuzek et Solomon construisirent leur modèle en se plaçant dans la limite de la liaison de valence [14].

II. Modèles et concepts

Après une brève introduction sur l'interaction d'échange, nous présenterons le modèle théorique que nous avons utilisé, qui permet d'interpréter cette quantité, qui est le modèle basé sur la symétrie brisée (BS pour *Broken Symmetry*).

II.1. L'interaction d'échange

Considérons deux sites magnétiques A et B en interaction, porteur chacun d'un spin tels que $s_A = s_B = 1/2$. L'interaction entre ces deux sites magnétiques conduit à deux états moléculaires de spin total $S = 1$ et $S = 0$, selon que les spins locaux sont parallèles ou anti-parallèles.

On définit l'énergie d'échange J comme la différence d'énergie entre l'état Bas Spin singulet (à ne pas confondre avec l'état Broken Symmetry, les initiales étant les mêmes) ($^1E; S = 0$) et l'état triplet ($^3E; S = 1$) (**Eq 1**). Lorsque le singulet est le plus stable en énergie ($J < 0$), on parle d'interaction antiferromagnétique et lorsque c'est le cas inverse ($J > 0$), l'interaction est dite ferromagnétique. On peut par ailleurs décomposer l'interaction d'échange comme la compétition entre une contribution ferromagnétique J_F et une contribution antiferromagnétique J_{AF} :

$$J = E_{BS} - E_T \quad (1)$$

Une autre source de confusion se situe dans la notation de l'énergie d'échange. Dans la théorie de Hartree-Fock (HF) l'intégrale d'échange est notée K, et dans la théorie du magnétisme c'est la lettre J qui est utilisée (c'est l'intégrale coulombienne en théorie de HF !). Par ailleurs, dans la théorie de HF, l'énergie de l'état triplet est toujours inférieure à celle du singulet, ce qui signifie que cette théorie ne peut expliquer l'antiferromagnétisme. La mise en évidence théorique de cette dernière propriété nécessite donc la prise en compte de la corrélation électronique.

L'interaction d'échange est une énergie de nature électrostatique (il ne s'agit pas d'une énergie d'interaction magnétique entre les deux spins) mais dont l'origine est quantique, en conséquence directe du principe de Pauli qui impose une fonction d'onde antisymétrique. Il est usuel d'associer ce phénomène au couplage entre deux spins locaux. On introduit de ce

fait un Hamiltonien phénoménologique connu sous son acronyme HDVV pour Heisenberg-Dirac-Van Vleck [15-17] et défini par la formule ci-dessous pour deux centres A et B:

$$\mathcal{H} = -J\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B = -\frac{J(s^2 - s_A^2 - s_B^2)}{2} \quad (2)$$

De valeur propre $(-J/2)S(S+1)$ à une constante près, ce qui permet de retrouver l'équation (1). Les premiers modèles permettant de rationaliser ce couplage d'échange au niveau moléculaire ont vu le jour dans les années 1970 [18]. Hoffmann présenta un modèle basé sur les orbitales moléculaires et relia la variation de la contribution antiferromagnétique à l'écart énergétique entre les deux orbitales moléculaires simplement occupées (SOMOs) dans l'état triplet. Le modèle de Kahn permet de relier la variation de la partie antiferromagnétique au recouvrement S entre les orbitales porteuses chacune d'un électron.

II.2. La symétrie brisée (BS)

L'état de symétrie brisée n'est pas un état de spin pur, mais un artéfact de calcul utilisé initialement pour décrire l'énergie de dissociation [19-21]. Noodleman proposa d'intégrer cet état de symétrie brisée au magnétisme moléculaire [12]. Il en tira une relation fondamentale utilisable en DFT (U-KS) ou *ab initio* (U-HF) qui permet de relier l'état de symétrie brisée aux états de spin purs.

II.2.1. Cas de deux spins 1/2 en interaction

La construction d'un état singulet magnétique ne peut se faire avec un seul déterminant de Slater (Eq 3). Les mêmes déterminants permettent d'écrire une fonction de l'état triplet ;

$${}^1\Psi_{COV} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} (|A\bar{B}| + |B\bar{A}|) \quad (3)$$

$${}^3\Psi_{COV} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} (|A\bar{B}| - |B\bar{A}|)$$

Si l'on considère un seul des déterminants comme constituant l'état singulet, on obtient un état artificiel que n'est autre que l'état de symétrie brisée $\Psi_{BS} = |A\bar{B}|$. Cet état

n'est pas un état propre de l'opérateur S^2 . Néanmoins, il est possible de l'exprimer en fonction des états singulet et triplet ($m_s=0$: **Eq 3**) :

$$\Psi_{BS} = \sqrt{\frac{1+S^2}{2}}({}^1\Psi_{COV}) + \sqrt{\frac{1-S^2}{2}}({}^3\Psi_{COV}) \quad (4)$$

Dans ce cas simple le recouvrement S apparaît explicitement. On en déduit une expression de l'interaction d'échange ne nécessitant pas le calcul de l'énergie de l'état singulet (**Eq 5**). Cette relation devient fondamentale en DFT, la fonction d'onde de KS étant mono-déterminantale et qu'un seul déterminant ne peut décrire un état singulet magnétique.

Un calcul de l'énergie conduit à :

$$J^{BS} = {}^1E_{COV} - {}^3E_{COV} = \frac{2(E_{BS} - {}^3E_{COV})}{1+S^2} \quad (5)$$

On constate que lorsque le recouvrement S est négligeable, l'énergie de l'état de symétrie brisée est intermédiaire entre l'énergie de l'état triplet et celle de l'état singulet (**Figure1** : gauche). Lorsque le recouvrement S devient grand, l'énergie de l'état de symétrie brisée est alors proche de l'énergie de l'état singulet (**Figure1** : droite).

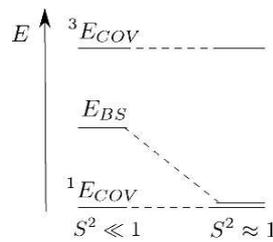


Figure 1: Energies de l'état singulet (${}^1E_{COV}$), triplet (${}^3E_{COV}$) et BS (E_{BS}) lorsque le recouvrement S^2 est faible (gauche) et lorsque le recouvrement S^2 devient proche de 1 (droite).

L'équation (5), exacte, devient $J^{BS} \approx 2(E_{BS} - {}^3E_{COV})$ quand $S^2 \ll 1$. Nous allons maintenant développer l'énergie d'échange BS pour faire apparaître les paramètres que nous retrouvons dans les formulations de Kahn et Hoffmann. L'énergie de l'état de symétrie brisée se calcule par le calcul de l'intégrale $\langle \Psi_{BS} | \mathcal{H} | \Psi_{BS} \rangle$:

$$E_{BS} = 2\mathcal{A} + \mathcal{K} \quad (6)$$

Bien sûr, si on connaissait le potentiel d'échange-corrélation exact, l'énergie obtenue par DFT de l'état $m_s = 0$ serait celle de l'état singulet recherché. En utilisant les relations de passage entre le formalisme basé sur les OMOs (*Orbitales magnétiques orthogonalisées*) et celui basé sur les NMOs (*Orbitales magnétiques naturelles*), on peut exprimer cette énergie en fonction des intégrales.

On peut écrire à l'ordre 2 de perturbation en S :

$$E_{BS} \approx 2\alpha + \kappa + 2(\beta + l)S + \frac{US^2}{2} \quad (7)$$

Dans la procédure décrite par Noodleman, il faut ensuite appliquer le principe variationnel sur l'énergie de l'état de symétrie brisée $\partial E_{BS} / \partial S = 0$. On obtient la condition d'optimisation $2(\beta + l) = -US$. Il faut ensuite remplacer la condition d'optimisation dans l'expression de l'énergie précédente (**Eq 7**) afin d'obtenir l'énergie de l'état de symétrie brisée optimisée. On transforme de la même façon l'expression de l'énergie du triplet (**Eq 8**) en fonction des intégrales basées sur les OMOs.

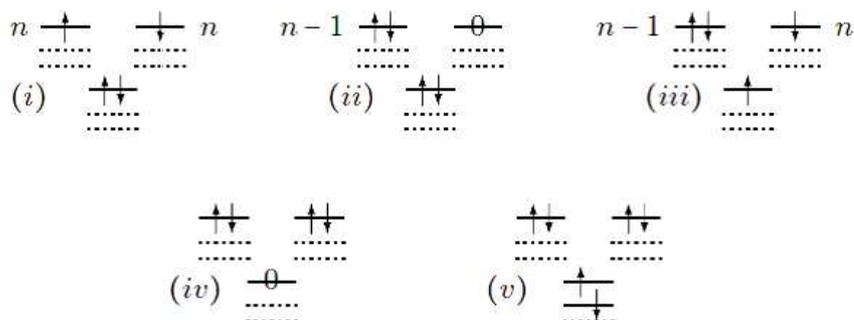
$${}^1E_{cov} = \frac{2(\mathcal{A} + \mathcal{B}S) + \mathcal{K} + \mathcal{J}}{1 + S^2} \quad {}^3E_{cov} = \frac{2(\mathcal{A} - \mathcal{B}S) + \mathcal{K} - \mathcal{J}}{1 - S^2} \quad (8)$$

On trouve finalement l'expression de l'énergie d'échange telle que proposée par Noodleman :

$$J^{BS} \approx 2j - US^2 \quad (9)$$

II.2.2. BS revisité

Dans une seconde publication [22], Noodleman propose une extension de son premier modèle [12] en introduisant une orbitale du pont. Tout comme l'ont fait Malrieu et ses collaborateurs [23a], en utilisant la méthode des perturbations, Noodleman examine les différentes contributions résumées par Onofrio [23b] (schéma ci-dessous):



- (i) La contribution covalente fondamentale (déjà traitée dans le formalisme original).
- (ii) La contribution de transfert de charge métal-métal (déjà traitée dans le formalisme original).
- (iii) La contribution de transfert de charge ligand-métal.
- (iv) La contribution de double transfert de charge ligand-métal à partir d'une même orbitale du ligand.
- (v) La contribution de double transfert de charge ligand-métal à partir de deux orbitales différentes du ligand.

En considère le déterminant de symétrie brisée sous la forme suivante :

$$\Psi_{BS} = M |d_A \dots \bar{d}_B \dots l\bar{l}| \quad (10)$$

avec l et l' les orbitales du pont et M la norme du déterminant. Par le développement de la fonction symétrie brisée sur la base des déterminants excités, Noodleman montre que seules les contributions (i), (ii) et (iii) sont comprises dans le formalisme BS. Il n'y a pas de contribution de double transfert de charge ligand-métal (ni de polarisation inter- et intra-ligand) dans le formalisme de la symétrie brisée.

III. Les applications de la DFT-BS au calcul de l'interaction d'échange

On retrouve dans la littérature un grand nombre de publications qui utilisent la DFT-BS dans le but de calculer les constantes d'échange et nous souhaitons citer dans cette section les principaux auteurs qui utilisent cette méthode. De plus, on retrouve récemment de nouvelles approches qui permettent de contourner les problèmes liés à méthode de la symétrie brisée qui, rappelons-le, n'est pas un état de spin pur. Ces approches sont du type

ROKS/REKS (*Restricted Open-shell Kohn-Sham* et *Restricted Ensemble-referenced Kohn-Sham*) [24-26].

En ce qui concerne la symétrie brisée, nous commencerons par rappeler son concepteur, Noodleman qui introduisit le modèle analytique en 1981 [12] et son extension en 1986 [22]. Par la suite, Noodleman proposa plusieurs applications de la méthode DFT-BS à des protéines comprenant des sites actifs à base de clusters de Fer-Soufre [27-29] mais aussi à des complexes de métaux de transition [30, 31].

Ciofini et Daul [32] présentèrent plusieurs alternatives à la méthode de la symétrie brisée pour calculer la constante d'échange. La méthode *Single Déterminant* (SD) permet d'exprimer l'énergie d'un état de spin pur en fonction de celles de mono-déterminants alors que la méthode de projection de spin permet de gérer la contamination de spin pour les états autres que l'état de spin maximal (voir aussi les travaux d'Adamo et de ses collaborateurs [33]). On retrouve ensuite des applications plus classiques de la DFT-BS dans les travaux de Bencini [34] et de Neese [35].

Certains auteurs, principalement Ruiz et ses collaborateurs, cherchèrent à rationaliser le contenu de la constante d'échange calculée par DFT-BS au travers de corrélations magnéto-structurales [36-45]. De manière complémentaire, d'autres et eux-mêmes s'appuient sur des modèles analytiques basés sur les orbitales magnétiques [46-53].

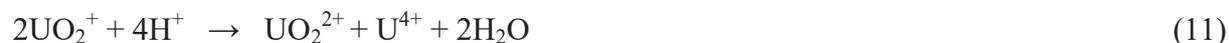
IV. Exemples de systèmes de complexes magnétiques polymétalliques d'uranium(V)

IV.1. Chimie de l'uranyle pentavalent

De nombreux systèmes ont été développés pour mettre en avant le fait que la chimie des actinides et de l'uranium en particulier, permet l'accès à différents degrés d'oxydation. Cependant, tous n'ont pas la même stabilité. Un des états d'oxydation privilégié de l'uranium est celui qu'il possède dans le dicationtrans-dioxo UO_2^{2+} . Ce cation se distingue par la stabilité remarquable de sa liaison U-O qui correspond à une triple liaison formelle (une liaison σ et deux liaisons π) par recouvrement des orbitales 5f et 6d du centre métallique et 2p des atomes d'oxygène [54].

De nombreuses études concernent l'uranyle hexavalent dans de nombreux domaines, de la chimie inorganique à la chimie environnementale en passant par la biochimie. De façon surprenante, son analogue réduit à un électron, l'uranyle pentavalent UO_2^+ , dont la liaison est de la même nature [54ab], est très rare dans la littérature [54cd]. La présence d'uranyle pentavalent dans certaines roches est pourtant démontrée [54ef], ce qui laisse supposer que

certaines conditions dans l'environnement peuvent faire persister l'uranyle pentavalent jusqu'à sa précipitation et sa sédimentation. Cependant, en solution, l'uranyle pentavalent se dismute en uranyle(VI) et en uranium(IV) [4c] (**Eq 11**) ce qui explique sa rareté :



IV.2. Assemblages polymétalliques à base d'uranium

Les assemblages multi-métalliques d'uranium sont particulièrement intéressants pour leur étude fondamentale et notamment en vue d'étudier leurs propriétés magnétiques [55ab]. En effet si les éléments 5f, dont l'uranium, possèdent les caractéristiques magnétiques proches des lanthanides (couplage spin-orbite important, effet relativiste), ils s'en distinguent par leur capacité à former des interactions covalentes avec des ligands, ce qui peut conduire à des couplages magnétiques. C'est ainsi que de nombreux travaux ont conduit à la synthèse d'assemblages à base d'uranium(IV) contenant des ions lanthanide [56a] ou de métaux de transition [56b-j] dont certains présentent des couplages magnétiques significatifs.

Le remplacement dans ces systèmes des lanthanides ou des métaux de transition par de l'uranium(III) est très rare aussi compte tenu de sa réactivité [56k] mais pourrait permettre la synthèse de complexes à valence mixte d'uranium dont l'étude peut se révéler une fois de plus intéressante. En marge des études fondamentales de leur spectroscopie ou du magnétisme, ces assemblages d'uranium possèdent une grande importance pour l'étude de la spéciation de l'uranium dans l'environnement.

La compréhension de la formation mais aussi de la stabilité de ces composés de type colloïdal est devenue un axe de recherche très privilégié [56m-o]. Les quelques exemples dans la littérature qui concernent la synthèse d'assemblages de taille importante sont apparus assez récemment avec la découverte et la synthèse des clusters de Burns et al [57a] comme illustré sur la figure 2.

Ces clusters d'uranium s'arrangent en sphères dans lesquelles les ions uranium sont pontés entre eux par des groupements peroxo (O-O); elles contiennent plusieurs atomes d'uranium [57b]. Leur charge est contrebalancée par des cations alcalins (Li^+ ou K^+) dont la nature peut influencer sur la taille des nano-sphères. Cette découverte a entraîné de nombreux travaux de synthèse organométallique.

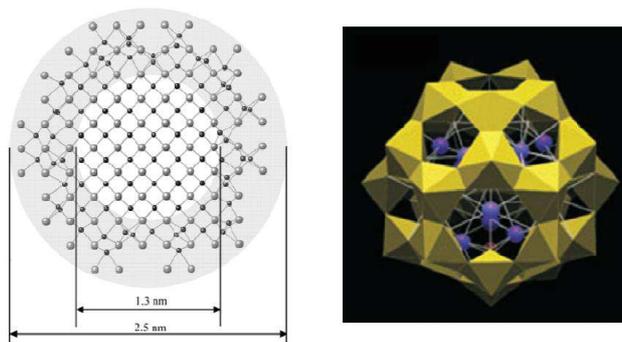


Figure 2 : Modèle structural d'uraninite biogénique (O en noir, U en gris) [57c] (gauche) et représentation des polyèdres $[UO_2(O_2)_3]$ (jaune) et des cations potassium de la nano-sphère U-28 de Burns et al [57b] (droite).

Dans la même année Krivovitchev et al [57d] rapportait la synthèse également à température ambiante de nano-sphère de sélénates d'uranium. La modification des conditions de synthèse et notamment l'utilisation d'autoclave pour augmenter la température des synthèses a permis de modifier la structure et la taille de ces assemblages [57ef].

De la même façon l'utilisation de techniques de synthèse solvatothermale pour la synthèse de ces assemblages peroxy a permis d'augmenter la taille des nano-sphères d'abord à 50 atomes d'uranium [57g] puis plus récemment jusqu'à 60 atomes en modifiant quelque peu la synthèse [57h] (voir figure 3).

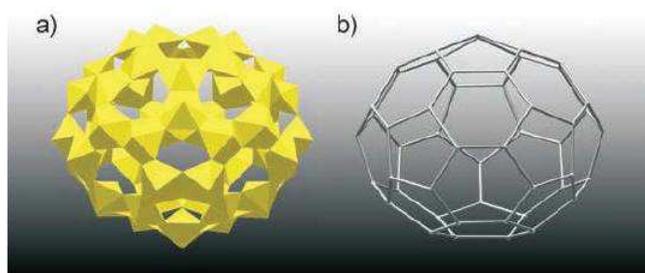


Figure 3 : Représentation de la nano-sphère U-50 des polyèdres de peroxyde d'uranyle (jaune) (a) et des connections entre les polyèdres (b).

Ces composés sont très intéressants mais leur formation reste très difficile à comprendre au vu de leur synthèse pour laquelle les conditions de réactions semblent modifier énormément leur nature.

IV.3. Les états d'énergie électronique

La configuration électronique de l'état fondamental de l'uranium(V) est $[Rn] 5f^1$, due au couplage spin-orbite, résulte dans un état dégénéré septuplé divisé en deux états, un état ${}^2F_{7/2}$ et un état ${}^2F_{5/2}$. Ce dernier, possède la plus faible énergie selon la règle de Hund [58a] (Figure 4). Les expériences et les calculs ont confirmé cette structure électronique des ions libres [58b-e]. L'effet du champ cristallin, va provoquer un autre éclatement des niveaux des états multiplets ${}^2F_{5/2}$ et ${}^2F_{7/2}$ sextuplé et octuplé, respectivement [58a]. Il est à noter que la valeur demi-entière de J pour ce système $5f^1$ implique l'utilisation des représentations « double groupe » de symétrie pour déterminer les représentations irréductibles de ces états [10f].

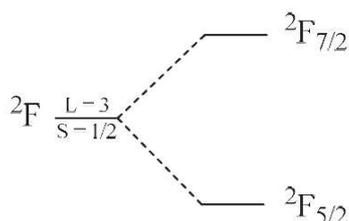


Figure 4 : La séparation des niveaux d'énergies due à l'interaction spin-orbite pour le système de $5f^1$.

Comme cela est décrit dans le diagramme des OM présenté sur la figure 5, la liaison U-O dans le fragment d'uranyle peut être décrite simplement, avec des liaisons fortes σ formées à partir des orbitales $2p\pi$ de l'oxygène (O) avec une faible participation des orbitales $6d\pi$ et $5f\pi$ de l'uranium [59b].

Cette figure traduit la configuration des orbitales liantes $\sigma g^2 \sigma u^2 \pi g^4 \pi u^4$, très proches en énergie, avec une contribution principale des orbitales $2p$ de l'oxygène. Les orbitales anti-liantes correspondantes sont donc basées sur les orbitales $6d$ et $5f$ de l'uranium, $5f\pi$ étant la plus basse en énergie [59a]. Dans le cas d'uranyle(V), se trouvent les OM inoccupées les plus basses $5f\delta$ et $5f\phi$, avec un caractère non liant en raison de la symétrie par rapport aux OM d'oxygène, et on observe que les énergies des OM anti-liantes $5f\pi$ et $6d\delta$ sont plus élevées. Un schéma très simple peut donc être établi en l'absence de la contribution spin-orbite, avec une liaison U-O triple avec une liaison σ et deux liaisons π pour chaque oxygène et l'électron restant dans une configuration $5f\delta$ pour l'uranyle (V), la plupart de ses propriétés physiques résultant de cet électron dans une orbitale $5f$ pure non liante.

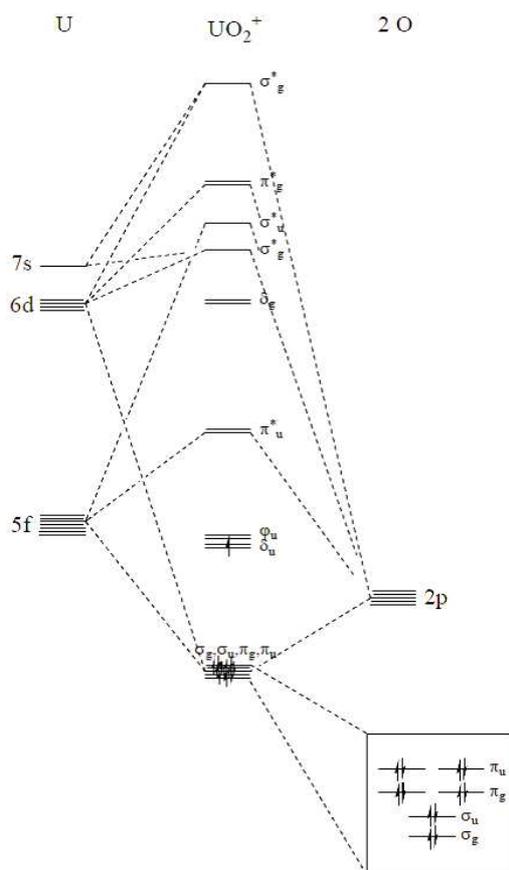


Figure 5 : Diagramme d'orbitale moléculaire de l'uranyle (V).

Cependant, les orbitales $5f\delta$ et $5f\phi$ sont très proches en énergie, et cet électron libre de configuration $5f\delta$ devrait être mieux décrit dans une orbitale $5f(\delta, \phi)^1$. Afin de déterminer la séparation entre ces orbitales, les interactions de couplage à champ faible doivent être prises en compte ; un certain nombre de calculs plus précis ont prouvé que ces interactions ont une influence non négligeable. La séparation entre ces orbitales est sensible aux interactions différentes, classées par ordre de grandeur par Matsika [59c]:

Champ axial > répulsion électrique > spin-orbite > champ équatorial.

Compte tenu de cette classification pour les différentes interactions, le cas de l'uranyle (V) semble être simplifié, puisque la configuration $5f^1$ évite la prise en compte de la répulsion électronique. Ainsi, l'interaction la plus importante à considérer est l'interaction spin-orbite, ce qui entraîne un caractère δ plus important de l'état fondamental [60a]. Cependant, les études théoriques récentes *ab initio* [60bc] ou DFT [60de] ont prouvé que l'uranyle(V) à l'état

fondamental peut occuper à la fois l'orbitale $5f\delta$ ou $5f\phi$, selon l'interaction du champ de ligand équatorial.

Par ailleurs, des calculs ont prouvé que selon la coordination du ligand avec le centre d'uranyle, l'électron $5f^1$ non apparié pourrait même être partiellement impliqué dans un mélange d'orbitale délocalisé $f-\pi$ résultant de la coordination du ligand, ce qui donne lieu à une description plus complexe de la structure électronique de l'uranyle(V) [60e].

V. Références

- [1] Kahn, O. *Molecular magnetism*; VCH Pub : New York, 1993.
- [2] Cleuziou, J. P.; Wernsdorfer, W.; Bouchiat, V.; Ondar, cuhu, T.; Monthieux, M., *Nat. Nano.* 2006, *1*, 53–59.
- [3] Roch, N.; Florens, S.; Bouchiat, V.; Wernsdorfer, W.; Balestro, F., *Nat.* 2008, *453*, 633–637.
- [4] Solomon, E. I.; Lowery, M. D., *Sci.* 1993, *259*, 1575–1581.
- [5] Kahn, O.; Launay, J. P., *Chemtronics.* 1988, *3*, 140–151.
- [6] Gutlich, P.; Hauser, A., *Coord. Chem. Rev.* 1990, *97*, 1–22.
- [7] Kahn, O.; Martinez, C. J., *Sci.* 1998, *279*, 44–48.
- [8] Wernsdorfer, W., *Adv. Chem. Phys.* 2001, *118*, 99–190.
- [9] Baibich, M. N. ; Broto, J. M. ; Fert, A. ; Nguyen Van Dau, F. ; Petroff, F. ; Etienne, P. ; Creuzet, G. ; Friederich, A. ; Chazelas, J., *Phys. Rev. Lett.* 1988, *61*, 2472–2475.
- [10] Hay, P. J. ; Thibeault, J. C. ; Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.* 1975, *97*, 4884–4899.
- [11] Kahn, O.; Briat, B. *J. Chem. Soc. Trans.*, 1976, *72*, 268–281.
- [12] Noodleman, L. *J. Chem. Phys.*, 1981, *74*, 5737–5743.
- [13] De Loth, P. ; Cassoux, P. ; Daudey, J. P. ; Malrieu, J. P., *J. Am. Chem. Soc.* 1981, *103*, 4007–4016.
- [14] Tuczec, F.; Solomon, E. I., *Inorg. Chem.* 1993, *32*, 2850–2862.
- [15] Heisenberg, W., *Z. Phys.* 1928, *49*, 619–636.
- [16] Dirac, P. A. M. *The principles of quantum mechanics*; Clarendon Press: Oxford, 1947.
- [17] Van Vleck, J. H. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*; Oxford University Press: Oxford, 1932.
- [18] Anderson, P. W., *Phys. Rev.* 1950, *79*, 350–356.
- [19] Slater, J. C., *Phys. Rev.* 1930, *35*, 509–529.
- [20] Slater, J. C., *Phys. Rev.* 1951, *82*, 538–541.
- [21] Lowdin, P. O., *Rev. Mod. Phys.* 1963, *35*, 496–498.
- [22] Noodleman, L.; Davidson, E. R., *Chem. Phys.* 1986, *109*, 131–143.
- [23] (a) Calzado, C. J. ; Cabrero, J. ; Malrieu, J. P. ; Caballol, R., *J. Chem. Phys.* 2002, *116*, 2728–2747 (b) Thèse Onofrio.
- [24] Filatov, M.; Shaik, S., *Chem. Phys. Lett.* 1998, *288*, 689–697.
- [25] Filatov, M.; Shaik, S., *J. Chem. Phys.* 1999, *110*, 116–125.

- [26] Filatov, M.; Shaik, S., *Chem. Phys. Lett.* 1999, *304*, 429–437.
- [27] Noodleman, L.; Baerends, E. J., *J. Am. Chem. Soc.* 1984, *106*, 2316–2327.
- [28] Noodleman, L. ; Case, D. A. ; Aizman, A., *J. Am. Chem. Soc.* 1988, *110*, 1001–1005.
- [29] Mouesca, J. M. ; Chen, J. L. ; Noodleman, L. ; Bashford, D. ; Case, D. A., *J. Am. Chem. Soc.* 1994, *116*, 11898–11914.
- [30] Lovell, T.; Li, J.; Noodleman, L., *Inorg. Chem.* 2001, *40*, 5251–5266.
- [31] Sinnecker, S.; Neese, F.; Noodleman, L.; Lubitz, W., *J. Am. Chem. Soc.* 2004, *126*, 2613–2622.
- [32] Ciofini, I.; Daul, C. A., *Coord. Chem. Rev.* 2003, *238*, 187–209.
- [33] Adamo, C.; Barone, V.; Bencini, A.; Totti, F.; Ciofini, I., *Inorg. Chem.* 1999, *38*, 1996–2004.
- [34] Bencini, A., *Inorg. Chim. Acta.* 2008, *361*, 3820–3831.
- [35] Neese, F., *Coord. Chem. Rev.* 2009, *253*, 526–563.
- [36] Ruiz, E. ; Alemany, P. ; Alvarez, S. ; Cano, J., *J. Am. Chem. Soc.* 1997, *119*, 1297–1303.
- [37] Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S. ; Cano, J., *Inorg. Chem.* 1997, *36*, 3683–3688.
- [38] Cano, J. ; Alemany, P. ; Alvarez, S. ; Verdaguer, M. ; Ruiz, E., *Chem. Eur. J.* 1998, *4*, 476–484.
- [39] Ruiz, E. ; Cano, J. ; Alvarez, S. ; Alemany, P., *J. Am. Chem. Soc.* 1998, *120*, 11122–11129.
- [40] Ruiz, E.; Alvarez, S.; Alemany, P., *Chem. Comm.* 1998, 2767–2768.
- [41] Blanchet-Boiteux, C. ; Mouesca, J. M., *J. Phys. Chem. A* 2000, *104*, 2091–2097.
- [42] de Biani, F. F. ; Ruiz, E. ; Cano, J. ; Novoa, J. J. ; Alvarez, S., *Inorg. Chem.* 2000, *39*, 3221–3229.
- [43] Desplanches, C. ; Ruiz, E. ; Rodriguez-Forteza, A. ; Alvarez, S., *J. Am. Chem. Soc.* 2002, *124*, 5197–5205.
- [44] Rodriguez-Forteza, A.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Ruiz, E., *Inorg. Chem.* 2002, *41*, 3769–3778.
- [45] Venegas-Yazigi, D.; Aravena, D.; Spodine, E.; Ruiz, E.; Alvarez, S., *Coord. Chem. Rev.* 2010, *254*, 2086–2095.
- [46] Caballol, R.; Castell, O.; Illas, F.; Moreira, P. R.; Malrieu, J. P., *J. Phys. Chem. A* 1997, *101*, 7860–7866.
- [47] Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P., *J. Comput. Chem.* 1999, *20*, 1391–1400.

- [48] Blanchet-Boiteux, C.; Mouesca, J. M., *J. Am. Chem. Soc.* 2000, *122*, 861–869.
- [49] Blanchet-Boiteux, C.; Mouesca, J. M., *Theor. Chem. Acc.* 2000, *104*, 257–264.
- [50] Ruiz, E.; de Graaf, C.; Alemany, P.; Alvarez, S., *J. Phys. Chem. A* 2002, *106*, 4938–4941.
- [51] Neese, F., *J. Phys. Chem. Sol.* 2004, *65*, 781–785.
- [52] Onofrio, N.; Mouesca, J. M., *J. Phys. Chem. A* 2010, *114*, 6149–6156.
- [53] Onofrio, N.; Mouesca, J. M., *Inorg. Chem.* 2011, *50*, 5577–5586.
- [54] (a) Denning, R. G., *J. Phys. Chem. A* 2007, *111*, 4125–4143. (b) Ruiperez, F.; Danilo, C.; Real, F.; Flament, J. P.; Vallet, V.; Wahlgren, U., *J. Phys. Chem. A* 2009, *113*, 1420–1428. (c) Selbin, J.; Ortego, J. D., *Chem. Rev.* 1969, *69*, 657–671. (d) Arnold, P. L.; Love, J. B.; Patel, D., *Coord. Chem. Rev.* 2009, DOI.1016. (e) Burns, P. C.; Finch, R. J., *Am. Min.* 1999, *84*, 1456–1460. (f) Hawthorne, F. C.; Finch, R. J.; Ewing, R. C. *Can. Min.* 2006, *44*, 1379–1385.
- [55] (a) Bart, S. C.; Meyer, K., In *Organo. Coord. Chem. Act* 2008; Vol. 127, p 119–176. (b) Rinehart, J. D.; Harris, T. D.; Kozimor, S. A.; Bartlett, B. M.; Long, J. R., *Inorg. Chem.* 2009, *48*, 3382–3395.
- [56] (a) Schelter, E. J.; Veauthier, J. M.; Thompson, J. D.; Scott, B. L.; John, K. D.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L., *J. Am. Chem. Soc.* 2006, *128*, 2198–2199. (b) Monreal, M. J.; Carver, C. T.; Diaconescu, P. L., *Inorg. Chem.* 2007, *46*, 7226–7228. (c) Le Borgne, T.; Riviere, E.; Marrot, J.; Girerd, J. J.; Ephritikhine, M., *Angew. Chem. Inter. Ed.* 2000, *39*, 1647–1649. (d) Le Borgne, T.; Riviere, E.; Marrot, J.; Thuery, P.; Girerd, J. J.; Ephritikhine, M., *Chem. a-Eur. J.* 2002, *8*, 774–783. (e) Salmon, L.; Thuery, P.; Riviere, E.; Girerd, J. J.; Ephritikhine, M., *Dal. Trans.* 2003, 2872–2880. (f) Salmon, L.; Thuery, P.; Riviere, E.; Girerd, J. J.; Ephritikhine, M., *Chem. Com.* 2003, 762–763. (g) Mehdoui, T.; Berthet, J. C.; Thuery, P.; Salmon, L.; Riviere, E.; Ephritikhine, M., *Chem. Eur. J.* 2005, *11*, 6994–7006. (h) Salmon, L.; Thuery, P.; Riviere, E.; Ephritikhine, M., *Inorg. Chem.* 2006, *45*, 83–93. (i) Kozimor, S. A.; Bartlett, B. M.; Rinehart, J. D.; Long, J. R., *J. Am. Chem. Soc.* 2007, *129*, 10672–10673. (j) Rinehart, J. D.; Bartlett, B. M.; Kozimor, S. A.; Long, J. R., *Inorg. Chim. Acta* 2008, *361*, 3534–3538. (k) Schelter, E. J.; Wu, R. L.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L., *Angew. Chem-Inter. Ed.* 2008, *47*, 2993–2996. (l) Lovley, D. R.; Phillips, E. J. P.; Gorby, Y. A.; Landa, E. R., *Nat* 1991, *350*, 413–416. (m) Bates, J. K.; Bradley, J. P.; Teetsov, A.; Bradley, C. R.; Tenbrink, M. B., *Sci* 1992, *256*, 649–651.

- (n) Dai, M.; Kelley, J. M.; Buessler, K. O., *Env. Sci. Tech* 2002, 36, 3690-3699. (o) Kersting, A. B.; Efurud, D. W.; Finnegan, D. L.; Rokop, D. J.; Smith, D. K.; Thompson, J. L., *Nat* 1999, 397, 56-59.
- [57] (a) Burns, P. C.; Kubatko, K. A.; Sigmon, G.; Fryer, B. J.; Gagnon, J. E.; Antonio, M. R.; Soderholm, L., *Angew. Chem-Inter. Ed.* 2005, 44, 2135-2139. (b) Suzuki, Y.; Kelly, S. D.; Kemner, K. M.; Banfield, J. F., *Nat* 2002, 419, 134-134. (c) Schofield, E. J.; Veeramani, H.; Sharp, J. O.; Suvorova, E.; Bernier-Latmani, R.; Mehta, A.; Stahlman, J.; Webb, S. M.; Clark, D. L.; Conradson, S. D.; Ilton, E. S.; Bargar, J. R., *Env. Sci. Tech.* 2008, 42, 7898-7904. (d) Krivovichev, S. V.; Kahlenberg, V.; Kaindl, R.; Mersdorf, E.; Tananaev, I. G.; Myasoedov, B. F., *Angew. Chem-Inter. Ed.* 2005, 44, 1134-1136. (e) Alekseev, E. V.; Krivovichev, S. V.; Depmeier, W., *Angew. Chem-Inter. Ed.* 2008, 47, 549-551. (f) Alekseev, E. V.; Krivovichev, S. V.; Depmeier, W.; Siidra, O. I.; Knorr, K.; Suleimanov, E. V.; Chuprunov, E. V., *Angew. Chem-Inter. Ed.* 2006, 45, 7233-7235. (g) Forbes, T. Z.; McAlpin, J. G.; Murphy, R.; Burns, P. C., *Angew. Chem-Inter. Ed.* 2008, 47, 2824-2827. (h) Sigmon, G. E.; Unruh, D. K.; Ling, J.; Weaver, B.; Ward, M.; Pressprich, L.; Simonetti, A.; Burns, P. C., *Angew. Chem-Inter. Ed.* 2009, 48, 2737-2740.
- [58] (a) Selbin, J.; Ortego, J. D., *Chem. Rev.* 1969, 69, 657. (b) Infante, I.; Eliav, E.; Vilkas, M. J.; Ishikawa, Y.; Kaldor, U.; Visscher, L., *J. Chem. Phys.* 2007, 127, 12. (c) Danilo, C.; Vallet, V.; Flament, J. P.; Wahlgren, U., *J. Chem. Phys.* 2008, 128, 9. (d) Kaufman, V.; Radziemski, L. J., *J. Opt. Soc. Am.* 1976, 66, 599. (e) Rudorff, W.; Leutner, H., *Zeit. An. Allg. Chem.* 1957, 292, 193. (f) Cotton, F. A., *Chem. app. gr. theo.*, Wiley, 1990.
- [59] (a) Eisenstein, J. C.; Pryce, M. H. L., *Proc. Roy. Soc. Lon. Ser. a-Math. Phys. Sci.* 1955, 229, 20. (b) McGlynn, S. P.; Smith, J. K., *J. Mol. Spect.* 1961, 6, 164. (c) Matsika, S.; Zhang, Z.; Brozell, S. R.; Baudeau, J. P.; Wang, Q.; Pitzer, R. M., *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 3825. (d) Kaltsoyannis, N., *Inorg. Chem.* 2000, 39, 6009.
- [60] (a) Matsika, S.; Pitzer, R. M., *J. Phys. Chem. A* 2000, 104, 4064. (b) Ruiperez, F.; Danilo, C.; Real, F.; Flament, J. P.; Vallet, V.; Wahlgren, U., *J. Phys. Chem. A* 2009, 113, 1420. (c) Vallet, V.; Privalov, T.; Wahlgren, U.; Grenthe, I., *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 7766. (d) Nocton, G.; Horeglad, P.; Vetere, V.; Pecaut, J.; Dubois, L.; Maldivi, P.; Edelstein, N. M.; Mazzanti, M., *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 495. (e) Vetere, V.; Maldivi, P.; Mazzanti, M., *Comptes Rend. Chim.* 2010, 13, 876.

CHAPITRE : III

**ETUDE DFT DES PROPRIETES
STRUCTURALES, ELECTRONIQUES ET
MAGNETIQUES DES COMPLEXES
DIURANIUM (V/V) ET (IV/IV) DIOXO.**

I. Introduction

Depuis la synthèse du premier complexe magnétique di-uranium(V) para-imide 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* [1], présentant un couplage antiferromagnétique $5f^1\text{-}5f^1$ significatif, la chimie de cette nouvelle classe fascinante de systèmes bimétalliques, est devenue un domaine de recherche actif avec un grand nombre de complexes magnétiques synthétisés et de structures RX connues [2-9]. Au cours de la dernière décennie, de grands progrès ont été accomplis, dans la quantification du couplage d'échange magnétique entre les paires des ions f [2b] et dans l'investigation des corrélations magnéto-structurales [10,11]. Le regain d'intérêt pour les espèces d'actinides magnétiques [2-9], est attribué à leurs applications potentielles comme aimants mono-moléculaires et dans le stockage ultra dense de l'information [3e] ainsi que pour les applications quantiques [2b]. Ces matériaux nouveaux, connus sous leur acronyme en anglais SMM (*Single-Molecule Magnet*), manifestent en effet au-dessous d'une température de blocage, une aimantation stable purement d'origine moléculaire, et non pas causée par des interactions à longue portée des moments magnétiques dans les matériaux.

En outre, ces systèmes sont d'un intérêt fondamental en raison de la participation des orbitales 5f diffuses d'actinides dans les interactions d'échange magnétique, comparées à leurs analogues 4f plus contractées des lanthanides [2a, c, 3g]. En effet, des communications électroniques et/ou magnétiques, appelées super-échange, peuvent se manifester entre les centres paramagnétiques, exemple les ions $\text{U}^{\text{V}}(5f^1)$. Ces derniers, porteurs de spin, interagissent via un ligand aromatique pontant les deux centres métalliques [2-9].

En effet, les concepts fondamentaux du magnétisme, par exemple, les interactions de type super-échange évoquées par O. Kahn [10], sont bien établies pour les complexes de métaux de transitions [11]. D'un point de vue computationnel, la détermination du caractère ferromagnétique ou antiferromagnétique et la quantification des interactions d'échange magnétique dans les espèces di-nucléaire, peut être obtenue par le calcul de la constante de couplage magnétique $J(\text{cm}^{-1})$ [18]. Toutefois, ces calculs sont très coûteux dans le cadre des méthodes post-Hartree-Fock, et deviennent laborieux dans le cas des systèmes de grandes tailles. Parallèlement, les études computationnelles en Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) se sont avérées utiles. En effet, ces calculs DFT peuvent être utilisés pour estimer les énergies des états de haut spin (HS) et de symétrie brisés ou communément appelée *broken symmetry* (BS) et de la, la détermination de la constante de couplage $J(\text{cm}^{-1})$ [18,19].

En effet, l'approche de la symétrie brisée BS, introduite initialement par Noodleman et Davidson [20], a été utilisée avec succès en combinaison avec la fonctionnelle hybride B3LYP, non seulement dans le cas des complexes de métaux de transitions [18, 22] mais aussi, dans le cas des systèmes organoactinides [12ab, 14, 15].

Bien que des progrès importants ont été obtenus dans l'élucidation des propriétés magnétiques des molécules organoactinides [2-9, 12bc, 14-17], les facteurs structuraux et/ou électroniques qui régissent les interactions d'échanges magnétiques et la délocalisation de spin au niveau moléculaire, restent souvent difficiles à rationaliser par les méthodes de chimie quantique [2]. En plus de cet intérêt fondamental, la chimie de coordination des actinides comporte des interactions métal-ligand inhabituelles, du fait de la participation effective des orbitales 5f de valence dans les liaisons, ce qui nécessite d'autres investigations [2b, d].

Dans ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés aux complexes bis(μ -oxo) diuranium U^V/U^V [$\{((^{nP}, MeArO)_3tacn)U^V\}_2(\mu-O)_2$] et U^{IV}/U^{IV} $K_2[\{((^{nP}, MeArO)_3tacn)U^{IV}\}_2(\mu-O)_2$] [17b] pour lesquels aucune étude théorique systématique n'a été effectuée à ce jour. Pour cela, nous appliquons des calculs DFT/ZORA relativistes qui ont été largement utilisés dans la littérature [12ab]. La méthodologie DFT/ZORA//B3LYP/BS préconisée, pourrait rationaliser le caractère magnétique des espèces en question. Notre étude théorique est également susceptible d'aider les expérimentateurs dans leurs investigations, en particulier en ce qui concerne les propriétés magnétiques et redox d'espèces apparentées.

II. Aperçu sur les complexes magnétiques d'actinides connus

Une stratégie efficace adoptée par les expérimentateurs, est l'utilisation de ligands pontant pour promouvoir les interactions d'échange entre les ions métalliques paramagnétiques d'actinides liés d'une manière covalente [1, 2b-d, 6d, 7]. Ainsi, une grande variété de ligands pontant deux centres d'actinides fonctionnalisés, ont été testés et ont montré des interactions électroniques et magnétiques métal-métal significative [17-23]. Par exemple, la coordination linéaire était la première utilisée dans les complexes *para* et *méta* bis(imido) diuranium(V) (imido = 1,4-diaminobenzène) [1]. Plus récemment, les travaux du groupe de Kiplinger sur les assemblages polymétalliques d'actinides contenant des ligands kétimide (1,4-phenylènedikétimide), indiquent que ce ligand pourrait conduire à des comportements magnétiques variés et intéressants [6]. Par conséquent, les complexes binucléaire An^{IV}/An^{IV} (Th, U) bis(kétimide) [$(C_5Me_4Et)_2(Cl)An)_2(\mu-\{N=CMe-(C_6H_4)-MeC=N\})$] [6b] ont été synthétisés. Des études en DFT utilisant l'approche BS '*broken symmetry*', sur des systèmes

bis(imido) et bis(kétimide) [12ab], ont montré que la communication électronique et magnétique métal-métal pourrait se produire entre les deux centres métalliques U^V/U^V et U^{IV}/U^{IV} de configuration $5f^1-5f^1$ et $5f^2-5f^2$, respectivement. Le calcul DFT/ZORA/B3LYP couplée à l'approche BS montre que l'état bas spin (BS) est plus stable que l'état haut spin (HS) de quelques cm^{-1} , en accord avec les données magnétiques expérimentales.

Plus récemment, Newell et al. [7] ont rapporté la synthèse et l'étude théorique DFT de complexe associés au ligand aromatique *para* et *méta* diéthynylbenzène (DEB). Il s'agit de complexes binucléaire U^{IV}/U^{IV} de formule $[(NN'_3)_2U_2(DEB)]$. Ils ont conclu que les deux isomères présentent un caractère ferromagnétique et antiferromagnétique plutôt faible pour le *méta* et *para* DEB, respectivement.

Depuis sa première synthèse début des années 1980 du système bis(cyclooctatétrène) diuranium U^{IV}/U^{IV} ($\eta^8-C_8H_7$)₂ $U^{IV}-U^{IV}(\eta^8-C_8H_7)_2$ par Streitwieser et al. [13], une étude théorique au niveau DFT a été entreprise par Arratia-Pérez R. et al., sur ses propriétés magnétiques [14]. Selon leur étude, les calculs relativistes ZORA/PBE en combinaison avec l'approche BS, a montré un fort couplage $5f^2-5f^2$ ferromagnétique au sein du système $[U_2COT_4]$.

Un autre type de systèmes diuranium magnétiques tels que ceux de type sandwichs-inversés, $U^{III}-U^{III}$ à pont amide $[U(\eta^8-C_8H_8)]_2[\mu-\eta^4:\eta^4-HN(CH_2)_3N(CH_2)_2N(CH_2)_3NH]$, présentant une séparation $U\cdots U$ relativement courte [8a], ont été beaucoup étudiés au niveau expérimental et théorique [9]. D'autres complexes cyclooctatétrène ($\mu-\eta^8:\eta^8-C_8H_8$) $U_2[NC(tBu)MesN]_6$ (Mes = 2,4,6- $C_6H_2Me_3$) [9a], le diuranium $U^{III}-U^{III}$ à pont arène $[(Mes(tBu)N)_2U]_2(\mu-\eta^6:\eta^6-C_7H_8)$ et $[(Cp^*)_2U]_2(\mu-\eta^6:\eta^6-C_6H_6)$ [9b], les complexes poly-uranyle $UO_2^{2+} U^V-U^V$ [9d], les complexes trimétalliques d'actinides $[Cp^*_2An\{N=C(Bz)(tpy-An'Cp^*_2)\}]_2$ ($An = Th^{IV}$, $An' = U^{IV}$) à valence mixte [9e] et les complexes diuranium $U^{IV}-U^{IV}$ à pont pyrazolate $[U(Me_2Pz)_4]_2$ ($Me_2Pz = 3,5$ -diméthylpyrazolate) [5a], sont également susceptibles de présenter de courtes séparations $U\cdots U$ et un couplage d'échange magnétique significatif.

C. C. Cummins et al. [3d] ont rapporté la structure électronique et les propriétés magnétiques du complexe dimère U^{III}/U^{III} ponté par un ligand arène (μ -toluène) $U_2(N[tBu]Ar)_4$ ($Ar = 3,5$ - $C_6H_3Me_2$). Leurs calculs de type DFT et *ab initio* CASSCF/CASPT2, sans les effets du couplage spin-orbite, de tous les états de spin possibles ; singlet, triplet, quintet et septet des composés $U^{III}-(\mu\text{-toluène})-U^{III}$ modèles, ont été explorés. Les auteurs ont conclu au niveau CASPT2, que l'état fondamental est un singlet. Cependant, le triplet et le quintet sont

seulement à 0,7 et 2,5 kcal/mol plus hauts en énergie, respectivement. Les mesures de la susceptibilité magnétique du complexe $U^{III}-(\mu\text{-toluène})-U^{III}$ dans l'état solide ont montré l'existence d'un couplage antiferromagnétique entre les deux centres métalliques.

Plus récemment, dans le but de l'élaboration des systèmes moléculaires magnétiques singuliers (SMM), Liddle S.T., et al. [3ef] ont rapporté diverses classes intéressantes de complexes d'uranium (III), (IV) et (V) pontés par un ligand η^6 -arène de formule générale $[(L_2U)_2(\mu\text{-}\eta^6:\eta^6\text{-arène})]$. Parmi eux, les systèmes magnétiques $U^{III}-U^{III} U_2Bz$ associés au ligand arène $[(U^V(BIPM^{TMS}H)(I))_2(\mu\text{-}\eta^6:\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)] \{BIPM^{TMS}H=HC(PPh_2NSiMe_3)_2\}$, les espèces $[(U(BIPM^{TMS})Cl(\mu\text{-Cl})(THF))_2]$ et $[\{U^V(L^{Me})I\}_2(\mu\text{-}\eta^6:\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ associés au ligand $L = \beta$ -diketimate, et pontés par un chlorure. Les auteurs ont conclu que ces clusters polyuraniums pontés par un ligand arène peuvent présenter un comportement d'aimants mono-moléculaires SMMs indépendamment du super-échange de spins.

Dans le cas des clusters mixtes linéaire $U^{IV}/M^{II}/U^{IV}$ (cyclam) $M^{II}[(\mu\text{-Cl}) U^{IV}(Me_2Pz)_4]_2$ ($M^{II} = Ni, Cu, Co, Zn$), le couplage d'échange ferromagnétique a été mesuré par J.D. Rinehart et al. [5d]. En effet, comme rapporté par cette étude, la constante d'échange J_{ex} , se situe dans le domaine 15-48 cm^{-1} pour le cœur CoU_2 et 2.8-19 cm^{-1} pour le congénère NiU_2 .

Plus intéressant, cette classe de complexes d'actinides bimétalliques magnétiques a été étendue par de nouveaux complexes diuranium à cœur diamant losange ou de forme T, contenant le fragment U_2E_2 ($E = N, O, S, Se, Te$) [9d, 6d, 15, 17]. En effet, Nocton et al. [9d] ont rapporté en 2008 le premier complexe polynucléaire cation-cation diuranyle $U^V O_2^+ \cdots U^V O_2^+$ pentavalent $[UO_2(dbm)_2K(18C6)]_2$ ($dbm^- =$ dibenzoylméthanate) qui présente un cœur U_2O_2 de forme losange. Les mesures de susceptibilité magnétique de ce premier ion d'uranium ponté par un ligand dioxo avec une séparation $U^V \cdots U^V$ de 3,462 Å, ont montré la présence d'un couplage antiferromagnétique entre les deux centres métalliques. La présence d'un couplage d'échange antiferromagnétique à la température ambiante a été mesurée par les mêmes auteurs [9b] pour expliquer le faible moment magnétique effectif dans ces systèmes d'uranium dioxo. En outre, dans le cas du complexe trimétallique d'uranium à valence mixte ponté par un ligand tri-oxo $[U(Cp^{RR'})_2(\mu\text{-I})_2]_3(\mu^3\text{-O})$, Cloke et al. [16] ont indiqué que la faible valeur de son moment magnétique, est attribuée à un couplage antiferromagnétique entre les trois centres d'uranium, à travers le groupe tri-oxo.

En 2009, le groupe de Kiplinger [6d] a rapporté la synthèse, la caractérisation RX et les propriétés magnétiques du complexe bis(imido) diuranium (V) $[U(N^tBu)_2(I)(^tBu_2bpy)]_2$ qui présente également un cœur U_2N_2 de forme losange et un couplage antiferromagnétique

significatif entre les deux centres métallique $5f^1-5f^1$. Leur étude théorique DFT/B3LYP a prédit que l'état BS est plus faible en énergie que l'état HS triplet, fournissant une constante de couplage d'échange $J = -12 \text{ cm}^{-1}$, en accord son caractère AF et les mesures de susceptibilité mesurées [6d].

Quelques années plus tard, P. L. Arnold et al. [15] ont montré en 2012 que les complexes d'uranyle pentavalent dimérisent pour former un cœur U_2O_2 asymétrique de forme losange. Ce nouvel arrangement uranyle cis/trans-oxo présente des systèmes binucléaire $U^V \cdots U^V$ d'uranium-oxo intéressants. Les auteurs ont montré, sur l'exemple du complexe binucléaire $[(R_3SiU^VO)_2(L)]$ de forme papillon et en s'appuyant sur des calculs DFT en B3LYP, le cœur $U^V(\mu-O)_2U^V$ de forme losange de ce cluster présente une courte séparation $U \cdots U$ de 3.3557 \AA et un couplage super-échange antiferromagnétique entre les deux centres $5f^1-5f^1$.

Dans le cas des complexes de l'uranium (IV) $5f^2-5f^2$ pentavalent présentant des interactions d'échange magnétiques significatif, sont rares [2a, 5d, 6-8]. Ceci peut être illustré par la classe des espèces trinucléaire mixtes $4f-5f$ uranium-ytterbium $Cp^*_2U[(NC(CH_2C_6H_5)tpa)YbCp^*_2]_2$ [5d] et uranium-métal de transitions $U^{IV}L_2^iM_2(py)_n$ ($M^{II} = Cu, Ni, Zn, L =$ base de Schiff) [2a, 8]. Ces derniers clusters $U^{IV}M_2$, ont été synthétisés par Ephritikhine et al. [2a, 8], qui ont montré que les ces espèces $U^{IV}L_2^iCu_2$ ($i = 1-7$) manifestent des propriétés magnéto-structurales uniques, passant d'un caractère antiferromagnétique au ferromagnétique selon la nature du ligand L^i ($i = 9$) pontant (base de Schiff), avec des valeurs de $J_{max} = 2,6 \text{ cm}^{-1}$ pour les espèces $UL_2^iCu_2$ ($i = 6$).

Par ailleurs, dans le cas des clusters U^{IV}_2M pontés par des halogénures ($M^{II} = Co, Ni, Cu, Zn$) [5d], le fit des données de mesure de la susceptibilité magnétique des systèmes (cyclam) $M[(\mu-Cl)U(Me_2Pz)_4]_2$, au moyen du modèle spin-hamiltonien, suggère un couplage d'échange ferromagnétique un peu plus faible pour U^{IV}_2M , avec une constante J allant de $2,8$ à 19 cm^{-1} .

III. Description de la géométrie RX des complexes dioxo $[U(\mu-O)_2U]$

Très récemment (2014), le groupe de K. Meyer [17b] a publié deux nouveaux complexes dinucléaire U^V/U^V et U^{IV}/U^{IV} ponté par un ligand bis(μ -oxo), dont les structures moléculaires sont représentées sur la figure 1. Ces complexes U^V/U^V et U^{IV}/U^{IV} présentent un motif structural $[U(\mu-O)_2U]$ de forme losange. Outre leurs propriétés redox riches, ils présentent un comportement magnétique remarquablement différents, en fonction de l'état d'oxydation de l'uranium U^{IV} ou U^V .

L'espèce dinucléaire pentavalent U^V/U^V [$\{((n^P, Me)ArO)_3tacn\}U^V\}_2(\mu-O)_2$] (tacn = triazacyclononane, nP = néopentyl), notée ci-après $U^V(\mu-O)_2U^V$, est caractérisée par une distance $U^V \cdots U^V$ relativement courte de 3.422 (3) Å, ce qui se compare bien à celles de valeurs 3.3557 (5) Å et 3.4346 (4) observées dans les complexes apparentés diuranium U^V/U^V bis(μ -oxo) par P. L. Arnold et al. [15] et O. P. Lam et al. [17a], respectivement. Il est à noter que dans ce complexe $U^V(\mu-O)_2U^V$, cette courte distance $U^V \cdots U^V$ avec un cœur losange, est à l'origine du comportement magnétique caractérisé par une constante de couplage effective J_{eff} allant de -10 à -65 cm^{-1} lorsque le champ magnétique B appliqué est perpendiculaire ou parallèle, respectivement. Ce complexe dioxo $U^V(\mu-O)_2U^V$ a été doublement réduit, donnant d'abord à un complexe à valence mixte U^{IV}/U^V puis un complexe dianion U^{IV}/U^{IV} $K_2[\{((n^P, Me)ArO)_3tacn\}U^{IV}\}_2(\mu-O)_2]$, affichant un comportement non magnétique. Ce qui pourrait indiquer un état fondamental singlet à basse température.

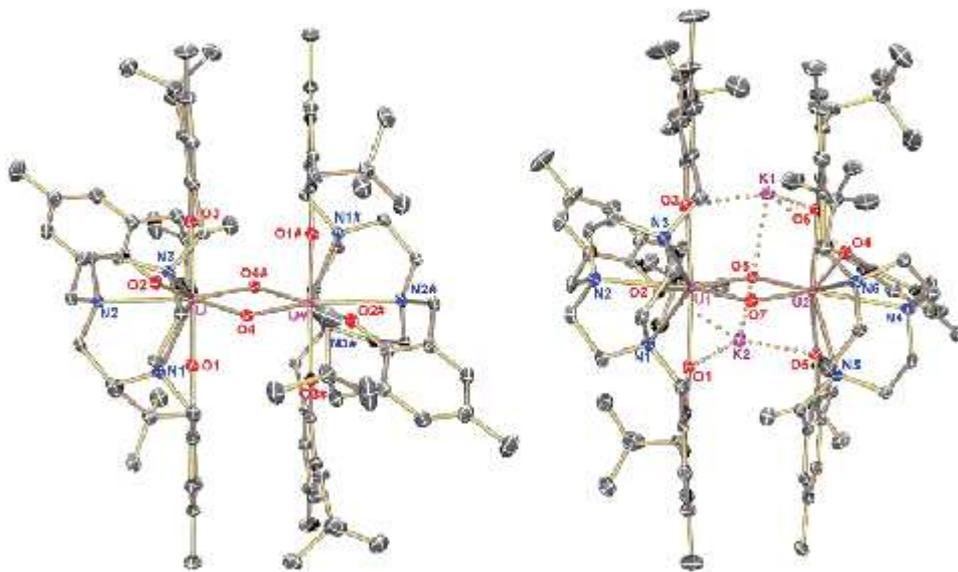


Figure 1 : Les structures moléculaires RX des complexes dinucléaire U^V / U^V (à gauche) et U^{IV}/U^{IV} (à droite). Les atomes d'hydrogène et les molécules du solvant ont été omis pour plus de clarté.

L'étude RX de ces complexes U^V/U^V et U^{IV}/U^{IV} , a montré que les distances $U \cdots U$ manifestent une nette évolution avec le degré de réduction. En effet, la distance $U \cdots U$ la plus courte est observée dans le complexe U^V/U^V (3.422 (3) Å), alors que la plus longue, est obtenue dans le complexe doublement réduit U^{IV}/U^{IV} (3.509 (4) Å). Mais le plus intéressant dans cette série de complexes bis(μ -oxo) diuranium [17b], est que le complexe $U^V(\mu-O)_2U^V$ pentavalent

présente un couplage d'échange antiferromagnétique exceptionnellement fort entre les deux ions U^V avec $T_N = 70K$ (T_N : Température de Néel, définie comme la température à laquelle la susceptibilité magnétique d'un système antiferromagnétique atteint son maximum).

IV. Description du modèle théorique

L'Hamiltonien phénoménologique de Heisenberg-Dirac-Van Vleck (HDvV) [21], donné par l'équation $\hat{H} = -2j\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B$, a été utilisé avec succès par plusieurs auteurs pour modéliser l'interaction magnétique dans des complexes dinucléaires entre des centres paramagnétiques porteurs de spin [22]. Dans l'Hamiltonien HDvV, \hat{S}_A et \hat{S}_B sont les opérateurs du moment angulaire de spin local des deux centres respectifs. Un signe positif de la constante de couplage J indique une interaction ferromagnétique (alignement parallèle de spins) alors que le signe négatif, indique une interaction antiferromagnétique (alignement antiparallèle de spins).

Il faut rappeler que pour estimer la constante de couplage $J(\text{cm}^{-1})$, il faut calculer des différences d'énergie entre les états « *haut spin* » (HS) et de bas spin (BS) souvent calculées à moins de $\sim 0,5$ kcal/mol (quelques dizaines de cm^{-1}) [18 c, 19b]. Les méthodes de la chimie quantique précisent que le calcul de la constante de couplage J nécessite l'utilisation des approches multi-déterminantales de type post-Hartree-Fock [18c,f]. Cependant, comme mentionné précédemment, ces approches *ab initio* sont difficiles à appliquer sur les systèmes de grandes tailles, tels que ceux considérés dans notre cas. Ces méthodes, sont plutôt utilisées sur des systèmes moléculaires de taille réduite ou à des modèles simplifiés [18f].

IV.1. Le calcul DFT/ZORA/B3LYP couplée à l'approche 'broken symmetry' (BS)

Pour trouver l'état magnétique correct, à savoir l'antiferromagnétique et le ferromagnétique dans notre cas, l'approche de la symétrie brisée 'broken symmetry' (BS) en DFT [20], qui a été largement utilisé pour les systèmes polynucléaires de métaux de transitions d et d'éléments f [6-8, 14, 23], semble être une bonne alternative aux méthodes *ab initio*. Dans de nombreux cas, un bon accord a été obtenu avec les données expérimentales en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP [11b, 24]. Sur la base de l'Hamiltonien HDvV, la constante de couplage d'échange J peut être également extraite de la différence des énergies ($\Delta E = E_{BS} - E_{HS}$) des états HS et BS [10-12, 14, 20a, 22a]. La méthode du spin projeté, introduite par Yamaguchi et al. [23bc], permet d'estimer la constante de couplage d'échange J entre les deux centres de spins A et B, en utilisant l'expression suivante :

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

où $\langle S^2 \rangle_{HS}$ et $\langle S^2 \rangle_{BS}$ sont les valeurs moyennes de l'opérateur de spin carré \hat{S}^2 pour les états HS et BS, respectivement. Plusieurs auteurs ont considéré que l'équation de Yamaguchi représente le meilleur compromis physiquement acceptable, entre le modèle HDvV et celui de la méthode DFT/BS [11a, 21a].

Pour revenir aux systèmes ciblés $5f^1-5f^1$ [$U^V(\mu-O)_2U^V$] et $5f^2-5f^2$ [$K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$] considérés dans ce travail, les deux centres de spins sont connectés par les ligands dioxo ($\mu-O_2$) pontant et pourrait être couplés soit de manière ferro ou antiferromagnétique, comme représentés sur la figure 2.



Figure 2 : le couplage ferromagnétique et antiferromagnétique en (a) [$U^V(\mu-O)_2U^V$], (b) [$U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}$].

Comme indiqué par plusieurs travaux relatés aux systèmes diuranium magnétiques [9d, 15,17], la forme losange ou diamant du cœur dioxo U_2O_2 (figure 2), a montré une grande capacité à promouvoir une communication $U-(\mu-O)_2-U$ électronique et magnétique [15]. La grande extension radiale des orbitales de valence $5f$ de l'uranium, par rapport aux orbitales $4f$ plus internes des lanthanides, favoriserait le recouvrement orbitalaire $U(5f)-O(2p)$ de type donation π ligand \rightarrow métal impliquant les doublets libres de l'oxygène. Ceci est en faveur d'une interaction d'échange magnétique entre les deux centres métalliques pontés [9d, 17b]. Comme expliqué précédemment, l'approche DFT/BS, qui a été utilisée avec succès dans les systèmes d'actinides [12ab, 14,15b-d, 18d], sera donc adoptée dans la présente étude.

IV.2. Aspects méthodologiques et détails de calculs

Tous les résultats des calculs présentés dans ce chapitre ont été effectués au moyen du programme ADF 2014.07 (Amsterdam Density Functional) [25]. Les corrections relativistes scalaires ont été introduits selon l'approximation régulière d'ordre zéro ZORA (Zero-Order of Regular Approximation) [26]. Les corrections spin-orbite n'ont pas été prises en compte, étant similaires pour les états HS et BS [27, 28]. En effet, les récents calculs DFT du couplage d'échange magnétique pour les espèces de l'uranium (IV) et (V) [6d, 7, 12, 14], n'ont pas tenu compte du spin-orbite. Les fonctionnelles GGA Becke-Perdew (BP86) [29] et hybride B3LYP [24] ont été utilisés. Pour tous les éléments, les orbitales de valence triple- ζ de type Slater (STO) augmentées par un ensemble de fonctions de polarisation ont été utilisées selon la base ZORA/TZP comprise dans le programme ADF. Des travaux antérieurs [4b-c, 9b, 30, 27, 31] ont montré que les calculs ZORA/BP86/TZP reproduisent les géométries expérimentales et les propriétés de l'état fondamental des composés d'éléments f avec une précision satisfaisante. L'approximation du cœur gelé '*frozen core*' où la densité du cœur, est appliquée au moyen de calculs à quatre composantes Dirac-Slater pour tous les atomes. L'approximation du cœur gelé, est donc appliquée pour le carbone C[1s], l'azote N[1s], l'oxygène O[1s] et K[2p]. 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*). Il est à noter qu'en raison de la convergence laborieuse SCF, plusieurs étapes, en considérant la technique du fractionnement ou '*electron smearing*' dans le programme ADF, ont été nécessaires pour obtenir la configuration fondamentale '*Aufbau*' de la structure électronique. Ainsi, l'optimisation de la géométrie de l'état HS au niveau ZORA/BP86/TZP a été effectuée dans une première étape. Ensuite, les énergies des états HS et BS ont été obtenues en effectuant un calcul « *single point* » au niveau ZORA/B3LYP utilisant la géométrie pré-optimisée en BP86. Pour la précision du calcul des énergies HS/BS, le paramètre d'intégration est fixé à 8.0. L'énergie de l'état BS est obtenue en utilisant les OM optimisées de l'état HS comme point de départ et en changeant le spin en *beta* sur l'un des centres uranium, selon la méthode '*spin-flip*' [19h]. Le dessin des structures moléculaires, les densités de spins et les orbitales moléculaires ont été générées à l'aide du programme auxiliaire ADF-GUI [25].

V. Résultats et discussion

V.1. Description des géométries moléculaires

Les géométries moléculaires issues des structures RX des systèmes bimétallique bis(μ -oxo) diuranium U^V/U^V [$\{((^{n\text{P}}, \text{MeArO})_3\text{tacn})U^V\}_2(\mu\text{-O})_2$] et U^{IV}/U^{IV} $K_2[\{((^{n\text{P}}, \text{MeArO})_3\text{tacn})U^{IV}\}_2(\mu\text{-O})_2$] [17b], ont été entièrement optimisées sans contrainte de symétrie « *nosym* » au niveau ZORA/BP86/TZP. Nous avons considéré les complexes réels, cependant, nous avons remplacé les groupements *tert*-butyles par des méthyles. Deux configurations possibles pour les électrons 5f des deux centres diuranium U–U ont été envisagées. Dans le cas du complexe pentavalent $[U^V(\mu\text{-O})_2U^V]$, un couplage ferromagnétique des centres de spin métallique f^α - f^α pour l'état triplet HS ($S = 1$), et un couplage antiferromagnétique f^α - f^β pour l'état BS. La même procédure a été suivie pour le système tétravalent $K_2[U^{IV}(\mu\text{-O})_2U^{IV}]$ $5f^2$ - $5f^2$; deux configurations ont été considérées, à savoir, l'état quintet HS ($S = 2$), ainsi que l'état BS.

Les structures moléculaires optimisées obtenu au niveau ZORA/BP86/TZP du $[U^V(\mu\text{-O})_2U^V]$ et $K_2[U^{IV}(\mu\text{-O})_2U^{IV}]$, sont représentés sur la figure 3.

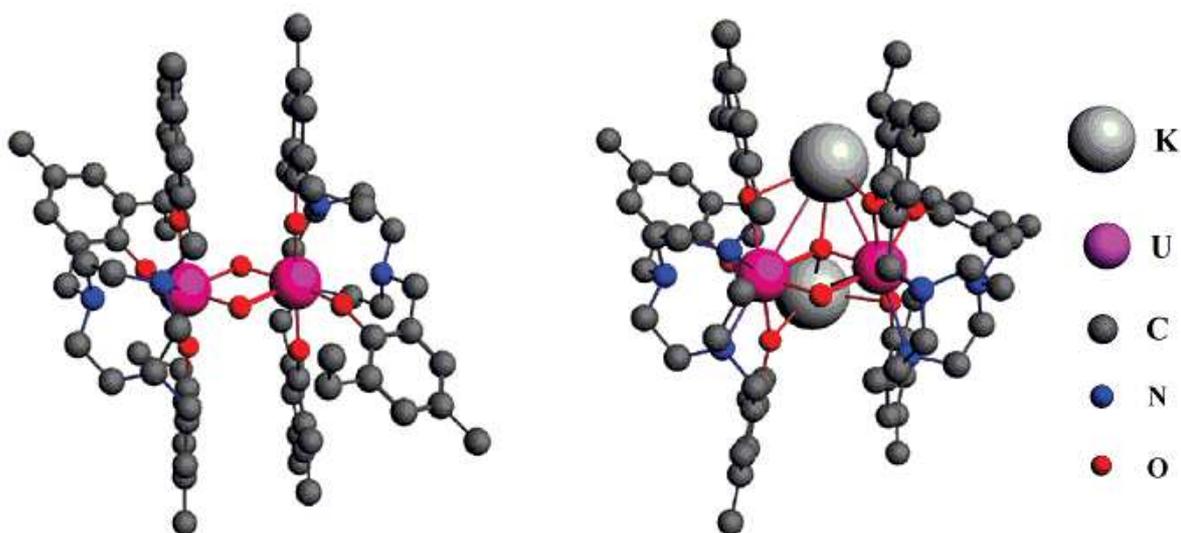


Figure 3 : Les structures moléculaires optimisées des complexes : à gauche $[U^V(\mu\text{-O})_2U^V]$ et à droite $K_2[U^{IV}(\mu\text{-O})_2U^{IV}]$. Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté.

Dans le tableau 1, sont données les distances des liaisons et les angles optimisés des complexes $[U^V(\mu\text{-O})_2U^V]$ et $K_2[U^{IV}(\mu\text{-O})_2U^{IV}]$, dans leurs états HS triplet et quintet, respectivement. Les paramètres structuraux RX sont également donnés [17b]. Nous représentons sur la figure 4, les paramètres géométriques les plus significatifs pour le cœur dioxo U_2O_2 des deux systèmes.

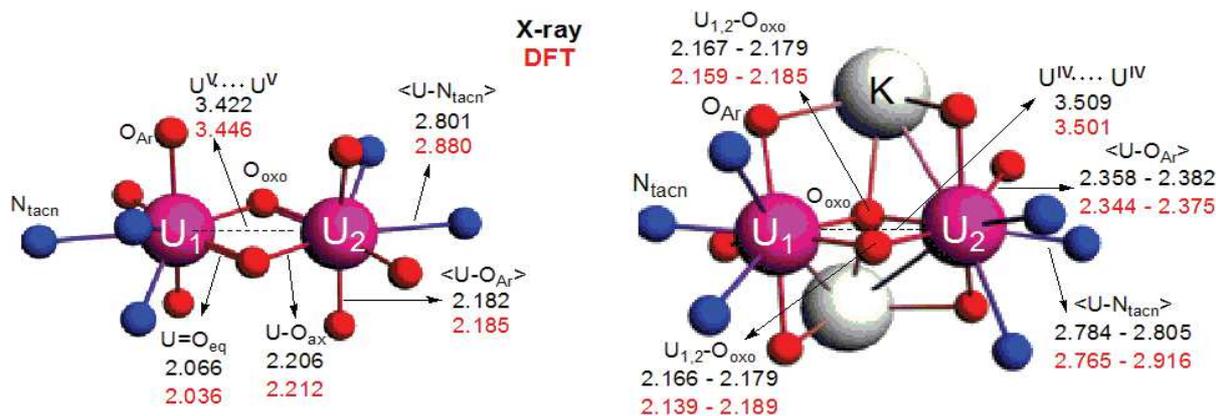


Figure 4 : Paramètres géométriques des cœurs, à gauche $[U^V(\mu-O)_2U^V]$ et à droite $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ (les valeurs RX sont en noir et les valeurs calculées en DFT sont en rouge).

Comme on peut le voir dans le tableau 1 ou dans la figure 4, il existe un bon accord entre les distances optimisées en DFT et les structures RX, avec un écart maximum de 0,03 Å. En outre, en comparant les deux systèmes U^V/U^V et U^{IV}/U^{IV} pontés par des ligands oxo, on peut voir que les différences de longueurs de liaison uranium-oxo dans $U(V)$ par rapport à $U(IV)$ sont en accord avec la variation du rayon ionique [33], qui est bien prédit par des calculs DFT. La différence entre les distances courtes et longues U-O dans le système $[U^V(\mu-O)_2U^V]$, est attribuée au caractère de liaison simple et double uranium-oxo. En effet, comme rapporté par l'étude structurale [17b], chaque ligand de pontage oxo occupe un site axial sur un centre d'uranium (une liaison simple U-O) et dans l'autre site équatorial (une liaison double U=O). Il est intéressant de noter que le fragment $[U^V(\mu-O)_2U^V]$ reste parfaitement plane avec un angle de pliage de 0.0°. Comme indiqué par des études antérieures [9d, 15,17], ces caractéristiques suggèrent une interaction de liaison de type π et l'apparition d'un super-échange entre les deux ponts oxo dans le cœur $U^V(\mu-O)_2U^V$. Ceci sera discuté ci-dessous dans l'analyse électronique et magnétique.

En outre, comme indiqué dans cette étude [17b], les distances $U \dots U$ dans ces complexes présentent une nette tendance avec le degré de réduction. Nos résultats DFT par rapport aux données RX, reproduire de façon satisfaisante la distance $U \dots U$ la plus courte trouvée dans le système U^V/U^V (3.446 vs 3.422 (3) Å) et la plus longue dans le système doublement réduit U^{IV}/U^{IV} (3.501 vs 3.509 (4) Å). A partir du tableau 1, il est à noter que le cœur losange U_2O_2 est plan et que les liaisons U-O sont simples et multiples, notamment dans le système pentavalent $U^V(\mu-O)_2U^V$. Ces caractéristiques structurales, également observées dans l'analogie bis(imide) $U^V(\mu-N)_2U^V$ [6d], sont susceptibles d'amplifier la communication électronique et magnétique entre les deux centres de spin métallique. Tel que rapporté par les

auteurs [17b], une forte communication électronique, est observée entre les centres diuranium $U^V-(\mu-O)_2-U^V$. Il est probable que les liaisons multiples covalentes $U=O$ favoriseraient ce couplage électronique.

Tableau 1 : Les Paramètres Structural Optimisés des complexes $[U^V(\mu-O)_2U^V]$ et $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$, distances (Å) et les angles ($^\circ$) au niveau ZORA/BP86/TZP et les valeurs RX.

Complexes	$[U^V(\mu-O)_2U^V]$ $5f^1-5f^1$		$K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ $5f^2-5f^2$	
	<X-ray> [*]	<DFT>	X-ray [*]	DFT
$U_{1,2}-O_{oxo}$	2.066(2) _(eq)	2.036 _(eq)	2.166(3)-2.179(3)	2.139-2.189
$U_{1,2}-O_{oxo}$	2.206(2) _(ax)	2.212 _(ax)	2.167(3)- 2.179(3)	2.159-2.185
$U-O_{Ar}$	2.1827	2.175-2.196 <2.185>	2.3582-2.3822	2.344-2.375 <2.361>
$U-N_{tacn}$	2.8017	2.825-2.913 <2.880>	2.784-2.805	2.765-2.916 <2.837>
$U \cdots U$	3.4222(3)	3.446	3.5090(4)	3.501
$U-O-U$	108.45(5)	107.9	108.36(7) 107.99(7)	108.1 107.4
$O-U-O$	71.55(5)	72.1	72.05(6) 71.54(6)	72.5 72.1
$O/N-U-O_{trans}$	159.97(5)	160.8 160.9	148.65(6) 149.54(6)	150.2 150.2
$O_{cis}-U-O_{cis}$	158.38(4)	159.6 159.9	156.55(6) 152.16(6)	153.7 153.6

* Paramètres structurales RX pour $[\{ ((ArO)_3tacn)U^V \}_2(\mu-O)_2]$ et $K_2[\{ ((ArO)_3tacn)U^{IV} \}_2(\mu-O)_2]$ disponibles [17b].

En effet, le fragment $(\mu-O)_2^{4-}$ montre des interactions à la fois de type σ et π via les paires d'électrons de l'oxygène avec le métal central. Les orbitales 5f de l'uranium ne sont pas seulement responsables de cette géométrie plane particulière du cœur losange U_2O_2 , mais pourraient jouer un rôle clé dans l'interaction d'échange magnétique. Ce point sera pris discuté dans l'analyse des OMs. Dans le système $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$, les données structurales RX et calculées révèlent des distances de liaisons U-O plus longues, avec un cœur losange U_2O_2

plus symétrique, ce qui indique des liaisons U-O plus faibles (voir figure 3) avec principalement un caractère de liaison simple.

V.2. L'évaluation DFT de la constante de couplage d'échange J

Nous étudions maintenant le caractère magnétique des complexes $[U^V(\mu-O)_2U^V]$ et $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ considérés. Nous rappelons que le cœur $U^V-(\mu-O)_2-U^V$ présente un couplage d'échange antiferromagnétique. Au contraire, $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$, est non magnétique comme attesté par les données de susceptibilité. Comme mentionné ci-dessus, nous utilisons la formule de Yamaguchi [23bc] pour estimer la constante de couplage J .

Dans le tableau 2, sont rapportés les énergies totales de liaisons (TBE) calculées (eV), les différences d'énergie $\Delta E = E_{BS} - E_{HS}$ (eV/cm-1), les constantes de couplage d'échange calculées J ainsi que les valeurs moyennes de l'opérateur de spin carré $\langle S^2 \rangle$. Ce dernier, permet d'estimer l'effet de la contamination de spin sur les deux états HS et BS notamment.

Dans ce tableau 2, les valeurs calculées ont été obtenues au moyen de la fonctionnelle hybride B3LYP.

Tableau 2 : Les TBE (eV) sont calculées en ZORA/B3LYP/TZP, les différences d'énergie ΔE (eV/cm⁻¹), les valeurs de $\langle S^2 \rangle$, la constante de couplage d'échange J (cm⁻¹) pour les complexes optimisés $U^V(\mu-O)_2U^V$ et $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$.

B3LYP	TBE _{HS} (eV)	TBE _{BS} (eV)	ΔE (eV/cm ⁻¹)	$\langle S^2 \rangle_{HS}$	$\langle S^2 \rangle_{BS}$	J (cm ⁻¹)
$U^V(\mu-O)_2U^V$ 5f ¹ -5f ¹	-1279.8514	-1279.8537	-0.0023/-18.55	2.012	1.020	-18.55
$K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ 5f ² -5f ²	-1284.9573	-1284.9570	0.0003/2.42	6.015	2.013	0.60

Comme attendu, $\langle S^2 \rangle_{HS}$ présente des valeurs correctes de l'ordre de 2 et 6, pour les états triplet $U^V(\mu-O)_2U^V$ et quintet $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$, respectivement, montrant l'absence de la contamination de spin. Aussi, il est à noter que le $\langle S^2 \rangle$ calculé dans l'état BS, est entre la valeur du vrai singlet ($S = 0$) et la valeur de l'état HS.

À notre connaissance, les valeurs de $\langle S^2 \rangle$ pour les complexes diuranium pentavalent sont rarement publiées. A titre indicatif, pour le système $U^{IV}/U^{IV} U_2COT_4$ [14], la valeur de $\langle S^2 \rangle_{BS}$ est estimée à 2.5.

À partir des résultats du tableau 2, on observe que le complexe $U^V(\mu-O)_2U^V$ est antiferromagnétique, en accord avec les résultats expérimentaux. La méthode ZORA/B3LYP utilisée et couplée à l'approche BS, semble prédire correctement le caractère antiferromagnétique du complexe diuranium (V), avec une constante de couplage égal à -18 cm^{-1} . Il est à noter que les valeurs expérimentales de la susceptibilité magnétique sont déterminées comme suit : J (parallèle) = -66 cm^{-1} et J (perpendiculaire) = -10 cm^{-1} [17b].

On note aussi, que la valeur de J calculée (-18 cm^{-1}) se compare très bien avec celles obtenues pour les systèmes diuranium U^V/U^V apparentées [6d, 12a].

Enfin, il est intéressant de noter que le modèle hypothétique présentant un cœur U_2O_2 symétrique (tous les U-O sont égaux), qui a été calculé dans les mêmes conditions, est plus haut en énergie de 100 kcal/mol que le complexe réel. Il pourrait être un état de transition entre deux structures réelles, et présente un couplage ferromagnétique fort. Au contraire, la constante de couplage calculée du complexe $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ présente un caractère ferromagnétique très faible ($J \approx 0,6 \text{ cm}^{-1}$), et a été observé expérimentalement qu'il est non-magnétique. Cependant, il faut souligner que, pour ce complexe, nous sommes à la limite de la précision de nos calculs (10^{-6} a.u. pour les énergies), de sorte que ce petit écart n'est pas surprenant. Ce caractère non-magnétique représenté par des valeurs faibles ou nulles de J ne sont pas inattendues pour les complexes tétravalent bimétallique $5f^2-5f^2$ [7, 2b, 12b]. En outre, nous avons étudié le système $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ dans son état singlet à couche fermée, et avons trouvé qu'il est plus haut en énergie que son état quintet HS (12 kcal/mol). Il est intéressant de noter des calculs HS/BS ont été entrepris sur un système dianionique isolée $[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]^{2-}$ sans le contre-cation K_2^{2+} et indiquent un caractère ferromagnétique.

V.3. Analyse de la densité de spin

Les densités de spin des états HS et BS, jouent un rôle important pour la compréhension qualitative du couplage d'échange ferromagnétique et antiferromagnétique [5b, 11ij, 12bc].

Dans la magnétochimie des métaux de transitions d [11bij, 18f, 23], certains mécanismes ont été proposés pour expliquer le couplage d'échange entre les centres magnétiques par des phénomènes de polarisation et de délocalisation de spin comme cela a été décrit par O. Kahn

[10]. Nous examinerons d'abord le complexe $U^V(\mu-O)_2U^V$ afin de comprendre et de rationaliser son caractère antiferromagnétique. Les surfaces des densités de spin obtenus (différence entre les densités électroniques α et β) pour le complexe $U^V(O-\mu)_2U^V$ sont montrées sur la figure 5.

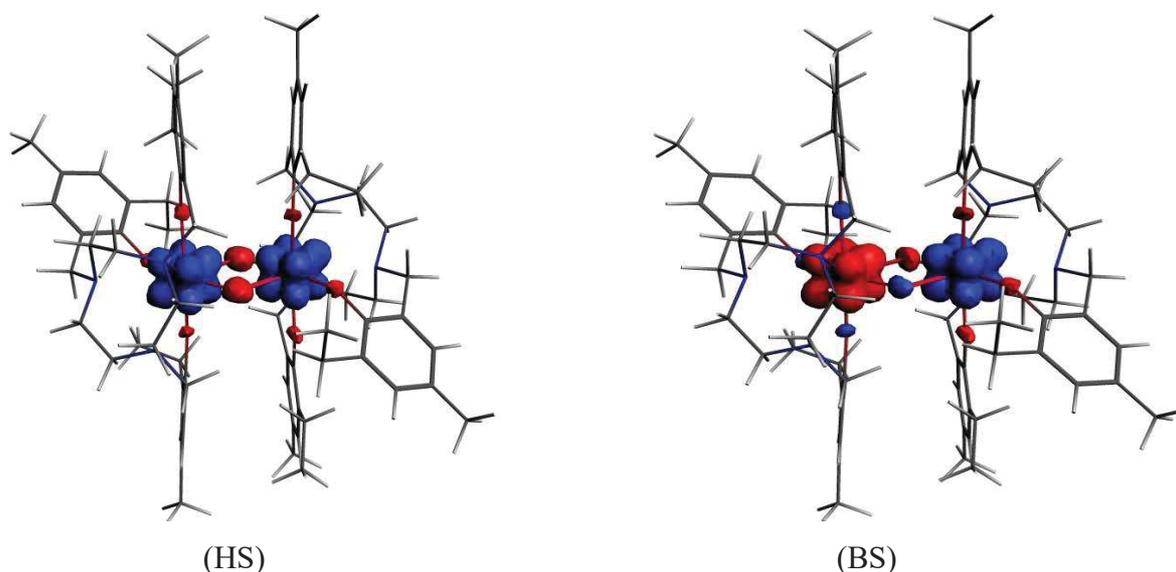


Figure 5 : Les surfaces de densités de spin en ZORA/B3LYP pour les états HS (triplet) et BS du complexe $U^V(\mu-O)_2U^V$ (la couleur bleu: densité de spin positive et la couleur rouge: densité de spin négative). Les surfaces isolobales correspondent à la valeur $0.0025 \text{ e.bohr}^{-3}$

Nous notons dans la figure 5, que les deux états HS et BS présentent des densités de spin localisées sur les deux centres diuranium (V) magnétique avec des valeurs significatives sur les atomes O_{oxo} les plus proches et non négligeables sur les analogues O_{Ar} voisin. Les populations de spin atomiques calculées en utilisant soit l'Analyse de Population Naturelle (NPA) ou l'analyse des Charges Dérivées Multipole (MDC), données dans le tableau 3, sont très similaires. Comme on peut le voir dans ce tableau, les populations de spin HS des centres métalliques (tableau 3) sont légèrement supérieures à 1 dû à la donation électronique ligand-métal. Cela signifie également qu'une petite densité de spin négative est répartie sur les ligands [12c].

Tableau 3 : Les populations de spin NPA et MDC ZORA / B3LYP pour les états HS et BS de l'espèce $U^V(\mu-O)_2U^V$. Les atomes sont numérotés comme indiqué sur la figure 4.

Atoms	NPA		MDC	
	HS	BS	HS	BS
U ₁	1.114	1.107	1.079	1.079
U ₂	1.114	-1.107	1.079	-1.079
O _{oxo1}	-0.049	-0.028	-0.033	-0.025
O _{oxo2}	-0.049	0.028	-0.033	0.025
O _{Ar1}	-0.018	-0.018	-0.010	0.009
O _{Ar2}	-0.021	-0.020	-0.013	0.012
O _{Ar3}	-0.017	-0.017	-0.009	0.009
O _{Ar4}	-0.018	0.018	-0.010	-0.009
O _{Ar5}	-0.021	0.020	-0.013	-0.013
O _{Ar6}	-0.017	0.017	-0.009	-0.008

Il est intéressant de noter que, la figure 5 montre que le ligand pontant-oxo ($\mu-O$)₂ présente une densité de spin significative dans l'état HS ou BS. La différence la plus importante entre ces deux états, est l'alternance du signe des populations de spin le long du chemin reliant les deux centres U^V porté par l'OA $5f_{xyz}$ magnétique dans son état BS, en particulier au niveau des atomes du pont oxo ($\mu-O$)₂. En effet, le couplage d'échange magnétique provient souvent des phénomènes de la polarisation et de la délocalisation de spin [10].

Il est intéressant de noter que, pour l'état HS, le spin des ligands pontant ($\mu-O$)₂ sont polarisés d'une manière symétrique par les deux centres porteur de spin U^V . Au contraire, pour l'état BS, les deux atomes d'oxygène O_{oxo} sont polarisés différemment avec une alternance de signe des densités de spin positives et négatives. Il est également intéressant de noter que, le long du chemin reliant les deux centres $U^V-(\mu-O)_2-U^V$, la densité de spin NPA diminue de manière significative en valeur absolue (tableau 3) lors du passage de l'état HS au BS.

Plus intéressant, il s'est avéré que l'effet de la polarisation de spin semble plus efficace dans l'état HS. Le super-échange à travers le pont dioxo impliquant l'OA $5f_{xyz}$ de l'ion U^V est à l'origine du caractère antiferromagnétique de l'espèce $U(V)$.

Les surfaces de densités de spin et les populations de spin de l'espèce $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ sont représentées sur la figure 3 et reportées dans le tableau 4, respectivement.

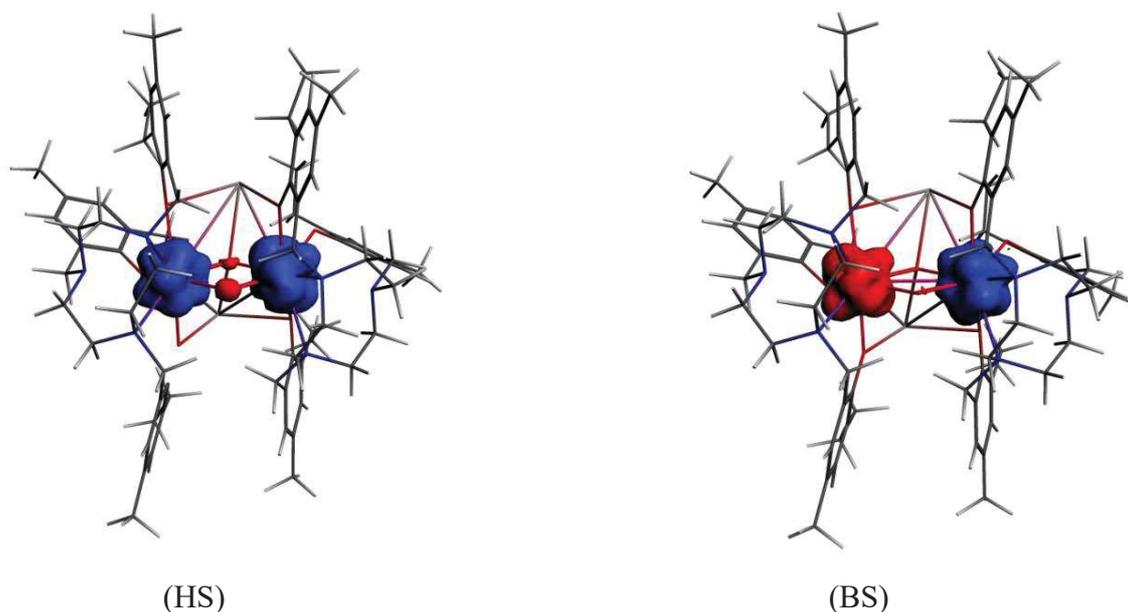


Figure 6 : Les surfaces de densités de spin en ZORA/B3LYP pour les états HS (quintet) et BS du complexe $U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}$ (la couleur bleu: densité de spin positive et la couleur rouge: densité de spin négative). Les surfaces isolobales correspondent à la valeur $0.0025 \text{ e.bohr}^{-3}$

Tableau 4 : Les populations de spin NPA et MDC ZORA / B3LYP pour les états HS et BS de l'espèce $U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}$. Dans le tableau 4, les atomes sont numérotés comme indiqué sur la figure 4.

Atoms	NPA		MDC	
	HS	BS	HS	BS
U ₁	2.038	2.027	1.975	1.974
U ₂	2.034	-2.023	1.972	-1.971
O _{oxo1}	-0.015	0.003	-0.001	0.002
O _{oxo2}	-0.056	-0.004	-0.035	-0.002
O _{Ar1}	0.002	0.002	0.012	0.012
O _{Ar2}	-0.010	-0.010	-0.006	-0.005
O _{Ar3}	-0.001	-0.001	0.009	0.008
O _{Ar4}	0.002	-0.002	0.012	-0.012
O _{Ar5}	-0.010	0.010	-0.004	0.004
O _{Ar6}	-0.001	0.0012	0.008	-0.008

Les populations de spins des deux atomes d'oxygène du pont semblent être différentes, contrairement au cas de l' $U(V)$. Ceci n'est pas étonnant, parce que dans la structure moléculaire à l'état solide, un seul atome d'oxygène est relié aux deux contre ions K^+ . Il est également intéressant de noter que les spins sont plus localisés sur les centres métalliques $U(IV)$, par rapport au cas de l' $U(V)$, avec des populations de spins des atomes des ligands très faibles.

VI. Analyse de la structure électronique

VI.1. Ordres de liaisons

L'étude de la nature des liaisons dans le cœur U_2O_4 a été entreprise à l'aide de l'Analyse de Population Naturel (NPA) et des ordres de liaisons Mayer [32a] et Nalewajski-Mrozek (NM) [32bc]. Les liaisons $U-O$ dans le cœur $U^V(\mu-O)_2U^V$ apparaissent formellement comme des liaisons simples (axiales) et des liaisons doubles (équatoriales). Les ordres de liaisons calculés de Mayer et NM pour $U^V(\mu-O)_2U^V$ sont présentés dans le tableau 4. Comme attendu, l'approche NM, qui regroupe les contributions ioniques et covalentes, donne des ordres de liaisons métal-ligand plus grande (jusqu'à deux fois) que celles de Mayer (1.340 vs 0.608 et 2.027 vs 1.156 pour les liaisons $U-O$ axial et équatoriales, respectivement). En ce qui concerne la différence entre les deux longueurs de liaisons $U_{1,2}-O_{eq}$ et $U_{1,2}-O_{ax}$ (2.036 Å vs 2.212 Å), les ordres de liaisons de NM et Mayer reproduisent de manière satisfaisante ces caractéristiques structurales, ce qui conduit à des valeurs nettement supérieures pour la liaison équatoriale. Ceci, reflète son caractère double, en bon accord avec le motif symétrique $U^V(\mu-O)_2U^V$ observé par la diffraction des rayons X [17b].

Pour le cœur $[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$, les liaisons $U-O$ axiale et équatoriale sont plus longues que dans le cas $U^V(\mu-O)_2U^V$, ce qui suggère qu'elles sont principalement à caractère simple. Ceci explique pourquoi les indices NM et Mayer sont plus faibles. En outre, les ordres de liaison calculés de Mayer du cœur $U^V(\mu-O)_2U^V$, représentant le caractère covalent, sont plus élevés que ceux obtenus pour le système $U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}$ d'une manière significative, atteignant une valeur maximale de 1.156 pour la liaison équatoriale la plus forte. Ainsi, la contribution covalente dans la coordination $U-O$ semble être plus importante pour le système $U^V(\mu-O)_2U^V$ et pourrait favoriser dans ce cas, la communication électronique métal-métal.

Tableau 5 : Les indices de liaisons de NM et Mayer en méthode ZORA/B3LYP/TZP des complexes $U^V(\mu-O)_2U^V$ ($5f^1-5f^1$) et $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ ($5f^2-5f^2$), dans leur états triplet (T) et quintet (Q), respectivement.

	d(Å)	Mayer	NM
$U^V(\mu-O)_2U^V$ (T)			
$U_{1,2} - O_{ax}$	2.212	0.608	1.340
$U_{1,2} - O_{eq}$	2.036	1.156	2.027
$U^V \dots U^V$	3.446	0.571	-0.243
$K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ (Q)			
$U_1 - O_{oxo1}$	2.139	0.864	1.923
$U_1 - O_{oxo2}$	2.184	0.711	1.784
$U_2 - O_{oxo1}$	2.189	0.749	1.756
$U_2 - O_{oxo2}$	2.159	0.776	1.877
$U^{IV} \dots U^{IV}$	3.501	0.380	-0.065

Selon des travaux antérieurs sur des systèmes dioxo $U(\mu-O)_2U$ [9d, 15,17], les distances $U \dots U$ courtes dans ces complexes favorisent la communication électronique métal-métal, et delà, le couplage d'échange magnétique entre les centres de spin U^V . En conséquence, la distance $U \dots U$ la plus courte calculée (3.446Å vs 3.501Å) dans les complexes $U^V(\mu-O)_2U^V$ vs $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ suggère la possibilité d'une interaction directe entre les orbitales 5f dans $U^V(\mu-O)_2U^V$. En effet, la séparation $U \dots U$ de 3.446 Å calculée est deux fois plus courte que la somme des rayons covalents de l'atome de l'uranium (V) (3.92 Å), ce qui pourrait indiquer l'existence d'une interaction métal-métal directe, comme reportée par des études théoriques précédentes [15]. Ceci est suggéré par l'ordre de liaison calculé de Mayer 0.571 (tableau 4) entre les atomes d'uranium, ce qui est légèrement inférieur aux liaisons axiales U^V-O_{ax} dans $U^V(\mu-O)_2U^V$. Cependant, comme indiqué par les ordres de liaison de NM, qui comprend le pourcentage ionique de la liaison, cet ordre de liaison est égal à -0.243. Ces résultats, signifient que l'interaction métal-métal est dominée par un caractère ionique ou défavorable dans les systèmes d'actinides par rapport à leurs analogues du bloc d. En effet, la contribution ionique, combinaison de Pauli et des effets électrostatiques, est beaucoup plus déstabilisante. Cela confirme la préférence de l'uranium de se lier à un ligand, plutôt que de former une liaison directe $U-U$.

Pour mieux comprendre et quantifier ce caractère covalent des liaisons dans le cœur $U-(\mu-O)_2-U$, nous avons utilisé l'analyse NPA [32a] (Natural Population Analysis) et QTAIM [32b] (Quantum Theory of Atoms in Molecules). Ces approches NPA et QTAIM sont connues pour être plus fiables que celle de Mulliken MPA [32c].

Parmi les descripteurs QTAIM, les points critiques de liaisons BCP « Bond Critical Points » traduits par la densité électronique ρ_c et l'énergie électronique H_c , obtenus en utilisant le programme ADF [25].

A ce titre, ces deux approches topologiques ont été utilisées pour explorer la covalence des complexes f dont les résultats sont en bon accord avec les données expérimentales. Les résultats des calculs NPA et QTAIM présentés dans le tableau 5 sont calculés au niveau ZORA/B3LYP/TZP pour les complexes $U^V(\mu-O)_2U^V$ et $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$.

Tableau 5 : Les résultats de l'analyse NPA des charges nettes atomiques et l'analyse QTAIM de la densité électronique ρ_c (e/Bohr³) et de l'énergie électronique H_c (au) en ZORA/B3LYP pour la coordination U–O.

structures	$U^V(\mu-O)_2U^V$	$K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$	
	(T) $5f^1-5f^1$	(Q) $5f^2-5f^2$	
U(1)	2.12	1.85	
NPA	U(2)	2.12	1.86
	O(3)	-0.97	-1.17
	O(4)	-0.97	-1.11
	ρ_c (e/Bohr ³)	0.099	0.111
H_c (au)		0.164	0.124
		-0.071	-0.076
	-0.089	-0.082	

Comme attendu, les résultats de l'analyse NPA pour les deux systèmes U^V et U^{IV} ont montré des charges métalliques nettement plus petites que la valeur formelle 5 et 4, respectivement. Ce qui indique une forte donation σ et/ou π des ligands pontant $(\mu-O)_2$, les ligands O_{Ar} aryloxyde chélatant ainsi que l'amine neutre (N_{tacn}).

Par ailleurs, comme suggéré par l'analyse des ordres de liaison (tableau 4), la coordination de la liaison U–O est nettement plus forte dans le système $U^V(\mu-O)_2U^V$, dû à la plus forte capacité du ligand $(\mu-O)_2$ à former des liaisons covalentes avec les centres métalliques U^V .

Ceci est également mis en évidence par l'approche QTAIM. Effectivement, selon cette dernière, la densité électronique calculée (ρ_c) est significativement plus élevée pour la coordination équatoriale U^V-O_{eq} que pour $U^{IV}-O$ (0.164 vs 0.124), alors que l'énergie de la densité (H_c) est légèrement plus négative (-0.089 vs. -0.082). Ainsi, la contribution covalente semble être plus importante pour la coordination pentavalent U^V-O que pour le tétravalent $U^{IV}-O$.

Les conclusions obtenues par l'analyse des données structurales, ont été confirmées par les ordres de liaisons, l'analyse NPA et QTAIM soutenant l'hypothèse de l'existence d'une communication électronique métal-métal dans le système diuranium (V), issue de la combinaison du caractère covalent de la coordination di(oxo) au sein du cœur $U^V(\mu-O)_2U^V$. Ces résultats seront discutés plus en détails au moyen de l'analyse des orbitales moléculaires des deux considérés dans cette étude.

VI.2. Analyse des Orbitales Moléculaires

Les diagrammes des OMs frontières des états HS et BS du complexe $U^V(\mu-O)_2U^V$ sont donnés dans les figures 7 et 8, respectivement. Dans ces diagrammes, sont donnés les pourcentages $\%(6d/5f/U/ligand)$ représentant les poids des orbitales 6d et 5f des deux atomes d'uranium, le ligand pontant et leurs OMs frontières correspondantes.

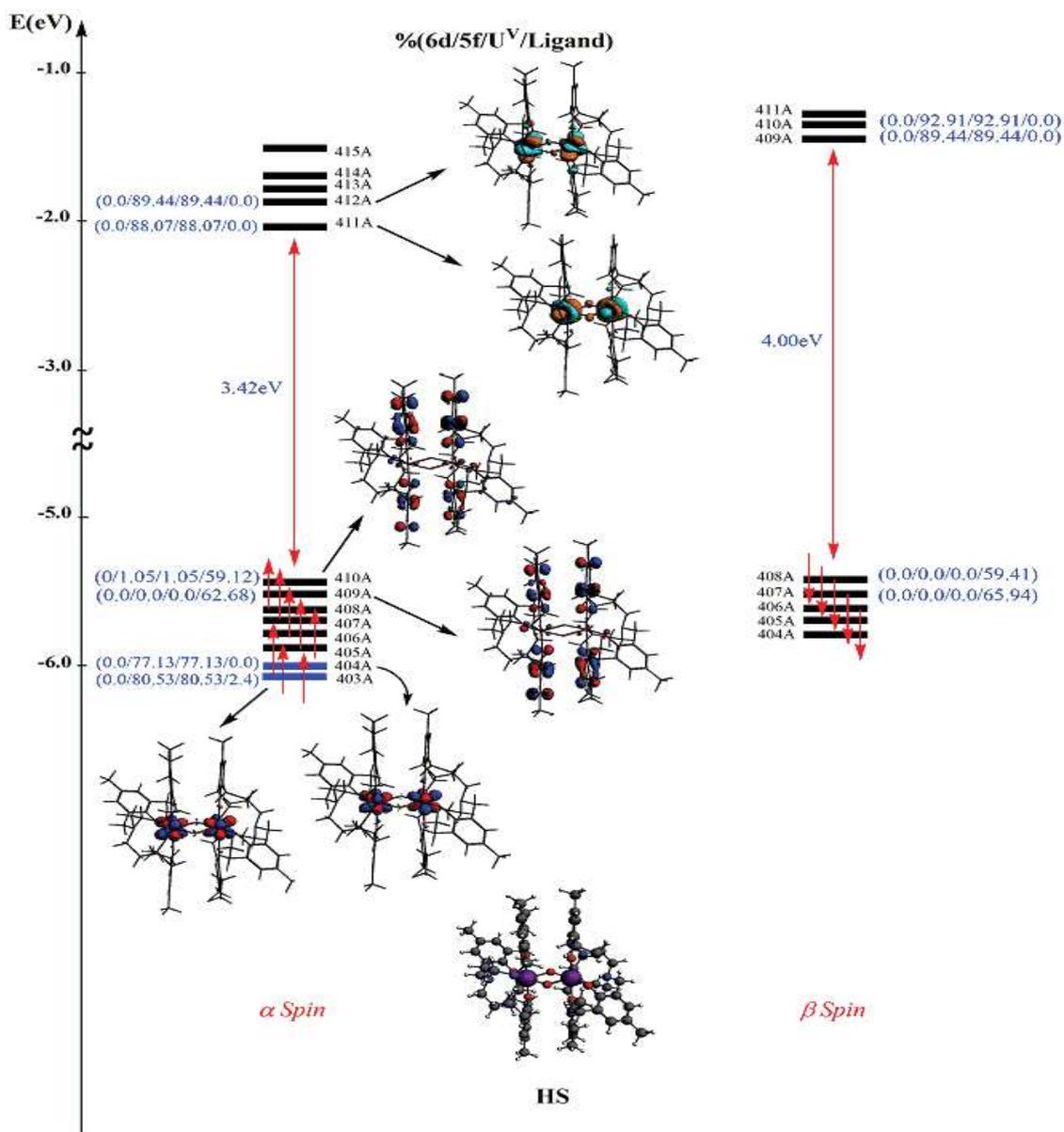


Figure 7 : Le diagramme des OMs Frontières du complexe $U^V(\mu-O)_2U^V$ en B3LYP dans son état HS (triplet).

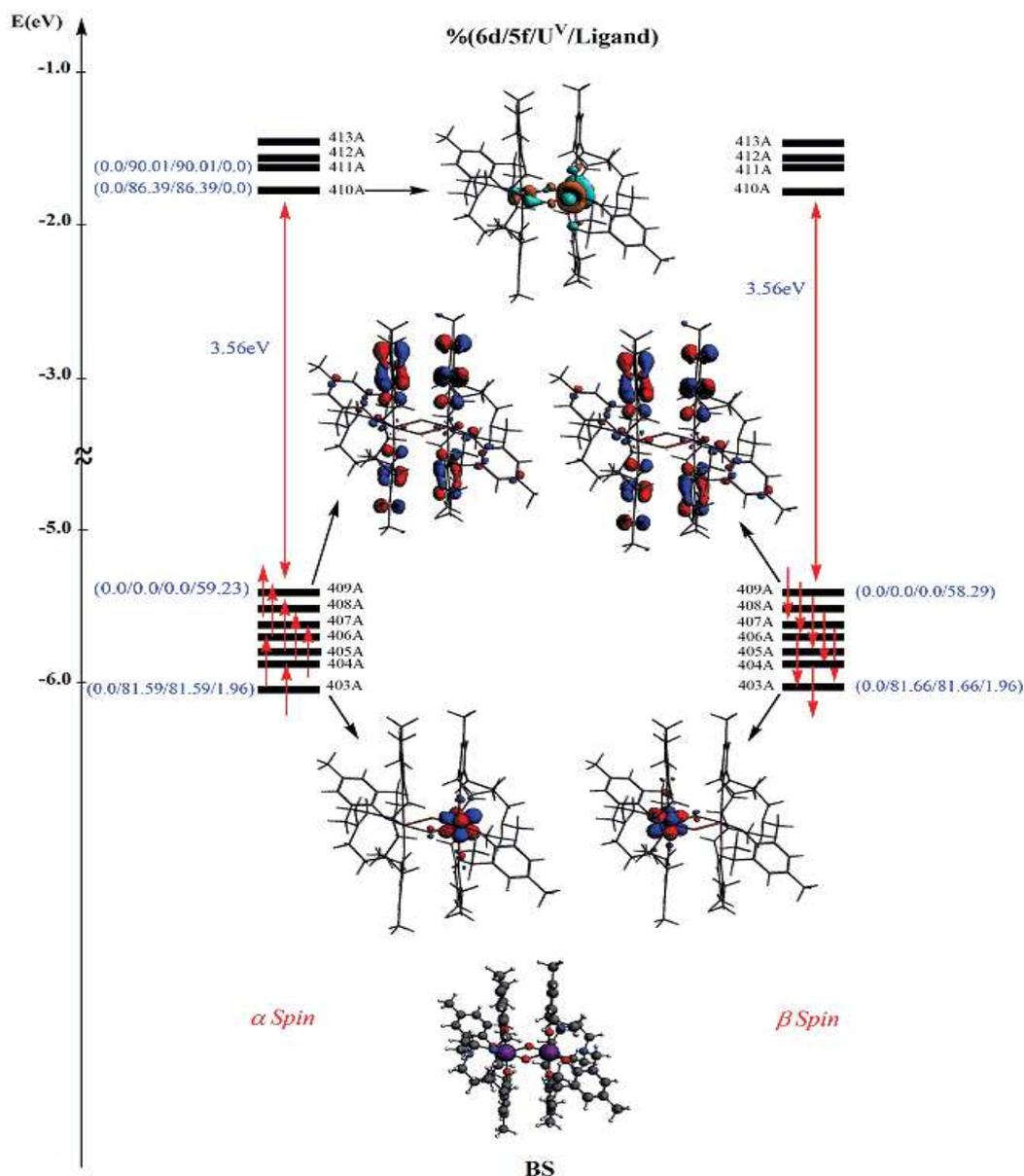


Figure 8 : Le diagramme des OMs Frontières du complexe $U^V(\mu-O)_2U^V$ en B3LYP dans son état BS.

En premier lieu, on peut noter que les plus hautes OMs occupées dans le complexe $U^V(\mu-O)_2U^V$, ne sont pas des orbitales 5f. Ceci est inattendu et constitue probablement la raison pour laquelle l'oxydation des espèces $U(V)$ ne conduit pas à des complexes $U(V)-U(V)$ ou $U(VI)-U(VI)$, mais à la décomposition du complexe dimère en espèces mononucléaires [17b]. Pour l'état triplet HS (figure 7), les deux SOMOs α occupées, SOMO-6 (404A) et SOMO-7 (403A) sont essentiellement à caractère 5f métallique avec aucune contribution du ligand pontant $(\mu-O)_2$. Il est à noter que ces SOMOs, portant les deux électrons de spin actifs $5f^1-5f^1$,

sont délocalisés sur les deux centres de spins métalliques U^V à basse énergie et de façon inattendue.

De même, l'état BS se distingue par deux paires de niveaux moléculaires différents ; ces SOMOs métalliques en combinant les parties de spins α et β de la même SOMO 403A, sont considérablement stabilisés et localisés sur les deux centres de spin U^V de caractère principalement 5f. En outre, ces SOMOs présentent une faible contribution du ligand $(\mu-O)_2$ comme en témoignent les pourcentages des orbitales. Cette image correspond bien à la distribution de la densité de spin, représentée sur la figure 5.

Immédiatement au-dessus, les SOMOs- α numérotées #405A-410A du système $U^V(\mu-O)_2U^V$ restent inchangées lors du passage de l'état HS vers BS. Ces SOMOs à caractère liant $U-O_{Ar}$, présentent des interactions π -liantes importantes, impliquant les orbitales 5f de l'uranium et celles de type 2p des atomes d'oxygène.

Il est à noter aussi que pour l'état HS, l'écart énergétique SOMO-LUMO est significativement grand (~ 3.5 eV). Les OM virtuelles présentant un caractère 6d significative sont situés plus haut en énergie que les SOMOs (à 8 eV). Il est à noter qu'un éventuel super-échange concurrent ($5f \rightarrow 6d$) à un état excité donnerait un couplage d'échange ferromagnétique (principalement par la règle de Hund). Ce phénomène comme a déjà été évoqué par Kahn et Gatteschi [11e] pour expliquer l'échange ($4f \rightarrow 5d$) ferromagnétique dans les clusters de lanthanides constitue un facteur important pour le couplage observé dans ces systèmes. Cependant, comme cela a été bien rapporté par Rinehart et al [2d], les ions 5f sont plus diffuses que leurs homologues 4f et interagissent d'une manière plus covalente avec les orbitales du ligand pontant. De plus, comme il a été déjà prouvé [11c], le super-échange antiferromagnétique est, généralement assuré par les états ioniques bas.

Devant la complexité du phénomène et la difficulté de modéliser ces interactions de super-échange, il est clair que seulement les méthodes multi-déterminantales peuvent mener une étude approfondie sur ces problèmes.

Pour en revenir à nos systèmes cibles, l'une des caractéristiques les plus remarquable dans le diagramme du système $U^V(\mu-O)_2U^V$ dans son état HS (figure 7), est le type π des orbitales SOMO-99 et SOMO-100 avec des énergies de -10.612 et -10.626 eV, respectivement, et sont représentées sur la figure 9. Ces orbitales de type π s'étendent à travers le cœur losange U_2O_2 , et sont dominées par les contributions 2p du ligand pontant $(\mu-O)_2$ et les orbitales 5f. Elles semblent être les seules interactions π importantes et stables dans la structure $U^V(\mu-O)_2U^V$.

Ces orbitales de type π , supportent la liaison covalente du ligand pontant $(\mu\text{-O})_2$ vers les deux centres d'uranium, en faveur de la communication électronique métal-métal, et surtout, l'interaction d'échange magnétique. Ces OMs sont également présentes dans l'état BS.

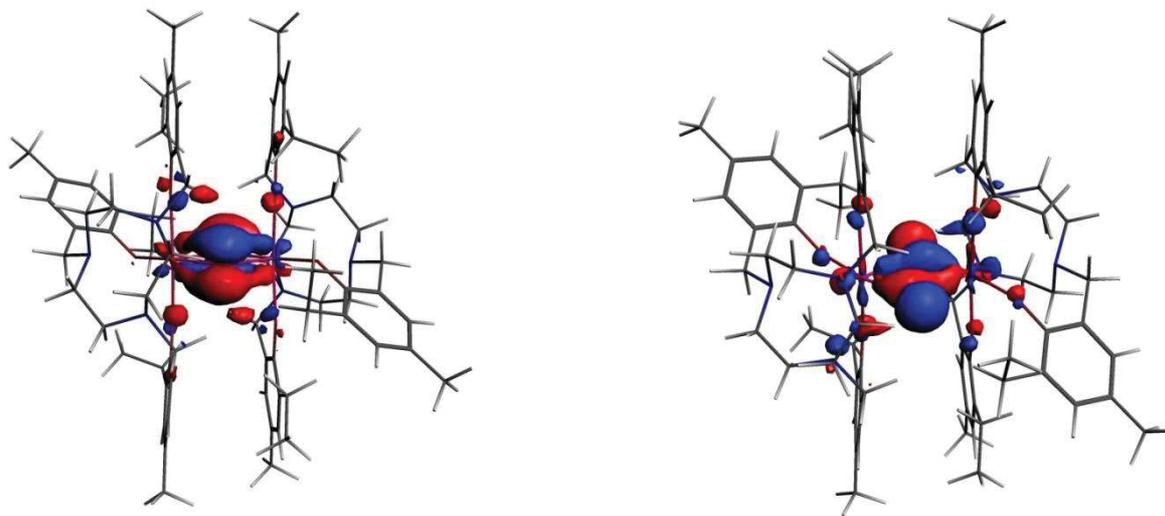


Figure 9 : Les SOMOs- π # α -99 et α -100 en B3LYP du complexe $\text{U}^{\text{V}}(\text{O}-\mu)_2\text{U}^{\text{V}}$ dans son état HS (triplet).

On peut conclure que la communication électronique et magnétique observée expérimentalement entre les deux atomes d'uranium (V) est également bien décrite par la description des OMs du complexe $\text{U}^{\text{V}}(\text{O}-\mu)_2\text{U}^{\text{V}}$.

Pour le système $\text{K}_2[\text{U}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2\text{U}^{\text{IV}}]$, les diagrammes HS et BS correspondant aux SOMOs sont illustrés sur les figures 10 et 11.

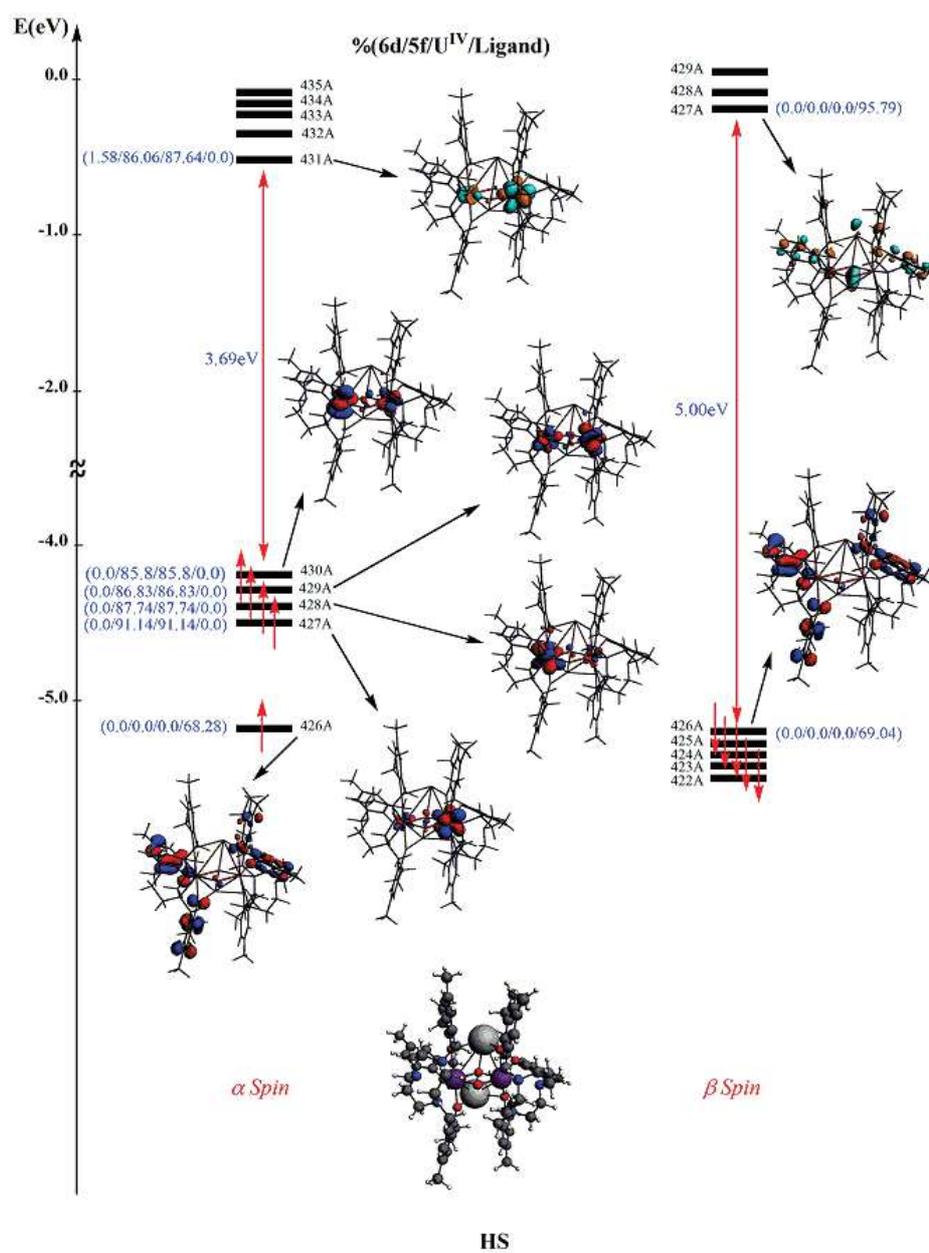


Figure 10 : Le diagramme des OMs Frontières du complexe $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ en B3LYP dans son état HS.

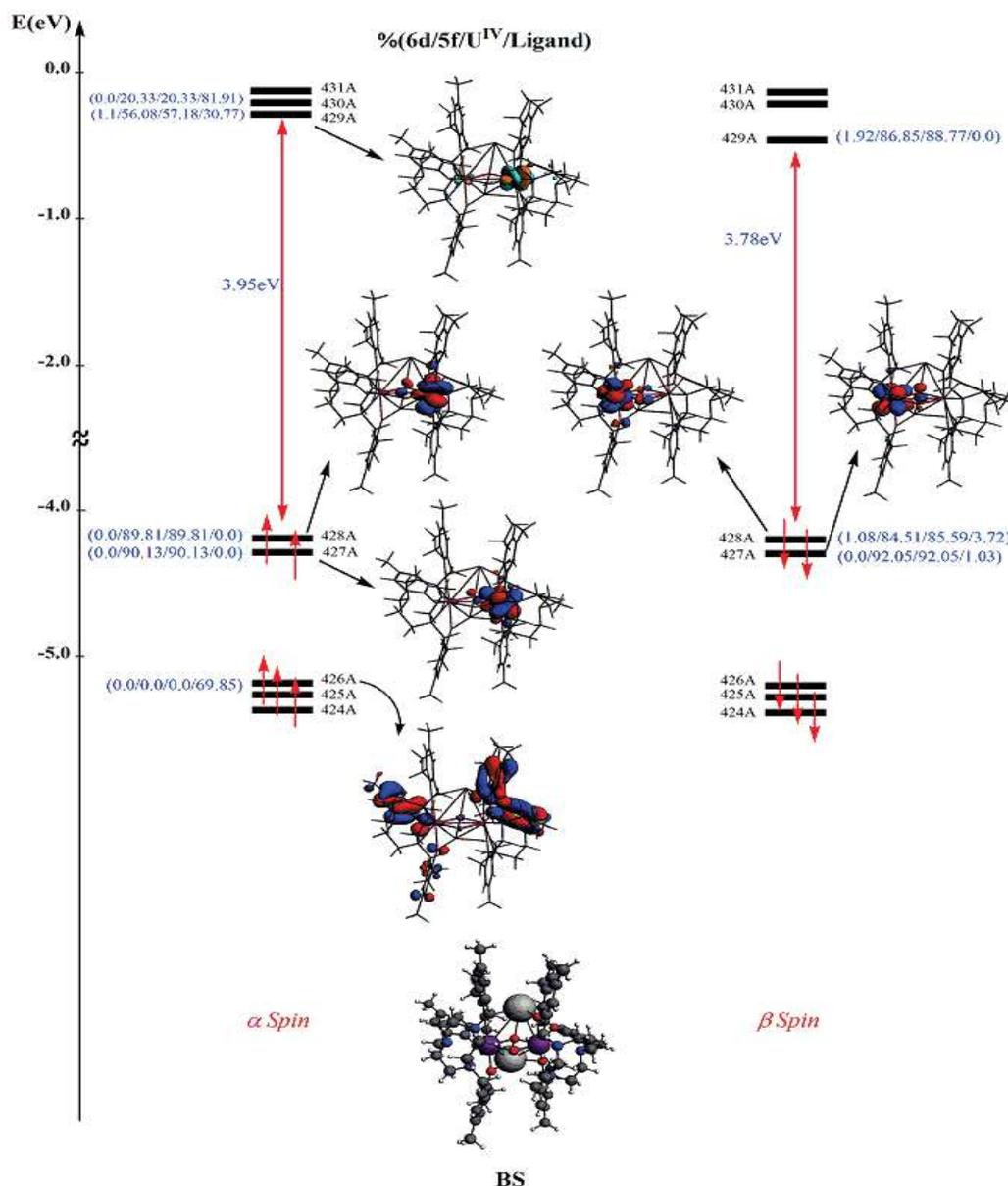


Figure 11 : Le diagramme des OMs Frontières du complexe $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ en B3LYP dans son état BS.

Au contraire, dans l'état HS (quintet) du système $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$, les niveaux les plus hauts occupés, SOMO, SOMO-1, SOMO-2 et SOMO-3 (428A, 427A, 426A et 426A) respectivement, décrivent les quatre électrons célibataires étant pris de spin α et sont à caractère métallique 5f majoritaire >85%.

En outre, ces SOMOs présentent une contribution négligeable du ligand pontant $(\mu-O)_2$ comme en témoignent les pourcentages des orbitales.

L'état BS, présente les mêmes caractéristiques que l'état HS, les SOMOs correspondantes, à savoir, α -(428A, 427A) et β -(428A, 427A)], sont des orbitales 5f majoritaire >85%.

VII. Conclusions

Les interactions du couplage d'échange magnétique dans les complexes binucléaires $U^V(\mu-O)_2U^V$ et $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ pontés par un ligand dioxo avec un cœur de forme losange, présentant les configurations électroniques $5f^1-5f^1$ et $5f^2-5f^2$, respectivement, ont été étudiées théoriquement pour la première fois en utilisant des calculs DFT/ZORA relativistes combinés avec l'approche de la symétrie brisée BS. Les calculs ZORA/B3LYP/BS prédisent une constante de couplage d'échange antiferromagnétique pour le système pentavalent $U^V(\mu-O)_2U^V$, en bon accord avec les résultats expérimentaux. Il est intéressant de noter que notre méthode de calcul conduit à une seule constante de couplage, à savoir $J = -18 \text{ cm}^{-1}$, alors qu'expérimentalement deux constantes peuvent être dérivées par des mesures de la susceptibilité magnétique, à savoir $J(\parallel) = -66 \text{ cm}^{-1}$ et $J(\perp) = -10 \text{ cm}^{-1}$, déterminées selon un champ magnétique B appliqué parallèlement ou perpendiculairement, respectivement.

Les distributions de densité de spin ont été calculées pour rationaliser le couplage d'échange magnétique. Dans le cas du complexe $U^V(\mu-O)_2U^V$, le couplage d'échange antiferromagnétique observé est principalement dû au super-échange survenant dans l'état BS entre les deux orbitales magnétiques $f(xyz)$ métalliques et les orbitales π du ligand pontant $(\mu-O)_2$. Les interactions liantes dans le cœur, ont été analysées par deux approches, à savoir, l'analyse NPA et l'analyse topologique QTAIM.

L'analyse des données structurales, a été confirmée par les grandeurs quantiques électroniques, à savoir, les ordres de liaisons, les analyses NPA, QTAIM et OMs soutenant l'existence d'une communication électronique métal-métal dans le système diuranium (V), dont une partie provient clairement du ligand di(oxo) pontant dans les deux centres métalliques au sein du cœur $U^V(\mu-O)_2U^V$. En effet, du point de vue des OMs, l'interaction antiferromagnétique dans le cœur losange $U^V(\mu-O)_2U^V$ est favorisée par le recouvrement effectif π entre les orbitales $5f$ des deux centres magnétiques de l'uranium (V) et les $2p$ de l'oxygène du pont.

Expérimentalement, le complexe $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ est non magnétique et nos calculs DFT ont conduit pratiquement à la même énergie pour les deux états HS et BS, en bon accord avec l'expérience. Par ailleurs, les calculs indiquent que les contre ions K^+ joueraient un rôle clé dans le caractère magnétique observé. Enfin, la méthode ZORA/B3LYP relativiste se révèle être une bonne approche pour prédire les propriétés magnétiques en accord avec les résultats expérimentaux. Ce qui permet de fournir également des informations précieuses sur la configuration électronique de l'état fondamental de tels systèmes.

VIII. Références

- [1] Rosen, R.K.; Andersen, R.A.; Edelstein, N.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, *112*, 4588-4590.
- [2] (a) Ephritikhine, M., *Dalton. Trans.* 2006, 2501-2516 (b) Lukens, W.W.; Walter, M.D., *Inorg. Chem.* 2010, *49*, 4458-4465 (c) Minasian, S.G.; Krinsky, J.L.; Rinehart, J.D.; Copping, R.; Tylliszczak, T.; Janousch, M.; Shuh, D.K.; Arnold, J., *J. Am. Chem. Soc.* 2009, *131*, 13767-13783 (d) Rinehart, J.D.; Harris, T.D.; Kozimor, S.A.; Bartlett, B.M.; Long, J.R., *Inorg. Chem.* 2009, *48*, 3382-3395 (e) Pointillart, F.; Bernot, K.; Golhen, S.; Le Guennic, B.; Guizouarn, T.; Ouahab, L.; Cadot, O., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, *54*, 1504–1507.
- [3] (a) Diaconescu, P.L.; Arnold, P.L.; Baker, T.A.; Mindiola, D.J.; Cummins, C. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, *122*, 6108-6109 (b) Fox, A.R.; Bart, S.C.; Meyer, K.; Cummins, C.C., *Nature* 2008, *455*, 341-349 (c) Jilek, R.E.; Spencer, L.P.; Kuiper, D.L.; Scott, B.L.; Williams, U.J.; Kikkawa, J.M.; Schelter, E.J.; Boncella, J.M., *Inorg. Chem.* 2011, *50*, 4235-4237 (d) Vlasisavljevich, B.; Diaconescu, P. L.; Lukens, W. L.; Gagliardi, L.; Cummins, C. C., *Organometallics* 2013, *32*, 1341–1352 (e) Mills, D. P.; Moro, F.; McMaster, J.; van Slageren, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T., *Nature Chemistry* 2011, *3*, 454–460 (f) Patel, D.; Moro, F.; McMaster, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T., *Angew. Chem.* 2011, *123*, 10572–10576 (g) Gendron, F.; Le Guennic, B.; Autschbach, J., *Inorg. Chem.* 2014, *53*, 13174–13187
- [4] (a) Roussel, P.; Errington, W.; Kaltsoyannis, N.; Scott, P., *J. Organomet. Chem.* 2001, *635*, 69-74 (b) Cloke, F.G.N.; Green, J.C.; Kaltsoyannis, N., *Organometallics* 2004, *23*, 832-835 (c) 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*, 29-41 (d) Evans, W.J.; Montalvo, E.; Kozimor, S.A.; Miller, K.A., *J. Am. Chem. Soc.* 2008, *130*, 12258-12259.
- [5] (a) Kozimor, S.A.; Bartlett, B.M.; Rinehart, J.D.; Long, J.R., *J. Am. Chem. Soc.* 2007, *129*, 10672-10674 (b) Monreal, M.J.; Carver, C.T.; Diaconescu, P.L., *Inorg. Chem.* 2007, *46*, 7226-7228 (c) Rajaraman, G.; Totti, F.; Bencini, A.; Caneschi, A.; Sessoli, R.; Gatteschi, D., *Dalton. Trans.* 2009, 3153-3161 (d) Rinehart, J. D.; Bartlett, B. M.; Kozimor, S. A.; Long, J. R., *Inorg. Chim. Acta* 2008, *361* 3534–3538
- [6] (a) Schelter, E.J.; Veauthier, J.M.; Thompson, J.D.; Scott, B.L.; John, K.D.; Morris, D.E.; Kiplinger, J.L., *J. Am. Chem. Soc.* 2006, *128*, 2198-2199 (b) Schelter, E.J.; Veauthier, J.M.; Graves, C.R.; John, K.D.; Scott, B.L.; Thompson, J.D.; Pool-Davis-

- Tourneir, J.A.; Morris, D.E.; Kiplinger, J.L., *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 7782-7790 (c)
Veauthier, J.M.; Schelter, E.J.; Carlson, C.N.; Scott, B.L.; Da Re, R.E.; Thompson, J.D.; Kiplinger, J.L.; Morris, D.E.; John, K.D., *Inorg. Chem.* 2008, 47, 5841-5849 (d)
Spencer, L.P.; Schelter, E.J.; Gdula, R.L.; Scott, B.L.; Thompson, J.D.; Kiplinger, J.L.; Batista, E.R.; Boncella, J.M., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 3795-3798.
- [7] Newell, B.S.; Rapp, A.K.; Shores, M.P., *Inorg. Chem.* 2010, 49, 1595-1606.
- [8] (a) Le Borgne, T.; Rivière, E.; Marrot, J.; Thuéry, P.; Girerd, J.J.; Ephritikhine, M., *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 773-783 (b) Salmon, L.; Thuéry, P.; Rivière, E.; Girerd, J.J.; Ephritikhine, M., *Dalton. Trans.* 2003, 2872-2880 (c) Salmon, L.; Thuéry, P.; Rivière, E.; Ephritikhine, M., *Inorg. Chem.* 2006, 45, 83-93.
- [9] (a) Diaconescu, P.L.; Cummins, C.C., *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 7660-7661 (b) Evans, W.J.; Kozimor, S.A.; Ziller, J.W.; Kaltsoyannis, N., *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 14533-14547 (c) Monreal, M.J.; Diaconescu, P.L., *Organometallics* 2008, 27, 1702-1706 (d) Nocton, G.; Horeglad, P.; Pécaut, J.; Mazzanti, M., *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 16633-16645 (e) Schelter, E.J.; Wu, R.; Scott, B.L.; Thompson, J.D.; Morris, D.E., Kiplinger, J.L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 2993-2996.
- [10] Kahn, O., *Molecular Magnetism*, VCH, 1993, New York.
- [11] (a) Moreira, IdP. R.; Costa, R.; Filatov, M.; Illas, F., *J. Chem. Theory Comput.* 2007, 3, 764-774 (b) Bencini, A., *Inorg. Chim. Acta* 2008, 361, 3820-3831 (c) Neese, F., *Coord. Chem. Rev.* 2009, 253, 526-563 (d) Cramer, C.J.; Truhlar, D. G., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, 11, 10757-10816 (e) Onofrio, N.; Mouesca, J.M., *Inorg. Chem.* 2011, 50, 5577-5586 (f) Peralta, J.E.; Melo, J.I., *J. Chem. Theory. Comput.* 2010, 6, 1894-1899 (g) Roy, L.E.; Hughbanks, T., *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 568-575 (h) Noh, E.A.A.; Zhang, J., *J. Mol. Struct., THEOCHEM* 2008, 867, 33-38 (i) Noh, E.A.A.; Zhang, J., *J. Mol. Struct., THEOCHEM* 2009, 896, 54-62.
- [12] (a) Meskaldji, S.; Belkhiri, A.; Belkhiri, L.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M., *C. R. Chimie* 2012, 15, 184-191 (b) Meskaldji, S.; Zaiter, A.; Belkhiri, L.; A., Boucekkine, *Theor. Chem. Acc.* 2012, 131, 1151 (c) Roger, M.; Belkhiri, L.; Arliguie, T.; Thuéry, P.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M., *Organometallics* 2008, 27, 33.
- [13] Streitwieser, A.; Müller-Westerhoff, U. *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 7364.
- [14] Páez-Hernández, D.; Murillo-López, J.A.; Arratia-Pérez, R., *Organometallics*, 2012, 31, 6297-6304

- [15] (a) Arnold, P. L.; Jones, G. M.; Odoh, S. O.; Schreckenbach, G.; Magnani, N.; Love, J. B., *Nature Chemistry* 2012, 4, 221–227 (b) Gagliardi, L.; Roos, B. O., *Nature* 2005, 433, 848–851. (c) Roos, B. O.; Borin, A. C.; Gagliardi, L., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 1469–1472 (d) Zhou, J.; Sonnenberg, J. L.; Schlegel, H. B., *Inorg. Chem.* 2010, 49, 6545.
- [16] Larch, C. P.; Cloke, F. G. N.; Hitchcock, P. B., *Chem. Commun.*, 2008, 82–84
- [17] (a) Lam, O. P.; Heinemann, F. W.; Meyer, K., *Chem. Sci.*, 2011, 2, 1538–1547
(b) Schmidt, A.-C.; Heinemann, F.W.; Lukens, Jr., W.W.; Meyer, K., *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 11980–11993.
- [18] (a) Ferrando-Soria, J.; Castellano, M.; Yuste, C.; Lloret, F.; Julve, M.; Fabelo, O.; Ruiz-Pérez, C.; Stiriba, S.E.; Ruiz-García, R.; Cano, J., *Inorg. Chim. Acta.* 2010, 363, 1666–1678 (b) Gillon, B.; Mathonire, C.; Ruiz, E.; Alvarez, S.; Cousson, A.; Rajendiran, T.M.; Kahn, O., *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 14433–14441 (c) Ciofini, I.; Daul, C.A., *Coord. Chem. Rev.* 2003, 238–239, 187–209 (d) Costuas, K., Valenzuela, M.L., Vega, A., Moreno Y., Pena, O., Spodine, E., Saillard, J.Y., Diaz, C., *Inorg. Chim. Acta* 2002, 329, 129–134 (e) Kortus, J C., *R. Chimie* 2007, 10, 65–67 (f) Onofrio, N.; Mouesca, J.-M., *Inorg. Chem.*, 2012, 50, 5577–5586 (f) Fouqueau, A., Casida, M.E.; Daku, L.M.L.; Hauser, A.; Neese, F., *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 044110–23.
- [19] (a) Bencini, A.; Costes, J.P.; Dahan, F.; Dupuis, A.; Garcia-Tojal, J.; Gatteschi, D.; Totti, F., *Inorg. Chim. Acta* 2004, 357, 2150–2156 (b) Korzeniak, T.; Desplanches, C.; Podgajny, R.; Giménez-Saiz, C.; Stadnicka, K.; Rams, M.; Sieklucka, B., *Inorg. Chem.* 2009, 48, 2865–2872 (c) Moreira, IdP.R.; Costa, R.; Filatov, M.; Illas, F., *J. Chem. Theory. Comput.* 2007, 3, 764–774 (d) Bencini, A., *Inorg. Chim. Acta* 2008, 361, 3820–3831 (e) Neese F., *Coord. Chem. Rev.* 2009, 253, 526–563 (f) Cramer, C.J.; Truhlar, D. G., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, 11, 10757–10816 (g) Onofrio, N.; Mouesca, J.M., *Inorg. Chem.* 2011, 50, 5577–5586 (h) Zhekova, H.; Seth, M.; Ziegler, T., *J. Chem. Theory. Comput.* 2011, 7, 1858–1866 (i) Peralta, J.E.; Melo, J.I., *J. Chem. Theory. Comput.* 2010, 6, 1894–1899 (j) Roy, L.E.; Hughbanks, T., *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 568–575.
- [20] (a) Noodleman, L.J.; Davidson, E.R., *Chem. Phys.* 1986, 109, 131–143 (b) Noodleman, L.J.; Peng, C.Y.; Case, D.A.; Mouesca, J.M., *Coord. Chem. Rev.* 1995, 144, 199–244.

- [21] (a) Caballol, R.; Castell, O.; Illas, F.; Moreira, I.P.; Malrieu, J.P., *J. Phys. Chem. A* 1997, *101*, 7860-7866 (b) Figgis, B.N.; Hitchman, M.A., *Ligand Field Theory and its Applications*, 2000, Wiley.
- [22] (a) Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P., *J. Comput. Chem.* 1999, *20*, 1391-1400 (b) Ruiz, E., Rodríguez-Fortea, A.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P., *J. Comput. Chem.* 2003, *24*, 982-989 (c) Nunzi, F.; Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S., *J. Phys. Chem. C*, 2007, *111*, 618-621 (d) Ruiz, E.; Cauchy, T.; Cano, J.; Costa, R.; Tercero, J.; Alvarez, S., *J. Am. Chem. Soc.* 2008, *130*, 7420-7426.
- [23] (a) Barone, V.; Bencini, A.; Gatteschi, D.; Totti, F., *Chem. Eur. J.*, 2002, *8*, 5019-5027 (b) Onishi, T.; Yamaki, D.; Yamaguchi, K.; Takano, Y., *J. Chem. Phys.* 2003, *118*, 9747-9761 (c) Shoji, M.; Koizumi, K.; Kitagawa, Y.; Kawakami, T.; Yamanaka, S.; Okumura, M.; Yamaguchi, K., *Chem. Phys. Lett.* 2006, *432*, 343-347.
- [24] (a) Becke, A.D., *J. Chem. Phys.* 1993, *98*, 5648-5652 (b) Lee, C.; Yang, W. Parr, R.G., *Phys. Rev. B*, 1988, *37*, 785-789.
- [25] ADF2014.07, SCM; Theoretical Chemistry, Vrije University: Amsterdam, The Netherlands. <http://www.scm.com>
- [26] (a) van Lenthe, E.; Baerends, E.J.; Snijders, J.G., *J. Chem. Phys.* 1993, *99*, 4597-4610 (b) van Lenthe, E.; Baerends, E.J.; Snijders, J.G., *J. Chem. Phys.* 1994, *101*, 9783-9792 (c) van Lenthe, E.; Ehlers, A.; Baerends, E.J., *J. Chem. Phys.* 1999, *110*, 8943-8953 (d) van Lenthe, E.; Snijders, J.G.; Baerends, E.J., *J. Chem. Phys.* 1996, *105*, 6505-6516.
- [27] (a) Elkechai, A.; Belkhiri, L.; Amarouche, M.; Clappe, C.; Boucekkine, A.; Hauchard, D.; Ephritikhine, M., *Dalton. Trans.* 2009, 2843-2849 (b) El Kechai, A.; Meskaldji, S. ; Boucekkine, A. ; Belkhiri, L. ; Bouchet, D. ; Amarouche, M. ; Clappe, C. ; Hauchard, D. ; Ephritikhine, M., *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 2010, *954*, 115-123 (c) Meskaldji, S.; Belkhiri, L.; Arliguie, T.; Fourmigué, M.; Ephritikhine, M. ; Boucekkine, A., *Inorg. Chem.* 2010, *49*, 3192-3200 (d) El Kechai, A.; Boucekkine, A.; Belkhiri, L.; Hauchard, D.; Clappe, C.; Ephritikhine, M., *C. R. Chimie* 2010, *13*, 860-869.
- [28] (a) Schreckenbach, G.; Shamov, G.A., *Acc. Chem. Res.* 2010, *43*, 19-29 (b) Xiao, H.; Li, J., *Chin. J. Struct. Chem.* 2008, *27*, 967-974 (c) García-Hernandez, M.; Lauterbach, C.; Krüger, S.; Matveev, A.; Rösch, N., *J. Comput. Chem.* 2002, *23*, 834-846.

- [29] (a) Becke, A.D., *Phys. Rev. A* 1988, 38, 3098-3100 (b) Perdew, J.P., *Phys. Rev. B*, 1986, 34, 7406-7409.
- [30] (a) Graves, C.R.; Yang, P.; Kozimor, S.A.; Vaughn, A.E.; Clark, D.L.; Conradson, S.D.; Schelter, E.J.; Scott, B.L.; Thompson, J.D.; Hay, P.J.; Morris, D.E.; Kiplinger, J.L., *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 5272-5285 (b) Fox, A.R.; Creutz, S.E.; Cummins, C.C., *Dalton. Trans.* 2010, 39, 6632-6634 (c) Cavigliasso, G.; Kaltsoyannis, N., *Inorg. Chem.* 2006, 45, 6828-6839.
- [31] (a) 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, 7477-7488 (b) Clark, A.E.; Martin, R.L.; Hay, P.J.; Green, J.C.; Jantunen, K.C.; Kiplinger, J.L., *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109, 5481-5491.
- [32] (a) Mayer, I. *Chem. Phys. Lett.* 1983, 7, 270. (b) Nalewajski, R. F.; Mrozek, J. *Int. J. Quant. Chem.* 1994, 51, 187. (c) Nalewajski, R. F.; Mrozek J.; Michalak, A. *Int. J. Quant. Chem.* 1997, 61, 589.
- [33] Shannon, R.D., *Acta Crystallogr. A*, 1976, 32, 751-767.

CHAPITRE : IV

**ETUDE DFT DU COMPORTEMENT
MAGNETIQUE DE COMPLEXES
POLYNUCLEAIRES DE L'URANYLE
PENTAVALENT PRESENTANT
DES INTERACTIONS CATION-CATION.**

I. Introduction

L'intérêt que suscitent les propriétés magnétiques des composés contenant des actinides provient de leurs caractéristiques particulières qui les distinguent à la fois des métaux de transition mais aussi des lanthanides. En effet, s'ils peuvent en premier lieu être comparés aux lanthanides, les électrons f étant responsables du magnétisme dans les deux cas, ils possèdent aussi des caractéristiques des métaux de transition comme la capacité à générer des super-échanges magnétiques [1a]. Les complexes comportant des actinides possèdent donc un intérêt en recherche fondamentale relatif à la description de la liaison métal-ligand mais pourraient aussi être exploités pour produire des molécules qui présentent une relaxation magnétique lente et en faire des aimants moléculaires (ou SMM pour Single Molecule Magnet, en anglais) [1b].

Par ailleurs, la chimie des cations actinyles AnO_2^{+2+} joue un rôle crucial notamment sur le plan environnemental tels que dans la technologie nucléaire et la spéciation des actinides mineurs [2ab]. En effet, l'interaction « cation-cation » (ICC) [2c], joue un rôle clé dans la chimie des solutions et de l'état solide de ces espèces. Alors que les groupes oxo du cation uranyle UO_2^{2+} sont rarement impliqués dans la coordination des autres cations [2d-f], les ICCs sont fréquemment trouvés dans les structures de l'état solide du NpO_2^+ [2g], probablement en raison de la charge négative plus élevée des groupes oxo dans le neptunyle pentavalent. Les ICCs jouent un rôle essentiel pour les échanges magnétiques entre les ions actinides, donnant lieu à des interactions ferromagnétique ou antiferromagnétique par la voie de super-échange [2h-j]. Les ICCs sont également connus pour jouer un rôle important pour la dismutation aqueuse rapide de l'uranyle pentavalent UO_2^+ vers des espèces U(IV) et (VI) [2kl].

L'électron célibataire f dans les complexes UO_2^+ de l'uranium(V) simplifie l'interprétation de leurs données magnétiques, ce qui a motivé l'étude magnétique de plusieurs complexes d'uranium pentavalent ou d'uranyle. En outre, comme indiqué ci-dessus, l'analyse des propriétés de l'U(V) pourrait contribuer à comprendre le comportement magnétique de des configurations $5f^1$. De plus, les complexes de l'uranium (V) possèdent des propriétés intéressantes pour la conception de SMM, puisque l'électron célibataire $5f^1$ de l'uranium (V) implique que la dégénérescence de l'état fondamental est maintenue en l'absence d'un champ magnétique (doublet de Kramer). Cependant, le spin $S = 1/2$ de l'uranium (V) n'est pas suffisamment élevé pour assurer un moment magnétique important pour être maintenu à des températures où seul l'état fondamental est significativement peuplé. Pour cette raison, nous

avons réalisé des études sur des complexes polynucléaires présentant des interactions magnétiques entre les centres métalliques.

Cependant, la communication magnétique entre les centres d'uraniums (V) est rare et limitée à quelques exemples des complexes dimères d'uranium (V) [3a-d], qui comprennent un complexe d'uranyle (V) [3e-g].

Pour notre part, nous nous sommes intéressés à l'étude DFT des complexes bi-uranium $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ et tri-uranium ($\text{L} = 2-(4\text{-tolyl})-1,3\text{-bis}(\text{quinolyl})\text{malondiiminate}$) noté $[\text{UO}_2\text{L}]_3$ et synthétisés par Mazzanti et al [17ab]. Ces complexes polynucléaires de configuration $5f^1-5f^1$ et $5f^1-5f^1-5f^1$, présentent en effet, un comportement antiferromagnétique unique, selon les mesures expérimentales obtenues. Il faut bien noter que pour ces systèmes, aucune étude théorique systématique n'a été réalisée à ce jour.

Dans ce cadre, nous avons entrepris des calculs DFT afin de comprendre et rationaliser l'origine de ces interactions magnétiques cation-cation et analyser le rôle du pont oxo ainsi que celui des orbitales $5f^1$ d'uranium(V). Notre démarche est basée sur la méthode ZORA/B3LYP/BS, déjà utilisé dans le chapitre précédent, combinant l'Hamiltonien relativiste scalaire ZORA, la fonctionnelle hybride B3LYP et l'approche *broken symmetry* BS.

II. L'interaction cation-cation (ICC)

Comme indiqué dans l'introduction, la chimie des actinides à l'état d'oxydation +V est dominée par des complexes de type Actinyle, construit autour du fragment AnO_2^+ . En général, seulement le neptunium favorise l'état d'oxydation +V, mais les complexes d'uranium et de plutonium dans son état d'oxydation pentavalent peuvent être observés transitoirement. En raison de la faible charge effective située sur le centre métallique, les actinyles(V) sont généralement décrits comme des espèces très solubles, en raison des faibles interactions électrostatiques entre le centre métallique et les ligands externes. Cependant, la forte basicité de Lewis des atomes d'oxygène des groupements Actinyles conduit à la formation de complexes par la coordination d'autres ions métalliques à l'oxygène Actinyles. L'interaction direct des deux ions Actinyle par la liaison d'un ion oxo d'un fragment AnO_2^+ en tant que ligand équatorial sur un ion AnO_2^+ adjacent a été désignée comme une interaction cation-cation (ICC) conduisant à la formation de complexes polynucléaires d'actinides avec des géométries différentes, décrites dans le chapitre 2.

Les interactions $\text{U}^{\text{V}}-\text{U}^{\text{V}}$, en solution aqueuse sous la forme $\text{UO}_2^+\cdots\text{UO}_2^+$ semblent donc être la clef du mécanisme de décomposition de l'uranyle pentavalent.

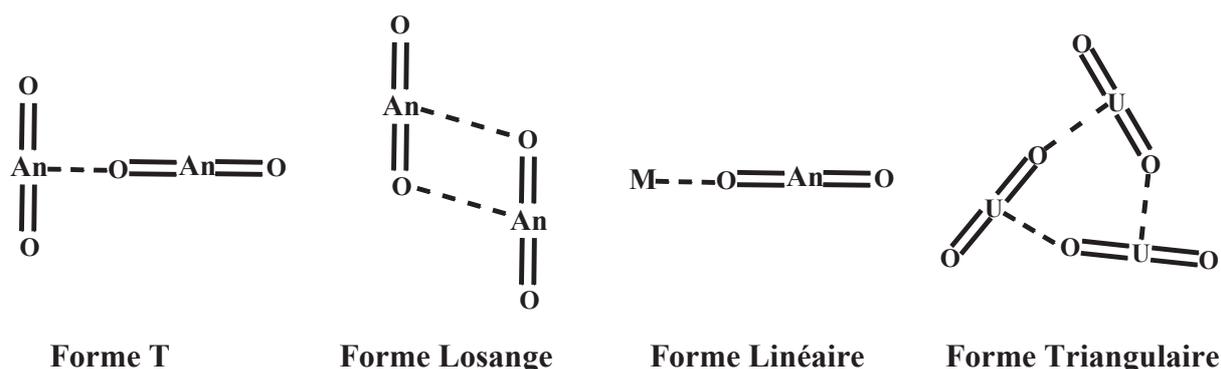


Figure 1 : Type d'interactions cations-cations rencontrés avec les ions Actinyles (V).
M représente un autre cation métallique.

Les ligands oxo des cations actinyles peuvent donc interagir de manière électrostatique avec des cations présents dans la solution, qu'ils soient, alcalins, alcalino-terreux, métaux de transitions [4b], lanthanides, actinides et bien entendu avec le centre métallique d'un autre cation actinyle. Comme chaque unité qui interagit est formellement un cation, ces interactions sont nommées interactions cation-cation [4c].

A l'état solide ce type d'interactions existe également pour des composés d'uranyle hexavalent bien qu'ils soient plus rares [4ade]. La réduction à un électron de l'uranyle(VI) pour former l'uranyle(V) est devenue une voie prometteuse pour former des assemblages de groupement oxo [4f], mais la coordination mutuelle de deux uranyles pentavalents n'a pas été observée avant les travaux effectués récemment par Mazzanti et al [4g].

Ainsi, la synthèse d'assemblages polymétalliques d'uranyle pentavalent au travers de ce type d'interactions cation-cation, ont conduit à l'étude de leurs propriétés magnétiques telle que celle entreprise sur le neptunyle et a montré qu'il y a des interactions d'échange entre les centres métalliques [5]. Cette découverte est particulièrement intéressante, notamment sur le plan fondamental pour l'étude des liaisons et des mécanismes de couplages magnétiques ainsi que l'élaboration de matériaux à base d'actinides [5].

III. Etude DFT des complexes d'uranium(V) dimère U_2O_4 et trimère U_3O_6

III.1. Géométrie expérimentale du complexe dimère $[UO_2(dbm)_2K(18C6)]_2$

Le complexe $[UO_2(dbm)_2K(18C6)]_2$ est constitué d'une unité dimère centrosymétrique dans laquelle deux unités $[UO_2(dbm)_2]^+$ sont coordonnées entre elles par des interactions cation-cation $UO_2^{+...}UO_2^{+}$ selon la géométrie en losange (angle $U-O_{oxo}-U$, $101,7^\circ$) [6]. L'uranium est heptacoordiné par les deux ligands oxo du bâton uranyle, quatre atomes

d'oxygène des deux ligands dbm^- et un oxo provenant du motif UO_2^+ voisin ; sa structure cristalline déterminée par diffraction des rayons X est présentée sur la figure 2.

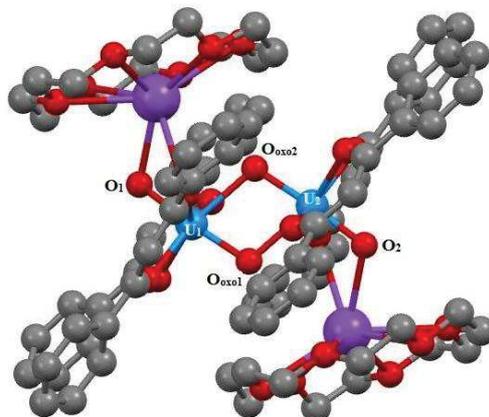


Figure 2 : Structure du dimère $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ représentée selon l'axe du plan formé par le losange. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour des raisons de clarté.

Les distances $\text{U}-\text{O}_{\text{oxo}}$ sont en accord avec la présence des deux uranyles(V). La distance $\text{U}-\text{O}_{\text{oxo}}$ pour laquelle l'oxo est engagé dans l'interaction $\text{UO}_2^+ \cdots \text{UO}_2^+$ est de $1.940(4) \text{ \AA}$, tandis que la distance O_1-K est de $2.760(5) \text{ \AA}$. Cependant, malgré la plus faible affinité au potassium dans le cas du complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$, la distance $\text{U}-\text{O}_{\text{oxo}}$ du ligand oxo engagé dans l'interaction $\text{UO}_2^+ \cdots \text{K}(18\text{C}6)^+$ est plus longue ($1.851(4) \text{ \AA}$) que les distances $\text{U}-\text{O}_{\text{oxo}}$ des ligands oxo engagés dans des interactions $\text{UO}_2^+ \cdots \text{K}^+$, entre $1,810(4) \text{ \AA}$ et $1,834(2) \text{ \AA}$ pour d'autres complexes [6].

III.2. Géométrie expérimentale du complexe $[\text{UO}_2(\text{L})]_3$

La structure cristalline de ce complexe trimère $[\text{UO}_2(\text{L})]_3$ ($\text{L}=2-(4\text{-Tolyl})-1,3\text{-bis}(\text{quinoly})\text{malondiiminate}$) [7a] comprend des groupements uranyles coordonnés les uns aux autres pour former un triangle équilatéral avec une distance $\text{U} \cdots \text{U}$ de $4.19(2) \text{ \AA}$ et un angle moyen $\text{U}-\text{O}-\text{U}$ de $156,1(11)^\circ$. Chaque atome d'uranium se retrouve dans une coordination pentagonale-bipyramidale avec les quatre atomes d'azote du ligand aza β -diketiminate à une distance moyenne de $\text{U}-\text{N}_{\text{diketminate}}$ $2.53(1) \text{ \AA}$. Celle de la liaison $\text{U}-\text{N}_{\text{quinoline}}$ est estimée à $2.62(1) \text{ \AA}$ et celle de l'oxygène pontant l'uranyle dans le groupe d'uranyle adjacent est égale à $\text{U}-\text{O}$ $2.37(1) \text{ \AA}$ dans le plan équatorial.

De manière intéressante, l'environnement des trois atomes d'uranium est équivalent avec un axe d'ordre trois situé au centre du triangle équilatéral ; sa structure cristalline déterminée par diffraction monocristal des rayons X est présentée sur la figure 3.

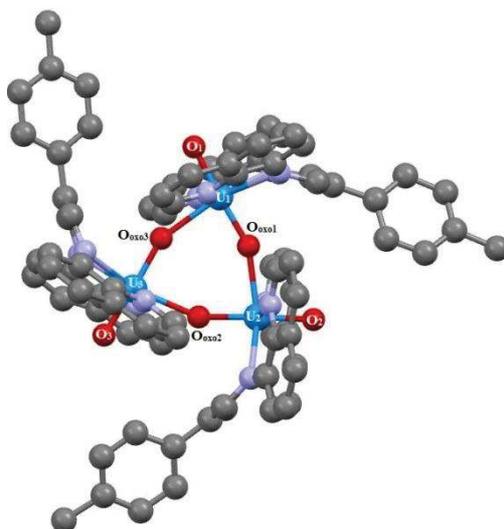


Figure 3 : Structure du trimère $[\text{UO}_2(\text{L})]_3$ ($\text{L} = 2\text{-}(4\text{-Tolyl})\text{-}1,3\text{-bis}(\text{quinolyl})\text{malondiimine}$) représentée selon l'axe d'ordre trois situé au centre du triangle équilatéral. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour des raisons de clarté.

C'est le premier exemple d'une géométrie triangulaire pour les complexes cation-cation d'uranyle pentavalent. Une géométrie triangulaire similaire a été rapporté précédemment pour le complexe trimère de l'uranyle(VI) $[\text{UO}_2(\text{hfa})_2]_3$ [7b] et le complexe oxalate de neptunyle(V) $\text{NH}_4[\text{NpO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$, les deux contenant une interaction cation-cation [7c].

Les groupes uranyles dans ce complexe restent presque linéaires avec un l'angle moyen O-U-O $176.6(2)^\circ$ et une distance moyenne U-O₂ égale à $1.84(1)\text{Å}$, estimée plus courte que les liaisons de pontage qui sont en moyenne $\text{U-O}_1 = 1.92(2)\text{Å}$.

La formation du trimère ne conduit pas à une modification importante de la géométrie du ligand aza β -diketiminate par rapport à l'uranyle(VI) mononucléaire analogue $[\text{UO}_2\text{LCI}]$.

La distance moyenne $\text{U}\cdots\text{U}$ dans le triangle ($4.19(1)\text{Å}$) est dans le même ordre de grandeur des distances moyennes $\text{U}\cdots\text{U}$ observées dans les cœurs de forme T du tétramère salen décoré du cation de sodium $[\text{UO}_2(\text{salen})]_4[\mu^8\text{-Na}]_2[\text{Na}(\text{18C6})(\text{py})_2]_2$ ($4.20(5)\text{Å}$). Cependant, cette distance moyenne $\text{U}\cdots\text{U}$ est significativement plus longue que celles rapportées pour les symétries des cœurs de forme losange $(\text{UO}_2)_2$ déterminées dans les dimères $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(\text{18C6})]_2$ ($\text{dbm}^- = \text{dibenzoylméthanate}$) et dans les complexes $[\text{UO}_2(\text{pacman})_2\text{Sm}(\text{py})]_2$ avec $\text{U}\cdots\text{U} = 3.462\text{Å}$ pour le complexe dbm et 3.471Å pour le complexe pacman [7d].

IV. Résultats et discussions

IV.1. Optimisations des géométries moléculaires

Les calculs ont été effectués au moyen du code ADF (Amsterdam Density Fonctionnel, version 2014.04). Les optimisations des géométries ont été effectuées au niveau ZORA/BP86 avec des bases d'orbitales atomiques, décrivant les électrons de valence, de type Slater (STO) triple- ζ polarisées (TZP) auxquelles est ajoutée une fonction de polarisation pour tous les atomes. Ensuite, le calcul de la constante de couplage d'échange J a été effectué avec la fonctionnelle hybride B3LYP utilisant la géométrie pré-optimisée en BP86.

Nos systèmes ciblés sont les deux complexes dimère et trimère de l'uranium(V), $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ (dbm : dibenzoylméthanate) [8a] et $[\text{UO}_2(\text{L})]_3$ (L=2-(4-Tolyl)-1,3-bis(quinolyl)malondiiminate) [8b], respectivement. Les structures cristallines de l'état solide des deux complexes montrent la présence d'interactions cation-cation dans chaque cœur, comme indiqué sur la figure 4.

Pour le complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$, deux configurations électroniques possibles des électrons 5f sur les centres d'uranium ont été considérés ; l'état ferromagnétique de haut spin (HS) triplet $f^\alpha-f^\alpha$ et l'état antiferromagnétique $f^\alpha-f^\beta$ de symétrie brisée (BS). De même pour le complexe $[\text{UO}_2(\text{L})]_3$, l'état ferromagnétique de haut spin quartet $f^\alpha-f^\alpha-f^\alpha$ et l'état antiferromagnétique $f^\alpha-f^\beta-f^\alpha$ doublet en symétrie brisée.

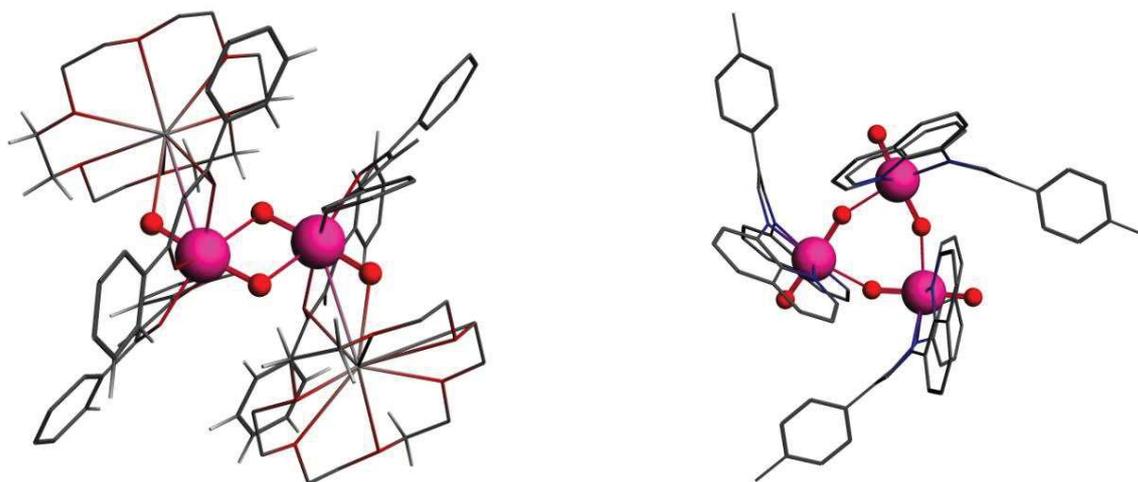


Figure 4 : Structures moléculaires optimisées des complexes $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ et $[\text{UO}_2(\text{L})]_3$. Les atomes d'hydrogène, de carbone, d'azote et de potassium ont été omis pour des raisons de clarté.

Dans les tableaux 1, 2 et la figure 5 sont donnés les paramètres géométriques importants, longueurs et angles de liaisons des deux cœurs U_2O_4 et U_3O_6 des complexes $[UO_2(dbm)_2K(18C6)]_2$ et $[UO_2(L)]_3$, dans leurs états HS (triplet et quartet) respectivement. Les paramètres structuraux RX sont également donnés [8ab].

Tableau 1 : Les Paramètres Structuraux Optimisés du complexe $[UO_2(dbm)_2K(18C6)]_2$, les distances (Å) et les angles (°) au niveau ZORA/BP86/TZP et les valeurs RX.

$[UO_2(dbm)_2K(18C6)]_2$	$5f^1-5f^1$	
	$\langle RX \rangle^*$	$\langle DFT \rangle$
$U_1-O_{oxo1}, U_2-O_{oxo2}$	1.941(4)	1.929
$U_1-O_{oxo2}, U_2-O_{oxo1}$	2.384(4)	2.462
U_1-O_1, U_2-O_2	1.850(4)	1.858
$U_1 \dots U_2$	3.462	3.553
$U_1-O_{oxo}-U_2$	105.86	107.40
$O_1-U_1-O_{oxo1}; O_2-U_2-O_{oxo2}$	175.80(18)	175.00
$O_1-U_1-O_{oxo2}; O_2-U_2-O_{oxo1}$	101.68(16)	102.30

Tableau 2 : Les Paramètres Structuraux Optimisés du complexe $[UO_2(L)]_3$, les distances (Å) et les angles (°) au niveau ZORA/BP86/TZP et les valeurs RX.

$[UO_2(L)]_3$	$5f^1-5f^1-5f^1$	
	$\langle RX \rangle$	$\langle DFT \rangle$
$U_1-O_{oxo1}, U_2-O_{oxo2}, U_3-O_{oxo3}$	1.842	1.920
$U_1-O_{oxo3}, U_2-O_{oxo1}, U_3-O_{oxo2}$	2.374	2.410
$U_1-O_1, U_2-O_2, U_3-O_3$	1.905	1.920
$U_1 \dots U_2, U_1 \dots U_3, U_2 \dots U_3$	4.19	4.23
$U-O_{oxo}-U$	157.1	155.0
$O_1-U_1-O_{oxo1}; O_2-U_2-O_{oxo2}, O_3-U_3-O_{oxo3}$	176.7	177.4
$O_1-U_1-O_{oxo3}; O_2-U_2-O_{oxo1}, O_3-U_3-O_{oxo2}$	99.0	97.8
$O_{oxo1}-U_1-O_{oxo3}, O_{oxo1}-U_2-O_{oxo2}, O_{oxo2}-U_3-O_{oxo3}$	84.3	84.8

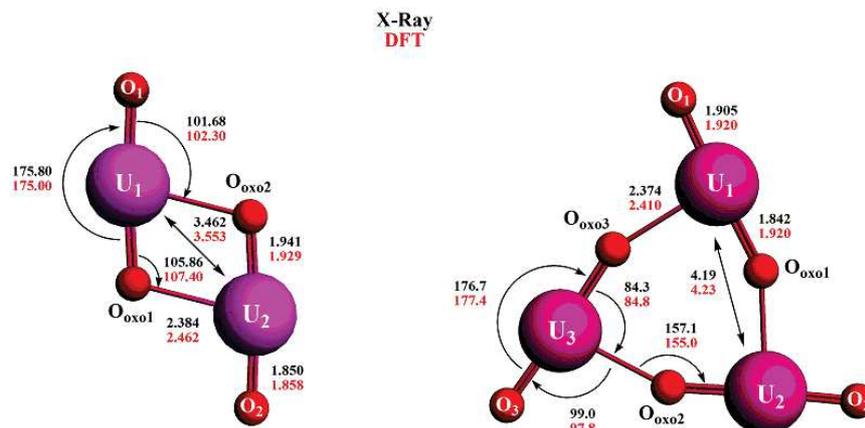


Figure 5 : Les paramètres géométriques des cœurs, à gauche [U₂O₄] et à droite [U₃O₆] (les valeurs RX sont en noir et celles calculées en rouge).

Comme on peut le voir dans les tableaux 1, 2 et aussi sur la figure 5, on a un bon accord entre les distances optimisées en DFT et les structures RX. La différence entre les distances courtes et longues U-O du ligand pontant-oxo dans les cœurs U₂O₂ et U₃O₆, est attribuée au caractère de liaison uranium-oxo simple et double. Il à noter que les différences entre les distances de liaisons U-O courtes et longues, sont beaucoup plus importantes que dans le complexe U(V) [U^V(μ-O)₂U^V] étudié dans le chapitre précédent, ces distances étant égales à 2.036 et 2.212 Å. Les distances U...U calculées pour les deux complexes sont légèrement plus longues que les distances U...U des structures RX (3.553 vs 3.462 Å) pour [UO₂(dbm)₂K(18C6)]₂ et (4.23 vs. 4,19 Å) pour [UO₂(L)]₃. Nous notons un petit écart entre les calculs DFT et les valeurs RX pour l'angle O₁-U₁-O_{oxo2} dans le complexe [UO₂(dbm)₂K(18C6)]₂ (101.68° vs 102.30°) et l'angle O₁-U₁-O_{oxo3} dans le complexe [UO₂(L)]₃ (99.0° vs 97.8°). La planéité des deux cœurs losange et triangle et les distances de liaisons U-O présentées par les deux systèmes bis-uranyle(V) et tri-uranyle(V) (figure 5 et tableaux 1 et 2), sont également observées dans leurs analogues bis(imido) U^V(μ-N)₂U^V. Ces caractéristiques structurales sont susceptibles d'amplifier la communication électronique et magnétique entre les centres métalliques porteurs de spins.

IV.2. Calculs des constantes de couplages d'échanges *J*

La différence d'énergie entre l'état haut spin (HS) et l'état de symétrie brisée (BS) est utilisée pour obtenir la constante de couplage d'échange magnétique. Ceci est obtenu au moyen de l'Hamiltonien phénoménologique de Heisenberg, Dirac et Van Vleck (HDvV) [9], donnée par la formule : $\hat{H} = -2J \hat{S}_A \cdot \hat{S}_B$ où *J* est la constante de couplage magnétique. Dans le

cas où J est positif, cela signifie un couplage ferromagnétique et un signe négatif de J signifie un couplage antiferromagnétique. Enfin, la constante J est calculée en utilisant la formule de Yamaguchi [10ab] suivante :

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

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

Dans le tableau 3, sont rapportés les énergies totales de liaisons (TBE) calculées (eV) des complexes $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ et $[\text{UO}_2(\text{L})]_3$ respectivement. Les différences d'énergie $\Delta E = E_{BS} - E_{HS}$ et les valeurs moyennes de l'opérateur de spin carré $\langle S^2 \rangle$, permettent d'estimer l'effet de la contamination de spin sur les deux états HS et BS. Dans ce tableau 3, les valeurs calculées pour ces complexes ont été obtenues au moyen de la fonctionnelle hybride B3LYP.

Tableau 3 : Les TBE (eV) sont calculées en ZORA/B3LYP/TZP, les différences d'énergie ΔE (eV/cm⁻¹), les valeurs de $\langle S^2 \rangle$, la constante de couplage d'échange J(cm⁻¹) pour les complexes optimisés $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ et $[\text{UO}_2(\text{L})]_3$.

B3LYP	TBE _{HS} (eV)	TBE _{BS} (eV)	ΔE (eV/cm ⁻¹)	$\langle S^2 \rangle_{HS}$	$\langle S^2 \rangle_{BS}$	J(cm ⁻¹)
$[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ 5f ¹ -5f ¹	-1455.770	-1455.813	-0.043/-347.644	2.009	1.008	-347.64
$[\text{UO}_2(\text{L})]_3$ 5f ¹ -5f ¹ -5f ¹	-1320.719	-1320.721	-0.002/-16.13	3.763	1.763	-8.06

Comme prévu, les $\langle S^2 \rangle_{HS}$ des deux systèmes montrent des valeurs de 2.009 et 3.763 qui sont proches de 2 et 3.75, le $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ dans son état triplet et le $[\text{UO}_2(\text{L})]_3$ dans son état quartet, respectivement. Ces résultats indiquent qu'il n'y a pratiquement pas de contamination de spin pour ces deux états HS.

En outre, il est nécessaire de noter que, les $\langle S^2 \rangle_{BS}$ calculés des deux systèmes, sont intermédiaire entre la valeur du vrai bas spin et la valeur du haut spin, donc entre la valeur du singlet (S = 0) et du triplet (HS) S(S + 1) = 2 dans le complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$, et entre la valeur du doublet S(S+1) = 0.75 et du quartet (HS) S(S+1) = 3.75 dans le complexe $[\text{UO}_2(\text{L})]_3$. À partir des résultats de ce tableau 3, on peut observer que les deux cœurs losange U^V₂O₂ et triangle U^V₃O₆ donnent des couplages antiferromagnétiques entre les centres

métalliques, en accord avec les résultats expérimentaux. Il est très encourageant de constater que la méthode utilisée à savoir ZORA/B3LYP couplée avec l'approche de la symétrie brisée BS prédit avec succès le caractère antiferromagnétique des deux systèmes de l'uranium (V) et conduisant à des constantes de couplages égales à -347.64 cm^{-1} et -8.06 cm^{-1} , pour le dimère $\text{U}^{\text{V}}_2\text{O}_2$ et trimère $\text{U}^{\text{V}}_3\text{O}_6$, respectivement.

IV.3. Analyse des densités de spin

Les densités de spin des états HS et BS pour les complexes $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ et $[\text{UO}_2(\text{L})]_3$, jouent un rôle clé pour la compréhension qualitative des couplages d'échanges ferromagnétiques et antiferromagnétiques [11]. Dans la magnétochimie des métaux de transitions [12], certains mécanismes ont été proposés pour expliquer le couplage d'échange entre les centres magnétiques par la polarisation et la délocalisation de spin ou à des phénomènes de super-échange comme cela a été décrit par O. Kahn [13].

Nous allons examiner tout d'abord le complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ afin de mieux comprendre et de rationaliser son caractère antiferromagnétique. Les densités de spins obtenues (différence entre les densités électroniques α et β) pour ce complexe sont représentées sur la figure 6.

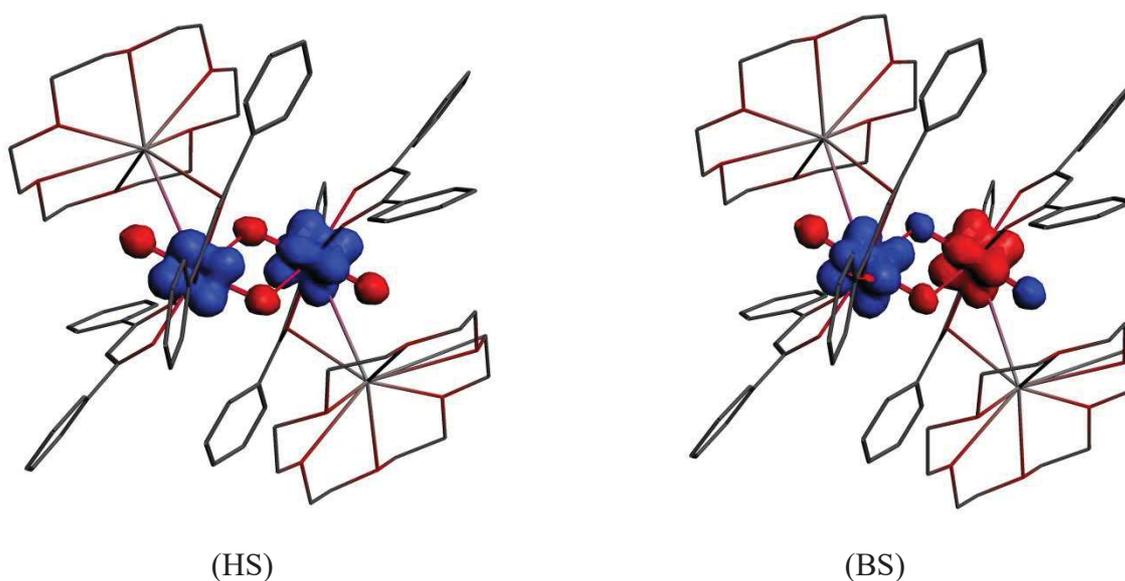


Figure 6 : Les surfaces de densités de spin en ZORA/B3LYP pour les états HS (triplet) et BS du complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ (la couleur bleu: densité de spin positive et la couleur rouge: densité de spin négative). Les surfaces isolobales correspondent à la valeur $0.0025 \text{ e.bohr}^{-3}$.

Nous notons que les deux états HS et BS présentent des densités de spins bien localisées sur les deux centres magnétiques diuranium(V) avec des valeurs non négligeables sur leurs plus proches $O_{\text{oxo}1,2}$ et $O_{1,2}$ voisins. En outre, on peut voir dans le tableau 4, où on a donné les populations de spins les plus élevées en utilisant soit l'Analyse de Population Naturelle (NPA) soit l'analyse des Charges Dérivées de l'analyse Multipolaire (MDC), les valeurs de populations de spin des atomes d'uranium de l'analyse NPA sont légèrement supérieures à 1 (comme les valeurs trouvés pour le complexe $U^V(\mu\text{-O})_2U^V$ traité dans le chapitre précédent) par contre les valeurs de l'analyse MDC sont inférieures à 1, indiquant ainsi une délocalisation de spin non négligeable, comme on peut déjà le voir sur la figure 6.

Tableau 4 : Les populations de spins NPA et MDC en ZORA/B3LYP pour les états HS et BS du complexe $[UO_2(\text{dbm})_2K(18C6)]_2$. Dans ce tableau, les atomes sont numérotés comme indiqué sur la figure 6.

Atoms	NPA		MDC	
	HS	BS	HS	BS
U_1	1.032	-1.029	0.970	-0.972
U_2	1.048	1.029	0.985	0.971
$O_{\text{oxo}1}$	-0.035	0.032	-0.015	0.020
$O_{\text{oxo}2}$	-0.037	-0.032	-0.017	-0.020
O_1	-0.043	0.043	-0.024	0.023
O_2	-0.045	-0.043	-0.024	-0.023

Il est intéressant de noter que les densités de spin dans le complexe $[UO_2(\text{dbm})_2K(18C6)]_2$ montrent que les ligands de pontages oxo contribuent de manière significative au mécanisme de couplage d'échange. Pour l'état HS, le spin des deux ligands oxo est symétriquement polarisé par les deux porteurs de spin U^V .

Au contraire, pour l'état BS, les ligands de pontage oxo sont différemment polarisés avec une alternance de signe des densités de spins positives et négatives. Cela est susceptible de mettre en évidence le rôle de la polarisation de spin crucial des ligands de pontages oxo favorisant le couplage antiferromagnétique.

Pour le complexe $[UO_2(L)]_3$, les surfaces de densités de spin et les valeurs de populations de spin sont donnés sur la figure 7 et le tableau 5.

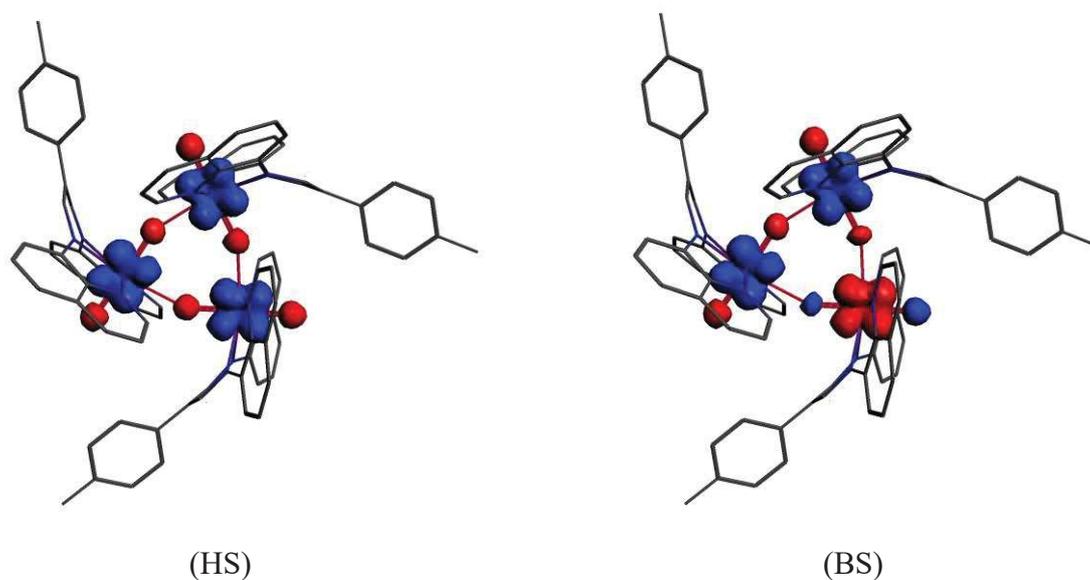


Figure 7 : Les surfaces de densités de spin en ZORA/B3LYP pour les états HS (quartet) et BS (doublet) du complexe $[\text{UO}_2(\text{L})]_3$ (la couleur bleu: densité de spin positive, la couleur rouge: densité de spin négative). Les surfaces isolobales correspondent à la valeur $0.0025 \text{ e.bohr}^{-3}$.

Tableau 5 : Les populations de spin NPA et MDC ZORA / B3LYP pour les états HS et BS de l'espèce $[\text{UO}_2(\text{L})]_3$. Dans le tableau 4, les atomes sont numérotés comme indiqué sur la figure 3.

Atoms	NPA		MDC	
	HS	BS	HS	BS
U ₁	1.065	-1.067	1.006	-1.011
U ₂	1.065	1.068	1.007	1.009
U ₃	1.065	1.065	1.006	1.008
O _{oxo1}	-0.033	0.025	-0.012	0.015
O _{oxo2}	-0.033	-0.033	-0.012	-0.012
O _{oxo3}	-0.033	-0.026	-0.011	-0.015
O ₁	-0.047	0.047	-0.024	0.023
O ₂	-0.047	-0.046	-0.024	-0.023
O ₃	-0.047	-0.047	-0.024	-0.024

IV.4. Analyse de la structure électronique

IV.4.1. Analyse des ordres de liaisons

Les analyses de Population Naturelle (NPA) [15a], des ordres de liaisons de Mayer [14a] et Nalewajski-Mrozek (NM) [14bc], ont été effectués pour mieux sonder la nature des liaisons au sein des complexes $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ et $[\text{UO}_2(\text{L})]_3$. Les liaisons dans les deux cœurs $\text{U}^{\text{V}}_2\text{O}_4$ et $\text{U}^{\text{V}}_3\text{O}_6$ présentent en effet, un caractère double et simple alterné. Les ordres de liaisons calculés de Mayer et NM pour les liaisons $\text{U}^{\text{V}}_2\text{O}_4$ et $\text{U}^{\text{V}}_3\text{O}_6$ sont rapportés dans le tableau 6.

Tableau 6 : Les indices de liaisons de NM et Mayer en méthode ZORA/B3LYP/TZP des complexes $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ ($5f^1-5f^1$) et $[\text{UO}_2(\text{L})]_3$ ($5f^1-5f^1-5f^1$), dans leurs états triplet (T) et quartet (Q), respectivement.

	d(Å)	Mayer	NM
$\text{U}^{\text{V}}_2\text{O}_2$ (T)			
$\text{U}_1 - \text{O}_{\text{oxo}1}$	1.928	1.467	2.386
$\text{U}_2 - \text{O}_{\text{oxo}2}$	1.929	1.458	2.386
$\text{U}_1 - \text{O}_{\text{oxo}2}$	2.462	0.360	0.943
$\text{U}_2 - \text{O}_{\text{oxo}1}$	2.463	0.353	0.923
$\text{U}_1 - \text{O}_1$	1.857	1.800	2.792
$\text{U}_2 - \text{O}_2$	1.857	1.799	2.800
$\text{U}_1^{\text{V}} \dots \text{U}_2^{\text{V}}$	3.552	0.065	-0.822
$\text{U}^{\text{V}}_3\text{O}_6$ (Q)			
$\text{U}_1 - \text{O}_{\text{oxo}1}$	1.920	1.398	2.340
$\text{U}_2 - \text{O}_{\text{oxo}2}$	1.920	1.401	2.353
$\text{U}_3 - \text{O}_{\text{oxo}3}$	1.919	1.401	2.348
$\text{U}_1 - \text{O}_{\text{oxo}3}$	2.414	0.373	0.980
$\text{U}_2 - \text{O}_{\text{oxo}1}$	2.409	0.376	0.996
$\text{U}_3 - \text{O}_{\text{oxo}2}$	2.411	0.373	0.981
$\text{U}_1 - \text{O}_1$	1.820	1.935	2.893
$\text{U}_2 - \text{O}_2$	1.821	1.923	2.894
$\text{U}_3 - \text{O}_3$	1.820	1.934	2.895
$\text{U}_1^{\text{V}} \dots \text{U}_2^{\text{V}}$	4.230	0.049	-0.745
$\text{U}_2^{\text{V}} \dots \text{U}_3^{\text{V}}$	4.229	0.048	-0.754
$\text{U}_3^{\text{V}} \dots \text{U}_1^{\text{V}}$	4.231	0.048	-0.731

Pour le complexe $[\text{UO}_2(\text{L})]_3$, on observe un fort couplage antiferromagnétique entre les ions d'uranium comparable à celui calculé dans le complexe dimère $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(\text{18C6})]_2$ d'uranium(V) en accord avec les données expérimentales. Il est à noter cependant que la force du couplage dans ce complexe trimère ne peut pas être clairement corrélée aux distances U-U. Un autre paramètre est susceptible de jouer un rôle dans le renforcement du couplage dans le complexe $[\text{UO}_2(\text{L})]_3$ est l'angle U-O-U coudé (moyenne 155° en DFT vs $156.1(3)^\circ$ RX) qui pourrait avoir une forte influence sur le couplage, en particulier dans le cas du super-échange. Cependant, comme indiqué par les ordres de liaison de NM, qui comprend le caractère ionique, cet ordre de liaison est négatif égal à -0.822 dans le cœur losange $\text{U}^{\text{V}}_2\text{O}_2$ et -0.746 en moyenne, dans le cœur triangulaire $\text{U}^{\text{V}}_3\text{O}_6$, comparativement aux valeurs de Mayer qui sont calculées positives mais faibles.

Ces résultats signifient que l'ensemble des interactions $\text{U}\cdots\text{U}$ sont défavorables dans les systèmes d'actinides par rapport à leurs analogues du bloc d. Ceci est dû aux contributions ioniques déstabilisantes, conséquence de la combinaison de Pauli et des effets électrostatiques. Cela confirme la tendance des ions uranium à se lier aux ligands plutôt que de former une liaison directe U-U.

Pour obtenir une image plus claire sur la structure électronique et la nature des liaisons dans les cœurs dimère et trimère $\text{U}^{\text{V}}_2\text{O}_2$ et $\text{U}^{\text{V}}_3\text{O}_6$, Les analyses NPA [15a] (Natural Population Analysis) et QTAIM [15b] (Quantum Theory of Atoms in Molecules) ont été considérés. Ces approches (NPA et QTAIM) se sont révélées être plus fiables que celle de Mulliken (MPA) [15c].

Parmi les descripteurs QTAIM, les points critiques de liaisons BCP « Bond Critical Points » (la densité électronique ρ_c et l'énergie électronique H_c) ont également été calculés en utilisant le programme ADF [15gh].

Ces approches ont été utilisées en particulier, pour les complexes d'éléments f pour explorer la covalence en bon accord avec les tendances expérimentales [15d-f].

Les résultats des calculs NPA et QTAIM présentés dans le tableau 7 sont calculés au niveau ZORA/B3LYP/TZP pour les complexes $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(\text{18C6})]_2$ et $[\text{UO}_2(\text{L})]_3$.

Tableau 7 : Les résultats de l'analyse NPA des charges nettes atomiques et l'analyse QTAIM de la densité électronique ρ_c (e/Bohr³) et de l'énergie électronique H_c (au) en ZORA/B3LYP pour la coordination U–O.

Structures	[UO ₂ (dbm) ₂ K(18C6)] ₂	[UO ₂ (L)] ₃
	(T) 5f ¹ -5f ¹	(Q) 5f ¹ -5f ¹ -5f ¹
U ₁	1.588	1.705
U ₂	1.581	1.708
U ₃	-	1.702
NPA	O _{oxo1}	-0.747
	O _{oxo2}	-0.748
	O _{oxo3}	-
	O ₁	-0.779
	O ₂	-0.780
	O ₃	-
	ρ_c (e/Bohr ³)	0.057
	0.056	0.060
		0.060
H_c (au)		-0.051
		-0.050
		-0.056
		-0.056

Comme attendu, les résultats de l'analyse NPA pour les deux systèmes [UO₂(dbm)₂K(18C6)]₂ et [UO₂(L)]₃ de l'uranium (V) ont montré des charges métalliques nettement plus faibles que la valeur formelle (+5), ce qui indique une forte donation σ et/ou π des ligands oxo pontants et des autres ligands envers les ions uranium(V).

Il est intéressant de noter que, comme suggéré par l'analyse des ordres de liaisons (tableau 4), la coordination U-O est forte dans les deux cœurs, en soulignant qu'on a une forte donation entre les groupes oxo et les centres métalliques U^V et des liaisons covalentes U-O, qui sont également mises en évidence par l'approche QTAIM.

En effet, comme indiqué par les représentations des points critiques de liaisons (Figure 8), la densité électronique calculée (ρ_c) pour la coordination U-O est plus élevée dans U₃^VO₆ que pour U₂^VO₄ (0.065 vs 0.056) et les énergies électroniques (H_c) sont négatives (-0.056 vs -

0.050). Ainsi, la contribution covalente semble être plus importante dans $U_3^V O_6$ que dans $U_2^V O_4$. En outre, l'analyse QTAIM indique l'absence de liaison directe entre les ions d'uranium pour les deux systèmes.

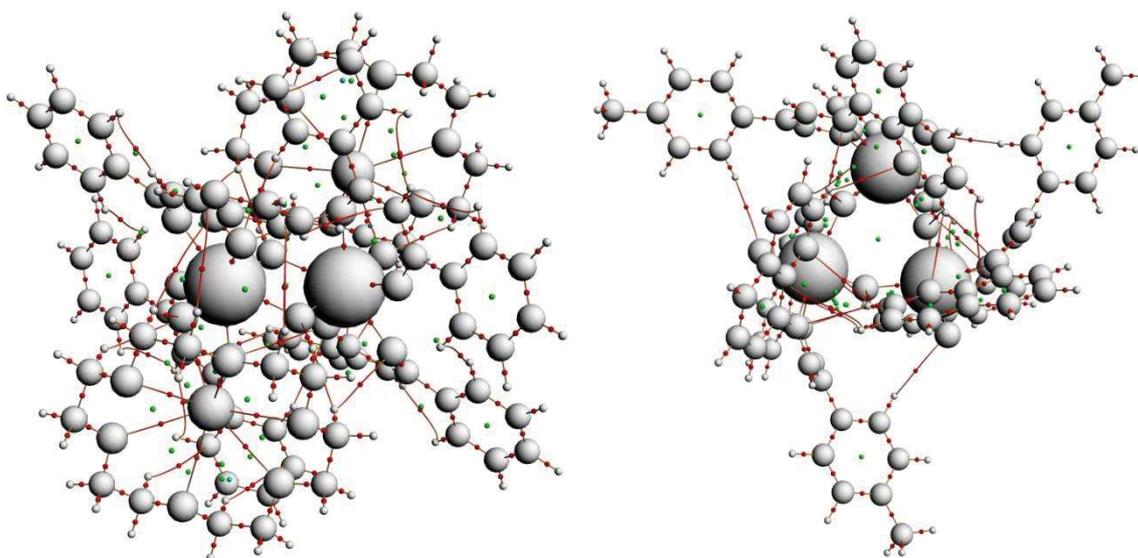


Figure 8 : Représentation des BCP (points critiques de liaisons) à gauche pour $[UO_2(dbm)_2K(18C6)]_2$ et à droite pour $[UO_2(L)]_3$. Les couleurs vertes et rouges sont les points critiques des anneaux et des liaisons respectivement. Les lignes rouges sont les chemins de liaisons.

Les conclusions obtenues à partir de l'analyse des données structurales ont été corroborées par les ordres de liaisons, NPA, et l'analyse QTAIM, soutenant ainsi le fait que la communication électronique métal-métal dans les deux systèmes dimère et trimère d'uranium(V), provient clairement des groupes oxo lié de façon covalente dans les cœurs losange et triangle. Ceci sera discuté plus en détails par l'analyse des orbitales moléculaires des deux molécules.

IV.4.2. Analyse des orbitales moléculaires

Les diagrammes des OM frontières des états HS et BS des complexes $[UO_2(dbm)_2K(18C6)]_2$ et $[UO_2(L)]_3$ sont représentés sur les figures (9, 10, 11 et 12). Dans ces diagrammes, $\%(6d/5f/U^V/Ligand)$ représente la contribution des orbitales 6d et 5f, les atomes d'uranium, ainsi que les ligands dans les OMs frontières respectivement. Les plus hautes OMs occupées pour ces deux complexes dans leurs états HS, triplet et quartet respectivement (figure 9 et 11), sont occupées par un seul électron α ; les deux SOMOs 506A et 505A pour le complexe $[UO_2(dbm)_2K(18C6)]_2$ et les trois SOMOs 489A, 488A et 487A pour $[UO_2(L)]_3$

présentant principalement le caractère des orbitales $5f_{xyz}$ métalliques >90% et pratiquement sans la contribution des ligands de pontages oxo de l'uranyle.

De même, dans les deux diagrammes des états BS des deux complexes, deux paires différentes des niveaux moléculaires peuvent être distinguées. Ces SOMOs métalliques combinant les parties de spin α et β de la même SOMO 505A pour le complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$, et les deux SOMOs 488A et 487A de spin α et la SOMO 487A de spin β pour le complexe $[\text{UO}_2(\text{L})]_3$, sont significativement stabilisées et localisées sur les centres de spin U^{V} et aussi de caractère 5f majoritaire >90%. En outre, ces SOMOs présentent une faible contribution des ligands oxo de l'uranyle comme en témoignent leurs pourcentages dans les OMs. Cette image correspond bien à la distribution des densités de spin, représentée dans les figures 6 et 7.

Il est intéressant de noter que les LUMOs de ces complexes, que ce soit dans l'état HS ou BS, ne sont pas des orbitales 5f de l'uranium (contraire au complexe bis- μ -oxo de l'uranium(V) présenté dans le chapitre précédent), de telle sorte que la réduction directe de ces complexes ne devrait pas conduire à des espèces binucléaire de l'uranium(IV). Ceci est en accord avec les difficultés observées pour réduire ces composés de l'uranyle(V) à des espèces de l'uranium (IV).

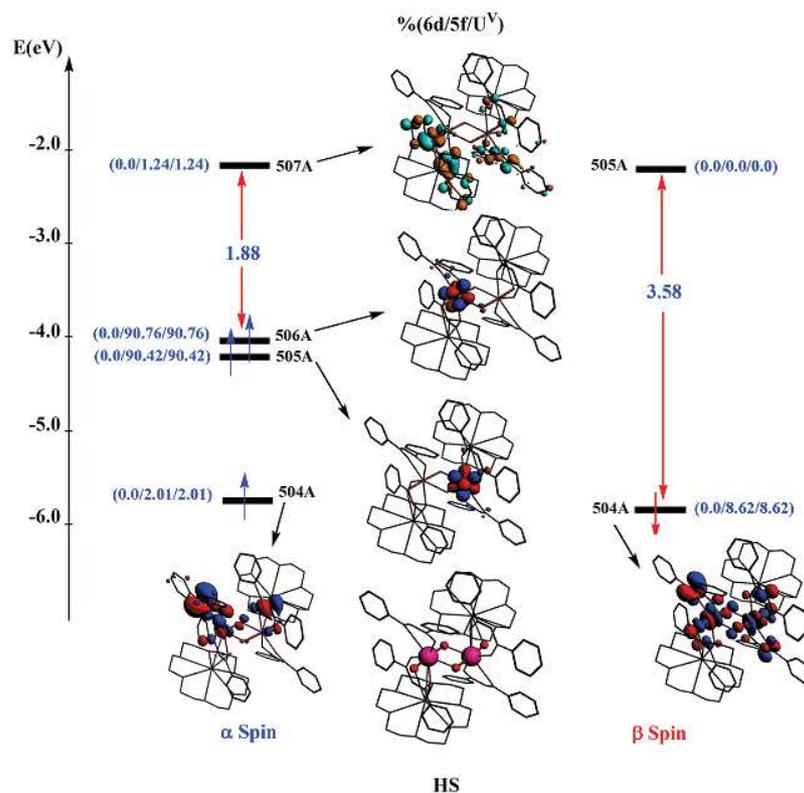


Figure 9 : Le diagramme des OMs Frontières du complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ en B3LYP dans son état HS (triplet).

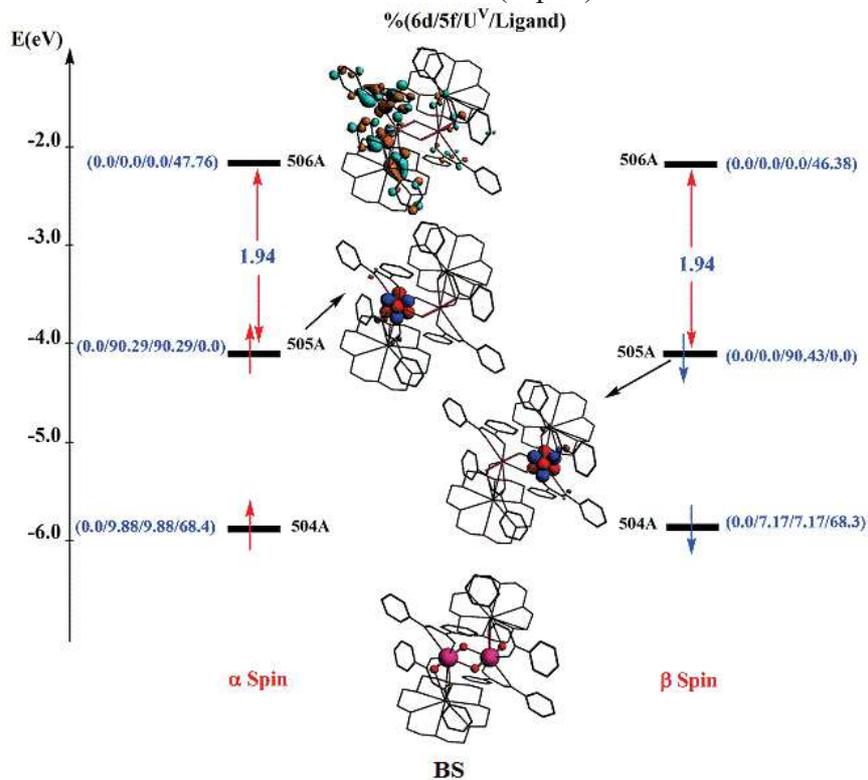


Figure 10 : Le diagramme des OMs Frontières du complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ en B3LYP dans son état BS.

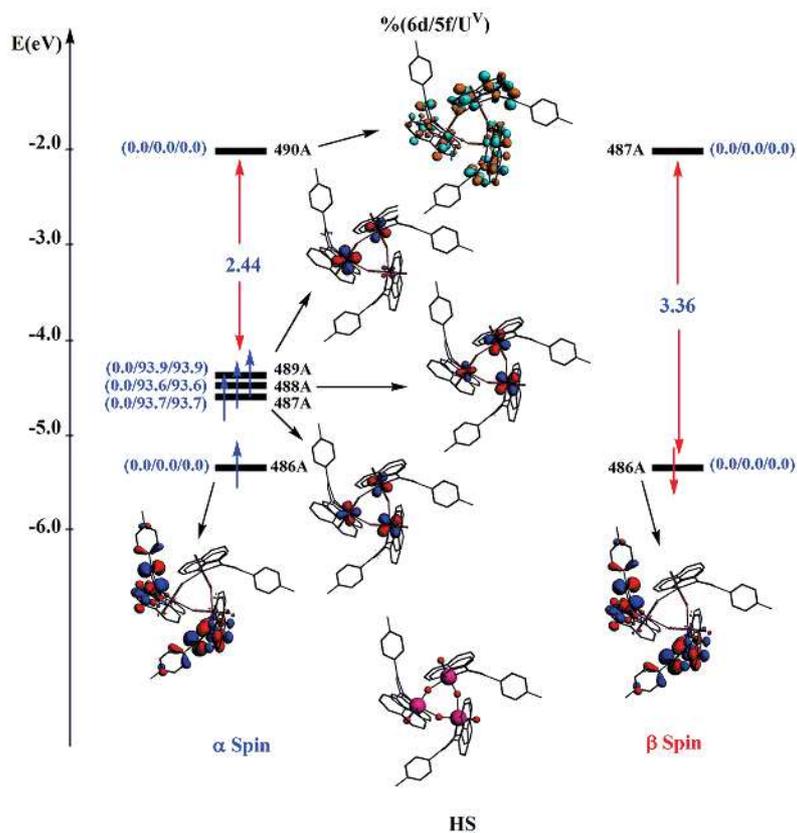


Figure 11 : Le diagramme des OMs Frontières du complexe $[UO_2(L)]_3$ en B3LYP dans son état HS (quartet).

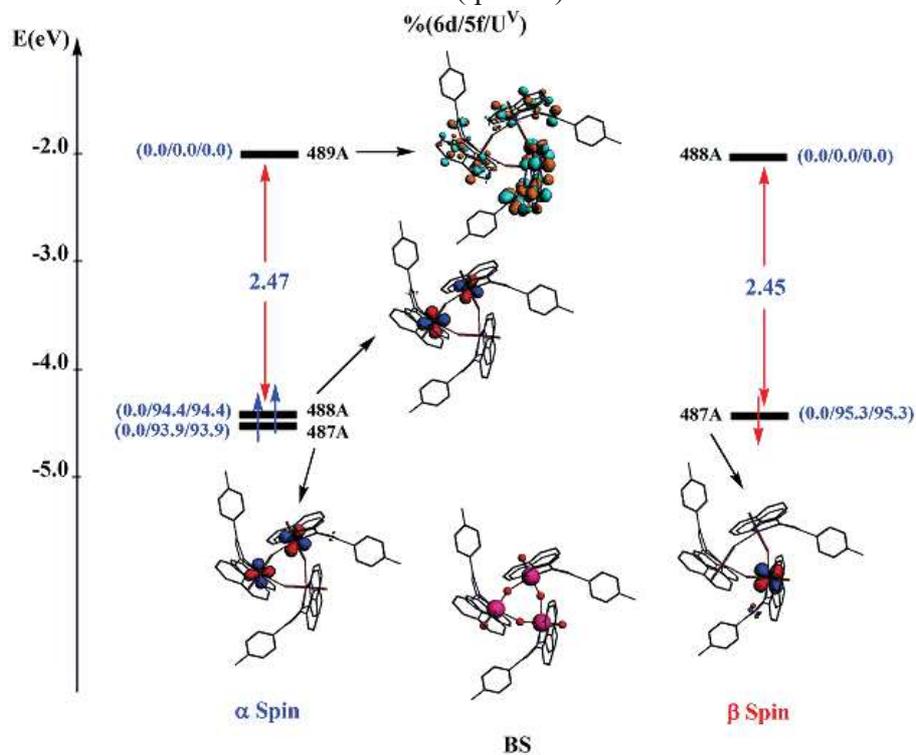


Figure 12 : Le diagramme des OMs Frontières du complexe $[UO_2(L)]_3$ en B3LYP dans son état BS (doublet).

V. Conclusions

Dans ce chapitre, le calcul de l'interaction de couplage d'échange magnétique des complexes bi-nucléaires $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ et tri-nucléaires $[\text{UO}_2(\text{L})]_3$ avec des formes de cœurs losange et triangulaire respectivement, présentant les configurations électroniques $5f^1-5f^1$ et $5f^1-5f^1-5f^1$, ont été étudiées théoriquement en utilisant des calculs DFT/ZORA relativistes combinés avec l'approche de la symétrie brisée BS pour l'étude de leurs propriétés magnétiques.

Les calculs ZORA/B3LYP de ces deux complexes prédisent un couplage d'échange très antiferromagnétique avec une constante d'échange magnétique $J = -347.64 \text{ cm}^{-1}$ pour le complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ et antiferromagnétique avec une constante $J = -8.06 \text{ cm}^{-1}$ pour $[\text{UO}_2(\text{L})]_3$, en accord avec les résultats expérimentaux.

Le couplage antiferromagnétique dans ces deux complexes se produit en raison du super-échange à travers les atomes des ligands pontant-oxo de l'uranyle dans les deux formes de cœurs losange et triangulaire. Les ordres de liaisons dans les deux cœurs ont été analysés en utilisant deux approches, à savoir l'analyse NPA et l'analyse topologique QTAIM.

Les données de l'analyse structurale et électronique ont été confirmées par les ordres de liaisons, les analyses NPA, QTAIM et OMs soutenant la communication électronique métal-métal dans des systèmes tels que les diuranium (V), proviennent clairement des ligands pontant-oxo liés de manière covalente dans le cœur losange $\text{U}^{\text{V}}_2\text{O}_2$ et triangulaire $\text{U}^{\text{V}}_3\text{O}_6$.

En effet, du point de vue des OMs, l'interaction antiferromagnétique dans $\text{U}^{\text{V}}_2\text{O}_2$ et $\text{U}^{\text{V}}_3\text{O}_6$ est favorisée par le recouvrement effectif π entre les orbitales 5f des centres magnétiques de l'uranium(V) et les orbitales 2p des ligands pontant-oxo.

Enfin, la méthode ZORA/B3LYP relativiste se révèle être une bonne approche pour prédire les propriétés magnétiques en accord avec les résultats expérimentaux. Elle permet également d'obtenir des informations précieuses sur la configuration électronique de l'état fondamental des complexes d'actinides.

VI. Références

- [1] (a) Rinehart, J. D.; Harris, T. D.; Kozimor, S. A.; Bartlett, B. M.; Long, J. R. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 3382-3395. (b) Dante, G.; Roberta, S. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 268-297.
- [2] (a) May, I.; Copping, R.; Cornet, S. M.; Talbot-Eeckeleers, C. E.; Gaunt, A. J.; John, G. H.; Redmond, M. R.; Sharrad, C. A.; Sutton, A. D.; Collison, D.; Fox, O. D.; Jones, C. J.; Sarsfield, M. J.; Taylor, R. J. *J. Alloys Compd.* **2007**, *444*, 383–386. (b) Edelstein, N. M.; Lander, G. H. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*; Springer: Dordrecht, 2006. (c) Sullivan, J. C.; Zielen, A. J.; Hindman, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3373–3378. (d) Kubatko, K.-A.; Burns, P. C. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10277–10281. (e) Sarsfield, M. J.; Helliwell, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1036–1037. (f) Sullens, T. A.; Jensen, R. A.; Shvareva, T. Y.; Albrecht-Schmitt, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2676–2677. (g) Krot, N. N.; Grigoriev, M. S. *Russ. Chem. Rev.* **2004**, *73*, 89–100. (h) Forbes, T. Z.; Burns, P. C.; Soderholm, L.; Skanthakumar, S. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1643–1649. (i) Almond, P. M.; Skanthakumar, S.; Soderholm, L.; Burns, P. C. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 280–285. (j) Forbes, T. Z.; Burns, P. C.; Skanthakumar, S.; Soderholm, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2760–2761. (k) Ekstrom, A. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2237–2241. (l) Newton, T. W.; Baker, F. B. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1166–1170.
- [3] (a) O. P. Lam, F. W. Heinemann, K. Meyer, *Chemical Science* **2011**, *2*, 1538. (b) P. L. Arnold, G. M. Jones, S. O. Odoh, G. Schreckenbach, N. Magnani, J. B. Love, *Nature Chemistry* **2012**, *4*, 221. (c) R. K. Rosen, R. A. Andersen, N. M. Edelstein, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 4588. (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, *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, *48*, 3795. (e) G. Nocton, P. Horeglad, J. Pecaut, M. Mazzanti, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 16633. (f) P. L. Arnold, E. Hollis, F. J. White, N. Magnani, R. Caciuffo, J. B. Love, *Angewandte Chemie-International Edition* **2011**, *50*, 887. (g) A-C. Schmidt, F. W. Heinemann, W. W. Lukens, Jr, K Meyer, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 11980–11993.
- [4] (a) N. J. Stoyer, D. C. Hoffman, R. J. Silva, *Radiochimica Acta* **2000**, *88*, 279. (b) Arnold, P. L.; Patel, D.; Blake, A. J.; Wilson, C.; Love, J. B. *Journal of the American*

- Chemical Society* **2006**, *128*, 9610-9611. (c) Krot, N. N.; Grigoriev, M. S. *Russian Chemical Reviews* **2004**, *73*, 89-100. (d) McKee, M. L.; Swart, M. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 6975-6982. (e) Wilkerson, M. P.; Burns, C. J.; Dewey, H. J.; Martin, J. M.; Morris, D. E.; Paine, R. T.; Scott, B. L. *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 5277-5285. (f) Sarsfield, M. J.; Helliwell, M. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 1036-1037. (g) Burdet, F.; Pecaut, J.; Mazzanti, M. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 16512-16513.
- [5] Forbes, T. Z.; Burns, P. C.; Skanthakumar, S.; Soderholm, L. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 2760-2761.
- [6] Natrajan, L.; Burdet, F.; Pecaut, J.; Mazzanti, M. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 7152-7153.
- [7] (a) J. M. Fritsch, K. A. Thoreson, K. McNeill, *Dalton Transactions* **2006**, 4814. (b) J. C. Taylor, A. Ekstrom, C. H. Randall, *Inorganic Chemistry* **1978**, *17*, 3285. (c) N. N. Krot, M. S. Grigoriev, *Russian Chemical Reviews* **2004**, *73*, 89. (d) P. L. Arnold, E. Hollis, F. J. White, N. Magnani, R. Caciuffo, J. B. Love, *Angewandte Chemie-International Edition* **2011**, *50*, 887.
- [8] (a) Nocton, G.; Horeglad P.; Pécaut J.; Mazzanti, M. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 16633–16645. (b) Chatelain, L. ; Mougel, V. ; Pécaut J.; Mazzanti, M. ; *Chem. Sci.*, 2012, *3*, 1075–1079.
- [9] (a) Caballol, R.; Castell, O.; Illas, F.; Moreira, I.P.; Malrieu, J.P., *J. Phys. Chem. A* 1997, *101*, 7860-7866 (b) Figgis, B.N.; Hitchman, M.A., *Ligand Field Theory and its Applications*, 2000, Wiley.
- [10] (a) Onishi, T.; Yamaki, D.; Yamaguchi, K.; Takano, Y., *J. Chem. Phys.* 2003, *118*, 9747-9761 (b) Shoji, M.; Koizumi, K.; Kitagawa, Y.; Kawakami, T.; Yamanaka, S.; Okumura, M.; Yamaguchi, K., *Chem. Phys. Lett.* 2006, *432*, 343-347.
- [11] (a) Samir Meskaldji , Abdelmalik Belkhiri , Lotfi Belkhiri , Abdou Boucekkine b, Michel Ephritikhine *C. R. Chimie* **15** (2012) 184–191. (b) Meskaldji, S.; Zaiter, A.; Belkhiri, L.; A., Boucekkine, *Theor. Chem. Acc.* 2012, *131*, 1151.
- [12] (a) Noh, E.A.A.; Zhang, J., *J. Mol. Struct., THEOCHEM* 2009, *896*, 54-62; (b) Bencini, A., *Inorg. Chim. Acta* 2008, *361*, 3820-3831; (b) Onofrio, N.; Mouesca, J.-M., *Inorg. Chem.*, 2012, *50*, 5577-5586; (c) Barone, V.; Bencini, A.; Gatteschi, D.; Totti, F., *Chem. Eur. J.*, 2002, *8*, 5019-5027 (d) Onishi, T.; Yamaki, D.; Yamaguchi, K.; Takano, Y., *J. Chem. Phys.* 2003, *118*, 9747-9761 (e) Shoji, M.; Koizumi, K.;

- Kitagawa, Y.; Kawakami, T.; Yamanaka, S.; Okumura, M.; Yamaguchi, K., *Chem. Phys. Lett.* 2006, 432, 343-347.
- [13] Kahn, O. *Molecular Magnetism*, VCH, 1993, New York.
- [14] (a) Mayer, I. *Chem. Phys. Lett.* 1983, 7, 270. (b) Nalewajski, R. F.; Mrozek, J. *Int. J. Quant. Chem.* 1994, 51, 187. (c) Nalewajski, R. F.; Mrozek J.; Michalak, A. *Int. J. Quant. Chem.* 1997, 61, 589.
- [15] (a) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* 1988, 88, 899. (b) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; OUP: Oxford, 1990. (c) Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* 1955, 23, 1833. (d) Mountain, A. R. E.; Kaltsoyannis, N. *Dalton Trans.* 2013, 42, 13477. (e) Jones, M. B.; Gaunt, A. J.; Gordon, J. C.; Kaltsoyannis, N.; Neu, M. P.; Scott, B. L. *Chem. Sci.* 2013, 4, 1189. (f) Schnaars, D. D.; Gaunt, A. J.; Hayton, T. W.; Jones, M. B.; Kirker, I.; Kaltsoyannis, N.; May, I.; Reilly, S. D.; Scott, B. L.; Wu, G. *Inorg. Chem.* 2012, 51, 8557. (g) Rodríguez, J. I.; Köster, A. M.; Ayers, P. W.; Santos-Valle, A.; Vela, A.; Merino, G. J. *Comput. Chem.* 2009, 30, 1082. (h) Rodríguez, J. I.; Bader, R. F. W.; Ayers, P. W.; Michel, C.; Götz, A. W.; Bo, C. *Chem. Phys. Lett.* 2009, 472, 149.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans le contexte de l'étude en Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) Relativiste de complexes organométalliques d'éléments actinides en l'occurrence de l'uranium, nous avons entrepris d'analyser la structure moléculaire, électronique, le rôle des orbitales 5f du métal et les propriétés physico-chimiques d'une série de composés, qui n'ont fait l'objet à ce jour, d'aucune étude quantique systématique.

Dans ce contexte, l'étude théorique du magnétisme moléculaire des complexes polynucléaire de l'uranium, est l'un des tout nouveaux domaines d'investigation durant cette dernière décennie. Ce travail de thèse est donc une contribution théorique à l'étude DFT des propriétés magnéto-structurales de complexes d'uranium(V) et (IV). L'objectif était de mieux comprendre les facteurs électroniques et/ou structurales ayant un effet sur les différents couplages ferro et antiferromagnétiques possibles entre les sites métalliques porteurs de spins, au moyen de calculs relativistes ZORA/B3LYP combinés avec l'approche de la symétrie brisée (Broken Symmetry, BS).

Nous avons, dans un premier temps, déterminé les structures des complexes étudiés, dans une configuration électronique Haut Spin (HS) au moyen d'optimisations de géométries. Cette étape est toujours nécessaire même lorsqu'on dispose des structures RX des composés, car il est ensuite possible de procéder à des modifications structurales (substituants, changement de conformations,...) dont on veut étudier l'effet sur les propriétés des modèles considérés. De plus, le calcul DFT conduit généralement à des géométries très proches des données expérimentales. Dans une deuxième étape, nous avons procédé à l'évaluation des constantes d'échange magnétique $J(\text{cm}^{-1})$ au niveau ZORA/B3LYP scalaire ; pour cela il a été nécessaire de calculer l'énergie de la structure BS en plus de celle de la structure HS. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données magnétiques (caractère ferromagnétique ou antiferromagnétique) des complexes étudiés.

Il s'agissait de l'étude de complexes bi-nucléaires et tri-nucléaires de l'uranium(V) et (IV), pour lesquels les structures RX et les données magnétiques sont disponibles ; de forme dimère $[\{((^{\text{nP,Me}}\text{ArO})_3\text{tacn})\text{U}^{\text{V}}\}_2(\mu\text{-O})_2]$ et $\text{K}_2[\{((^{\text{nP,Me}}\text{ArO})_3\text{tacn})\text{U}^{\text{IV}}\}_2(\mu\text{-O})_2]$ présentant les configurations $\text{U}^{\text{V/IV}}\cdots(\mu\text{-O})_2\cdots\text{U}^{\text{V/IV}}$ et $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(\text{18C6})]_2$, et de forme trimère $[\text{UO}_2(\text{L})]_3$ d'uranyle(V) essentiellement et dont les configurations sont $\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2^+\cdots\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ et $\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2^+\cdots\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2^+\cdots\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2^+$, respectivement.

La technique ZORA/B3LYP/BS utilisée, en dépit de ses limites, a pu prédire le comportement ferromagnétique et antiferromagnétique de tels composés en très bon accord avec les données bibliographiques.

En effet, les calculs ZORA/B3LYP/BS prédisent pour le système pentavalent $U^V(\mu-O)_2U^V$, une seule constante de couplage, à savoir $J = -18 \text{ cm}^{-1}$, alors qu'expérimentalement deux constantes peuvent être dérivées par des mesures de la susceptibilité magnétique, à savoir $J(\parallel) = -66 \text{ cm}^{-1}$ et $J(\perp) = -10 \text{ cm}^{-1}$, déterminées selon un champs magnétique B appliqué parallèlement ou perpendiculairement à l'axe du cristal, respectivement.

Dans le cas des deux complexes d'uranyle(V) : $U^VO_2^{+...}U^VO_2^{+}$ et $U^VO_2^{+...}U^VO_2^{+...}U^VO_2^{+}$, la même méthode prédise un couplage d'échange antiferromagnétique important avec une constante d'échange magnétique J de l'ordre de -348 cm^{-1} pour le complexe $[UO_2(dbm)_2K(18C6)]_2$ et antiferromagnétique avec une constante $J = -8 \text{ cm}^{-1}$ pour $[UO_2(L)]_3$, en accord avec les données des mesures magnétiques.

Le couplage d'échange magnétique dans ces différents composés, a été rationalisé en considérant les distributions de densité de spin et l'analyse des OM « magnétiques ». Le couplage d'échange antiferromagnétique omniprésent observé dans le complexe dioxo $U^V(\mu-O)_2U^V$ comparé à ses analogues $U^VO_2^{+...}U^VO_2^{+}$ et $U^VO_2^{+...}U^VO_2^{+...}U^VO_2^{+}$, présentant des interactions cation-cation de l'uranyle(V), est principalement dû au super-échange survenant dans les états BS, entre les orbitales magnétiques f_{xyz} des centres métalliques $5f^1-5f^1$ et $5f^1-5f^1-5f^1$ et les orbitales π du pont dioxo $(\mu-O)_2$ et trioxo $(\mu-O)_3$, respectivement.

Les interactions liantes dans les différents cœurs, $U_2(\mu-O)_2$ et $U_3(\mu-O)_3$ de formes diamant, losange ou T, ont été analysées par deux approches, à savoir, l'analyse NPA (Natural Population Analysis) et l'analyse topologique QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules). L'analyse des données structurales, électroniques, orbitalaires et celle des ordres de liaisons soutiennent l'existence d'une communication électronique métal-métal dans les systèmes polynucléaires de l'uranium (V) étudiés, dont une partie provient essentiellement des ligands de pontage-oxo liés aux centres métalliques de manière covalente dans les cœurs.

En effet, l'analyse des OM a pu montrer que l'interaction antiferromagnétique dans les cœurs dioxo $(\mu-O)_2$ et trioxo $(\mu-O)_3$, est favorisée par le recouvrement effectif π entre les orbitales $5f$ des centres magnétiques de l'uranium(V) et les $2p$ de l'oxygène du pont.

Enfin, la synthèse de composés d'uranium magnétiques est en plein renouveau depuis le début de ce 21ème siècle, des laboratoires spécialisés continuent à synthétiser et caractériser des structures RX dotées de propriétés magnétiques certaines, ouvrant des perspectives pour l'élaboration d'aimants moléculaires (SMM).

Les méthodes théoriques basées sur la DFT, telles celles utilisées dans ce travail à savoir, les calculs au niveau ZORA/B3LYP/BS, sont de plus en plus utilisées du fait de leur simplicité à mettre en œuvre et de leur coût réduit en temps de calcul relativement aux calculs post-Hartree-Fock, notamment. C'est dans ce contexte que nous comptons poursuivre nos travaux consacrés à l'étude et la modélisation théorique des propriétés magnétiques de composés d'éléments actinides, pour lesquels les possibilités d'applications technologiques sont diverses et variées (luminescence, magnétisme,...).

ANNEXE

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau 1 : Logiciels de chimie quantique usuels **20**

CHAPITRE III

Tableau 1 : Les Paramètres Structural Optimisés des complexes $[U^V(\mu-O)_2U^V]$ et $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$, distances (Å) et les angles (°) au niveau ZORA/BP86/TZP et les valeurs RX. **50**

Tableau 2 : Les TBE (eV) sont calculées en ZORA/B3LYP/TZP, les différences d'énergie ΔE (eV/cm⁻¹), les valeurs de $\langle S^2 \rangle$, la constante de couplage d'échange J (cm⁻¹) pour les complexes optimisés $U^V(\mu-O)_2U^V$ et $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$. **51**

Tableau 3 : Les populations de spin NPA et MDC ZORA / B3LYP pour les états HS et BS de l'espèce $U^V(\mu-O)_2U^V$. Les atomes sont numérotés comme indiqué sur la figure 4. **54**

Tableau 4 : Les populations de spin NPA et MDC ZORA / B3LYP pour les états HS et BS de l'espèce $U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}$. Dans le tableau 4, les atomes sont numérotés comme indiqué sur la figure 3. **55**

Tableau 5 : Les indices de liaisons de NM et Mayer en méthode ZORA/B3LYP/TZP des complexes $U^V(\mu-O)_2U^V$ ($5f^1-5f^1$) et $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ ($5f^2-5f^2$), dans leur états triplet (T) et quintet (Q), respectivement. **57**

Tableau 6 : Les résultats de l'analyse NPA des charges nettes atomiques et l'analyse QTAIM de la densité électronique ρ_c (e/Bohr³) et de l'énergie électronique H_c (au) en ZORA/B3LYP pour la coordination U-O. **58**

CHAPITRE IV

Tableau 1 : Les Paramètres Structuraux Optimisés du complexe $[UO_2(dbm)_2K(18C6)]_2$, les distances (Å) et les angles (°) au niveau ZORA/BP86/TZP et les valeurs RX. **78**

Tableau 2 : Les Paramètres Structuraux Optimisés du complexe $[UO_2(L)]_3$, les distances (Å) et les angles (°) au niveau ZORA/BP86/TZP et les valeurs RX. **78**

- Tableau 3 :** Les TBE (eV) sont calculées en ZORA/B3LYP/TZP, les différences d'énergie ΔE (eV/cm⁻¹), les valeurs de $\langle S^2 \rangle$, la constante de couplage d'échange J (cm⁻¹) pour les complexes optimisés [UO₂(dbm)₂K(18C6)]₂ et [UO₂(L)]₃. **80**
- Tableau 4 :** Les populations de spins NPA et MDC en ZORA/B3LYP pour les états HS et BS du complexe [UO₂(dbm)₂K(18C6)]₂. Dans ce tableau, les atomes sont numérotés comme indiqué sur la figure 6. **82**
- Tableau 5 :** Les populations de spin NPA et MDC ZORA / B3LYP pour les états HS et BS de l'espèce [UO₂(L)]₃. Dans le tableau 4, les atomes sont numérotés comme indiqué sur la figure 3. **83**
- Tableau 6 :** Les indices de liaisons de NM et Mayer en méthode ZORA/B3LYP/TZP des complexes [UO₂(dbm)₂K(18C6)]₂ (5f¹-5f¹) et [UO₂(L)]₃ (5f¹-5f¹-5f¹), dans leurs états triplet (T) et quartet (Q), respectivement. **84**
- Tableau 7 :** Les résultats de l'analyse NPA des charges nettes atomiques et l'analyse QTAIM de la densité électronique ρ_c (e/Bohr³) et de l'énergie électronique H_c (au) en ZORA/B3LYP pour la coordination U–O. **86**

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE II

- Figure 1** : Energies de l'état singulet ($^1E_{COV}$), triplet ($^3E_{COV}$) et BS (E_{BS}) lorsque le recouvrement S^2 est faible (gauche) et lorsque le recouvrement S^2 devient proche de 1 (droite). 26
- Figure 2** : Modèle structural d'uraninite biogénique (O en noir, U en gris) [57c] (gauche) et représentation des polyèdres $[UO_2(O_2)_3]$ (jaune) et des cations potassium de la nano-sphère U-28 de Burns et al [57b] (droite). 31
- Figure 3** : Représentation de la nano-sphère U-50 des polyèdres de peroxyde d'uranyle (jaune) (a) et des connections entre les polyèdres (b). 31
- Figure 4** : La séparation des niveaux d'énergies de l'interaction spin-orbite pour le système de $5f^1$. 32
- Figure 5** : Diagramme d'orbitale moléculaire de l'uranyle (V). 33

CHAPITRE III

- Figure 1** : Les structures moléculaires RX des complexes dinucléaire U^V / U^V (à gauche) et U^{IV}/U^{IV} (à droite). Les atomes d'hydrogène et les molécules du solvant ont été omis pour plus de clarté. 44
- Figure 2** : le couplage ferromagnétique et antiferromagnétique en (a) $[U^V(\mu-O)_2U^V]$, (b) $[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$. 46
- Figure 3** : Les structures moléculaires optimisées des complexes : à gauche $[U^V(\mu-O)_2U^V]$ et à droite $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$. Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour des raisons de clarté. 48
- Figure 4** : Paramètres géométriques des cœurs, à gauche $[U^V(\mu-O)_2U^V]$ et à droite $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ (les valeurs RX sont en noir et les valeurs calculées en DFT sont en rouge). 49
- Figure 5** : Les surfaces de densités de spin en ZORA/B3LYP pour les états HS (triplet) et BS du complexe $U^V(\mu-O)_2U^V$ (la couleur bleu: densité de spin positive et la couleur rouge: densité de spin négative). Les surfaces isolobales correspondent à la valeur $0.0025 \text{ e.bohr}^{-3}$. 53

- Figure 6** : Les surfaces de densités de spin en ZORA/B3LYP pour les états HS (quintet) et BS du complexe $U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}$ (la couleur bleu: densité de spin positive et la couleur rouge: densité de spin négative). Les surfaces isolobales correspondent à la valeur $0.0025 \text{ e.bohr}^{-3}$. **55**
- Figure 7** : Le diagramme des OMs Frontières du complexe $U^V(\mu-O)_2U^V$ en B3LYP dans son état HS (triplet). **60**
- Figure 8** : Le diagramme des OMs Frontières du complexe $U^V(\mu-O)_2U^V$ en B3LYP dans son état BS. **61**
- Figure 9** : Les SOMOs- π # α -99 et α -100 en B3LYP du complexe $U^V(O-\mu)_2U^V$ dans son état HS (triplet). **63**
- Figure 10** : Le diagramme des OMs Frontières du complexe $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ en B3LYP dans son état HS. **64**
- Figure 11** : Le diagramme des OMs Frontières du complexe $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ en B3LYP dans son état BS. **65**

CHAPITRE IV

- Figure 1** : Type d'interactions cations-cations rencontrés avec les ions Actinyles (V).
M représente un autre cation métallique. **74**
- Figure 2** : Structure du dimère $[UO_2(dbm)_2K(18C6)]_2$ représentée selon l'axe du plan formé par le losange. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour des raisons de clarté. **75**
- Figure 3** : Structure du trimère $[UO_2(L)]_3$ ($L=2-(4\text{-Tolyl})-1,3\text{-bis(quinolyl)malondiiminate}$) représentée selon l'axe d'ordre trois situé au centre du triangle équilatéral. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour des raisons de clarté. **76**
- Figure 4** : Structures moléculaires optimisées des complexes $[UO_2(dbm)_2K(18C6)]_2$ et $[UO_2(L)]_3$. Les atomes d'hydrogène, de carbone, d'azote et de potassium ont été omis pour des raisons de clarté. **77**
- Figure 5** : Les paramètres géométriques des cœurs, à gauche $[U_2O_4]$ et à droite $[U_3O_6]$ (les valeurs RX sont en noir et celles calculées en rouge). **79**
- Figure 6** : Les surfaces de densités de spin en ZORA/B3LYP pour les états HS (triplet) et BS du complexe $[UO_2(dbm)_2K(18C6)]_2$ (la couleur bleu: densité de spin positive et la couleur rouge: densité de spin négative). Les surfaces isolobales correspondent à la valeur $0.0025 \text{ e.bohr}^{-3}$. **81**

- Figure 7** : Les surfaces de densités de spin en ZORA/B3LYP pour les états HS (quartet) et BS (doublet) du complexe $[\text{UO}_2(\text{L})]_3$ (la couleur bleu: densité de spin positive, la couleur rouge: densité de spin négative). Les surfaces isolobales correspondent à la valeur $0.0025 \text{ e.bohr}^{-3}$. **83**
- Figure 8** : Représentation des BCP (points critiques de liaisons) à gauche pour $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ et à droite pour $[\text{UO}_2(\text{L})]_3$. Les couleurs vertes et rouges sont les points critiques des anneaux et des liaisons respectivement. Les lignes rouges sont les chemins de liaisons. **87**
- Figure 9** : Le diagramme des OMs Frontières du complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ en B3LYP dans son état HS (triplet). **89**
- Figure 10** : Le diagramme des OMs Frontières du complexe $[\text{UO}_2(\text{dbm})_2\text{K}(18\text{C}6)]_2$ en B3LYP dans son état BS. **89**
- Figure 11** : Le diagramme des OMs Frontières du complexe $[\text{UO}_2(\text{L})]_3$ en B3LYP dans son état HS (quartet). **90**
- Figure 12** : Le diagramme des OMs Frontières du complexe $[\text{UO}_2(\text{L})]_3$ en B3LYP dans son état BS (doublet). **90**

Electronic Structure and Magnetic Properties of Dioxo-Bridged Diuranium Complexes with Diamond-Core Structural Motifs: A Relativistic DFT Study

Billel Teyar,^{†,‡,§} Lotfi Belkhir,*,[‡] Karine Costuas,[†] Abdou Boucekkine,*,[†] and Karsten Meyer^{||}

[†]Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS-Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, F-35042 Cedex Rennes, France

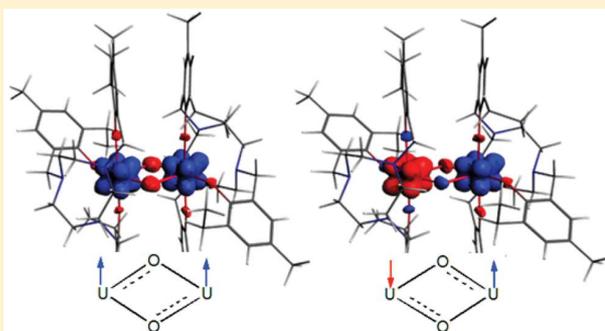
[‡]URCHEMS, Département de Chimie, Université des Frères Mentouri, 25017 Constantine, Algeria

[§]Université Ziane Achour de Djelfa, 17000 Djelfa, Algeria

^{||}Department of Chemistry & Pharmacy, Friedrich-Alexander University of Erlangen - Nürnberg (FAU), Egerlandstrasse 1, D-91058 Erlangen, Germany

Supporting Information

ABSTRACT: Electronic structures and magnetic properties of the binuclear bis(μ -oxo) U^{IV}/U^{IV} $K_2[\{((^{nP,Me}ArO)_3tacn)U^{IV}\}_2(\mu-O)_2]$ and U^V/U^V $[\{((^{nP,Me}ArO)_3tacn)U^V\}_2(\mu-O)_2]$ ($tacn$ = triazacyclononane, nP = neopentyl) complexes, exhibiting $[U(\mu-O)_2U]$ diamond-core structural motifs, have been investigated computationally using scalar relativistic Density Functional Theory (DFT) combined with the Broken Symmetry (BS) approach for their magnetic properties. Using the B3LYP hybrid functional, the BS ground state of the pentavalent $[U^V(\mu-O)_2U^V]$ $5f^1-5f^1$ complex has been found of lower energy than the high spin (HS) triplet state, thus confirming the antiferromagnetic character in agreement with experimental magnetic susceptibility measurements. The nonmagnetic character observed for the tetravalent $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ $5f^2-5f^2$ species is also predicted by our DFT calculations, which led practically to the same energy for the HS and BS states. As reported for related dioxo diuranium(V) systems, superexchange is likely to be responsible for the antiferromagnetic coupling through the π -network orbital pathway within the $(\mu-O)_2$ bridge, the dissymmetrical structure of the U_2O_2 core playing a determining role. In the case of the U^{IV} species, our computations indicate that the K^+ counterions are likely to play a role for the observed magnetic property. Finally, the MO analysis, in conjunction with NPA and QTAIM analyses, clarify the electronic structures of the studied complexes. In particular, the fact that the experimentally attempted chemical oxidation of the U^V species does not lead straightforwardly to binuclear complexes U^{VI} is clarified by the MO analysis.



INTRODUCTION

Since the first report of the landmark magnetic diuranium(V) para-imido $[(MeC_3H_4)_3U]_2(\mu-1,4-N_2C_6H_4)$ complex by Rosen et al.,¹ which exhibits a significant antiferromagnetic $5f^1-5f^1$ coupling, the chemistry of this new class of fascinating bimetallic systems became during the past decade an active area of research.²⁻⁹ Furthermore, as was recently reported by various authors,² the renewed interest for magnetic actinide species is attributed to their potential application as single-molecule magnets (SMM)^{2g} in information storage of ultrahigh density^{3c} and quantum computing.^{2f-h} SMMs are compounds that, below a blocking temperature, exhibit stable magnetization purely of molecular origin, not caused by long-range ordering of magnetic moments in the bulk. Furthermore, such systems are of fundamental interest due to the involvement of the actinide $5f$ electrons in magnetic exchange interactions to be compared to the $4f$ orbitals of lanthanides.^{2a,c,3g,i} The extent to

which the electronic and/or magnetic communications between interacting spin centers (e.g., paramagnetic uranium ions) connected through a bridging ligand could be promoted by the diffuse $5f$ orbitals has been investigated at both experimental and theoretical levels.²⁻⁹

Fundamental concepts of magnetism, for example, superexchange interactions as early expressed by O. Kahn,¹⁰ are well established for transition metal complexes.¹¹ From a computational point of view, determining the ferromagnetic or antiferromagnetic character and quantifying magnetic coupling within a dinuclear species, can be achieved by exchange coupling constant J calculations.¹² However, such computations are very time-consuming, even infeasible, in the case of systems of large dimension, if sophisticated post-Hartree-Fock

Received: November 23, 2015

Published: March 1, 2016

calculations are used. In such case, Density Functional Theory (DFT) studies are useful to estimate the J constant from high spin (HS) and broken symmetry (BS) state energies.^{12,13} Despite its drawbacks,^{11e} the BS approach, initially introduced by Noodleman and Davidson,¹⁴ has been successfully employed in combination with the hybrid B3LYP functional, not only in the case of transition metal complexes^{12,13,15} but also in the case of actinides-containing systems.^{16a,b,17,18}

Thus, a successful strategy in promoting interactions between paramagnetic actinide metallic ions has been the use of covalently linked bridging ligands.^{1,2,6d,7} A great variety of spacer ligands bearing two functionalized actinide centers have been tested showing significant metal–metal electronic and superexchange magnetic interactions.^{2–9,16–18}

Although a growing number of actinide magnetic complexes have recently been synthesized and X-ray characterized, quantifying exchange coupling between f-ion pairs and investigating magneto-structural correlations is still challenging at the theoretical level.^{2,10,11} This is mainly due to the enhanced relativistic effects and spin–orbit coupling, which increases anisotropy and reveals to be larger than ligand-field splitting.^{2d,11c} This renders the interpretation of their magnetic properties extremely difficult, relatively to d-transition metal chemistry,^{11c} requiring much effort both at experimental and at theoretical levels, to address the magnetic properties of actinide-containing complexes.

Indeed, from the fact that the exchange interaction between adjacent f-metal centers is highly anisotropic, this generally precludes the use of the simple spin-only Hamiltonian and requires other more sophisticated approaches to investigate exchange coupling between f-ions.^{11c} Ideally, exchange coupling may be investigated by diagonalizing a Hamiltonian that includes contributions from spin–orbit free-ion term, crystal field, Zeeman, and exchange coupling terms. This approach is however technically challenging for large actinide systems.^{2b}

The magnetic model developed by J. D. Rinehart et al.,^{5d} which accounts for spin–orbit and ligand-field effects to explore magnetic properties in the linear chloride-bridged $U^{IV}/M^{II}/U^{IV}$ mixed [(cyclam) $M^{II}[(\mu-Cl)U^{IV}(Me_2Pz)_4]_2$ ($M^{II} = Ni, Cu, Co, Zn$) cluster, leads to moderate ferromagnetic exchange coupling constant J , which lies in the range of 15–48 cm^{-1} for the CoU_2 cluster core and 2.8–19 cm^{-1} for the NiU_2 congener.

Nevertheless, as reported by Newell et al.,⁷ the DFT/RECP/B3LYP coupled to the broken symmetry approach has been successfully used to evaluate exchange coupling for the diethynylbenzene binuclear U^{IV}/U^{IV} [(NN')₃U₂(DEB)] complexes, showing that both isomers exhibit a rather weak ferromagnetic and antiferromagnetic exchange coupling for *meta*- and *para*-DEB, respectively, in agreement with experimental findings. More recently, the same BS approach was used at the ZORA/PBE level by R. Arratia-Pérez et al.,¹⁷ to explore magnetic properties of the bis(dicyclooctatetraenyl) U^{IV}/U^{IV} [U₂COT₄] system,¹⁹ revealing a strong ferromagnetic exchange coupling J between the two $5f^2$ spin centers.

Our interest is motivated by the emergence of a new class of magnetic diuranium complexes with diamond-core U_2E_2 shaped types ($E = N, O, S, Se, Te$).^{9d,6d,18,20} Indeed, as reported by Mazzanti and Coll.^{9d} in 2008, the first diamond-shaped U_2O_2 core complex of pentavalent diuranium [UO₂(dbm)₂K(18C6)]₂ (dbm = dibenzoylmethanate) shows the unambiguous presence of antiferromagnetic coupling between the two oxo-bridged U centers with $U^V \cdots U^V$ separations of 3.462 Å.

Furthermore, in their report of the trimetallic mixed valence uranium oxo-bridged [U(Cp^{RR'})($\mu-I$)₂]₃(μ^3-O) species, Cloke et al.²¹ stated that its magnetic moment lowering is ascribed to antiferromagnetic coupling between the three uranium centers and the central μ^3 -bridging oxo ligand. In 2009, Kiplinger's group^{6d} reported the synthesis, X-ray characterization, and magnetic properties of analogous bis(imido) pentavalent diuranium(V) complex [U(N^tBu)₂(I)(^tBu₂bpy)]₂, featuring a U_2N_2 diamond-core and exhibiting significant antiferromagnetic coupling between the two metallic $5f^1-5f^1$ spin centers. Their theoretical B3LYP investigations predicted correctly that the BS state is lower in energy than the triplet HS state, with an exchange coupling constant J of $-12 cm^{-1}$ in agreement with the experimental fitting of susceptibility measurements.^{6d}

More recently, P. L. Arnold et al.^{18a} showed that pentavalent uranyl complexes dimerize to form complexes with asymmetric U_2O_2 diamond-cores. This new uranyl cis/trans-oxo arrangement exhibits magnetically coupled binuclear uranium–oxo U^V-U^V systems. The authors showed, on the example of the binuclear butterfly shaped U^V [(R₃SiOU^VO)₂(L)] complex and with support of B3LYP investigations, that the diamond shape $U^V(\mu-O)_2U^V$ core cluster exhibits a short U–U separation of 3.355(7) Å and an antiferromagnetic exchange coupling between the two f^1-f^1 centers via superexchange interactions.

Subsequently, in 2014, K. Meyer et al. reported new dinuclear U(V/V), U(IV/IV), and mixed-valent U(V/IV) bis(μ -oxo)-bridged complexes,^{20b} all exhibiting diamond-core shaped [U($\mu-O$)₂U] structural motifs, and rich redox and magnetic properties. However, these dinuclear bis(μ -oxo) [U₂O₂] complexes show remarkably different magnetic behavior, depending on the uranium oxidation state, as observed by temperature-dependent magnetic susceptibility measurements. The pentavalent dinuclear U^V/U^V [U^V($\mu-O$)₂U^V] species ((^{np,Me}ArO)₃tacn)U^V]₂($\mu-O$)₂ (tacn = triazacyclononane, np = neopentyl), denoted hereinafter $U^V(\mu-O)_2U^V$, is characterized by a relatively short U⋯U distance of 3.422(3) Å, which compares well to the $U^V \cdots U^V$ separation of 3.3557(5) and 3.4346(4) Å as reported by P. L. Arnold et al.^{18a} and O. P. Lam et al.,^{20a} respectively, in analogous high-valent U^V/U^V bis(μ -oxo) diuranium complexes. This U^V/U^V oxo species was doubly reduced, yielding first a mixed-valent U^{IV}/U^V complex and then the U^{IV}/U^{IV} K₂[U^{IV}($\mu-O$)₂U^{IV}] species. As reported in this study, the U⋯U distances in these complexes show a clear evolution with the degree of reduction. Indeed, the shortest U⋯U distance is found in U^V/U^V complex (3.422(3) Å) and the longest in doubly reduced $U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}$ (3.509(4) Å). Most remarkable in this series of bis(μ -oxo) diuranium complexes, as reported by the authors,^{20b} is that complex $U^V(\mu-O)_2U^V$ displays an unusually strong antiferromagnetic exchange coupling between the two U^V ions with $T_N = 70 K$ ($T_N =$ Néel temperature, defined as the temperature at which the magnetic susceptibility of an antiferromagnetically coupled system reaches its maximum). The magnetic susceptibility fitting resulted in an effective coupling constant J ranging from -10 to $-65 cm^{-1}$ when the applied magnetic field is perpendicular and parallel, respectively. On the contrary, the doubly reduced complex K₂[U^{IV}($\mu-O$)₂U^{IV}] showed a nonmagnetic behavior, which could indicate a singlet ground state at low temperature.

In this work, we are particularly interested in the bis(μ -oxo) isovalent diuranium U^V/U^V [U^V($\mu-O$)₂U^V] and U^{IV}/U^{IV} K₂[U^{IV}($\mu-O$)₂U^{IV}] complexes,^{20b} for which no systematic theoretical study has been

reported, yet. For this particular study, we apply relativistic ZORA/DFT computations that we found successful in our preceding works.^{16a,b} These previous results make us confident that the same methodology could rationalize the magnetic behavior of the species in question. Our theoretical study is also likely to explain the redox properties of these species.

RESULTS AND DISCUSSION

Description of the Model. It must be reminded that to estimate the coupling constant J , one has to calculate energy differences between high and low spin states that are often smaller than ~ 0.5 kcal/mol (few tens of cm^{-1}).^{12c,13b} Accurate quantum mechanical evaluation of the coupling constant requires the use of multideterminantal post-Hartree–Fock calculations.^{12c,f} However, as said before, such ab initio methodology is computationally challenging for great size systems, like those considered in this Article, and its use is reduced to small molecules or simplified models.^{12f}

To find the correct magnetic state, that is, antiferromagnetic or ferromagnetic in our case, the broken-symmetry (BS) approach¹⁴ within DFT, which was widely used both for d-transition^{10–15} and for f-elements polynuclear systems,^{7,16a,b,17} appears to be a good compromise. In numerous cases, good agreement has been achieved with the experimental data when using the hybrid B3LYP functional.^{5c,6d,7,11b,c,e–1,15a,17}

It is worth noting that the B3LYP/BS technique that we use does not permit one to compute accurately the experimental magnetic coupling constant because spin–orbit coupling is not included explicitly. Our computation permits one to estimate the exchange coupling constant as defined in the phenomenological HDvV spin–Hamiltonian $H = -2JS_xS_y$.²² On this basis, the exchange coupling constant J can be extracted from the difference $\Delta E = E_{\text{BS}} - E_{\text{HS}}$ of the HS and BS state energies.^{11b,c,1} The spin projected method, introduced by Yamaguchi et al.,^{23b,c} permits the estimation of the exchange coupling constant J between two spin centers A and B, using the following expression:

$$J_{\text{AB}} = \frac{(E_{\text{BS}} - E_{\text{HS}})}{\langle S^2 \rangle_{\text{HS}} - \langle S^2 \rangle_{\text{BS}}}$$

where $\langle S^2 \rangle_{\text{HS}}$ and $\langle S^2 \rangle_{\text{BS}}$ are the mean values of the \hat{S}^2 squared spin operator for the HS and BS states, respectively. Several authors argued that Yamaguchi's equation represents the more physically meaningful mapping between the HDvV and the DFT/BS models.^{11a,c,15a,16a,b}

Turning back to the $5f^1-5f^1$ [$\text{U}^{\text{V}}(\mu\text{-O})_2\text{U}^{\text{V}}$] and $5f^2-5f^2$ $\text{K}_2[\text{U}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2\text{U}^{\text{IV}}]$ target systems considered in this work, the two spin centers connected by the dioxo bridging ($\mu\text{-O}$)₂ ligands could be either ferro- or antiferromagnetically coupled, as depicted in Figure 1.

As stated by various works related to magnetic diuranium systems,^{9d,18,20} the dioxo U_2O_2 diamond-core shape (Figure 1) has shown a great ability to promote U–($\mu\text{-O}$)₂–U electronic and magnetic communication and has proven to be an efficient



Figure 1. Ferro and antiferromagnetic coupling in (a) [$\text{U}^{\text{V}}(\mu\text{-O})_2\text{U}^{\text{V}}$] and (b) [$\text{U}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2\text{U}^{\text{IV}}$] systems.

bridging ligand for high-nuclearity molecular frameworks.¹⁸ The greater radial extension of 5f uranium orbitals, as compared to the 4f lanthanide core-like orbitals, leads to a significantly larger potential for covalent $\text{U}(5f)-\text{O}(2p)$ π -bonding interactions that involves the oxygen lone pairs, thereby enhancing the magnetic exchange communication between the bridged metal centers.^{9d,20b} As explained before, the DFT/BS approach,¹⁴ which has proven its effectiveness,^{12,15,16a,b,17,18b–d} will be used in the present investigation (see **Computational Details**, vide infra).

Description of the Molecular Geometries. As aforementioned, our targeted systems are the bimetallic bis($\mu\text{-oxo}$) diuranium $\text{U}^{\text{V}}/\text{U}^{\text{V}}$ [$\{((\text{n}^{\text{P}},\text{MeArO})_3\text{tacn})\text{U}^{\text{V}}\}_2(\mu\text{-O})_2$] and $\text{U}^{\text{IV}}/\text{U}^{\text{IV}}$ $\text{K}_2[\{((\text{n}^{\text{P}},\text{MeArO})_3\text{tacn})\text{U}^{\text{IV}}\}_2(\mu\text{-O})_2]$ complexes.^{20b} First, their molecular geometries were fully optimized without symmetry constraint at the ZORA/BP86/TZP level. The actual complexes were considered, replacing the *tert*-butyl groups with methyl ones.

Two possible configurations of the two uranium-centered f-electrons were considered: in the pentavalent [$\text{U}^{\text{V}}(\mu\text{-O})_2\text{U}^{\text{V}}$] case, HS triplet state ($S = 1$) for ferromagnetically coupled f^1-f^1 spin centers, and unrestricted BS “singlet” one for antiferromagnetic f^1-f^1 coupling. The same procedure has been followed for the tetravalent $\text{K}_2[\text{U}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2\text{U}^{\text{IV}}]$ $5f^2-5f^2$ system; two configurations have been considered, HS quintet state ($S = 2$), unrestricted BS, as well as a fully restricted singlet state.

The obtained ZORA/BP86/TZP optimized molecular structures of the [$\text{U}^{\text{V}}(\mu\text{-O})_2\text{U}^{\text{V}}$] and $\text{K}_2[\text{U}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2\text{U}^{\text{IV}}]$ complexes are depicted in Figure 2.

Relevant optimized bond distances and angles of the [$\text{U}^{\text{V}}(\mu\text{-O})_2\text{U}^{\text{V}}$] and $\text{K}_2[\text{U}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2\text{U}^{\text{IV}}]$ complexes are given in Table 1, in their HS triplet and quintet states, respectively. Available X-ray structural parameters^{20b} are also given in this table. Important geometrical parameters given for the dioxo U_2O_2 core for the two systems are depicted in Figure 3.

As it can be seen in Table 1 and in Figure 3, there is a good overall agreement between the DFT optimized distances and the X-ray structures, within less than ca. 0.03 Å deviation. Furthermore, comparing the two $\text{U}^{\text{V}}/\text{U}^{\text{V}}$ and $\text{U}^{\text{IV}}/\text{U}^{\text{IV}}$ oxo-bridged systems, it can be seen that differences in uranium–oxo bond lengths are partly due to the U(V) vs U(IV) ionic radii variations,²⁴ which are well predicted by DFT calculations.

The difference between the alternating short and long oxo-bridged U–O distances in the [$\text{U}^{\text{V}}(\mu\text{-O})_2\text{U}^{\text{V}}$] system is attributed to the uranium–oxo single and double bond character. Indeed, as reported by the structural study,^{20b} each bridging oxo ligand occupies an axial site (singly U–O bond) on one uranium center and an equatorial site (U=O double character) on the other. It is worth noting that the [$\text{U}^{\text{V}}(\mu\text{-O})_2\text{U}^{\text{V}}$] moiety remains perfectly planar with a core folding angle of 0°. As stated by previous studies,^{9d,18,20} this feature lets us expect π -type bonding interaction and the occurrence of a superexchange across the two oxo-bridged groups in the $\text{U}^{\text{V}}(\mu\text{-O})_2\text{U}^{\text{V}}$ core. This will be discussed below in electronic and magnetic analyses.

Furthermore, as reported in this study,^{20b} the U...U distances in these complexes exhibit a clear trend with the degree of reduction. Our DFT results, as compared to the X-ray data, reproduce satisfactorily the shortest U...U distance found in $\text{U}^{\text{V}}/\text{U}^{\text{V}}$ (3.446 vs 3.422(3) Å) oxo-bridged systems and the longest in the doubly reduced $\text{U}^{\text{IV}}/\text{U}^{\text{IV}}$ (3.501 vs 3.509(4) Å) system.

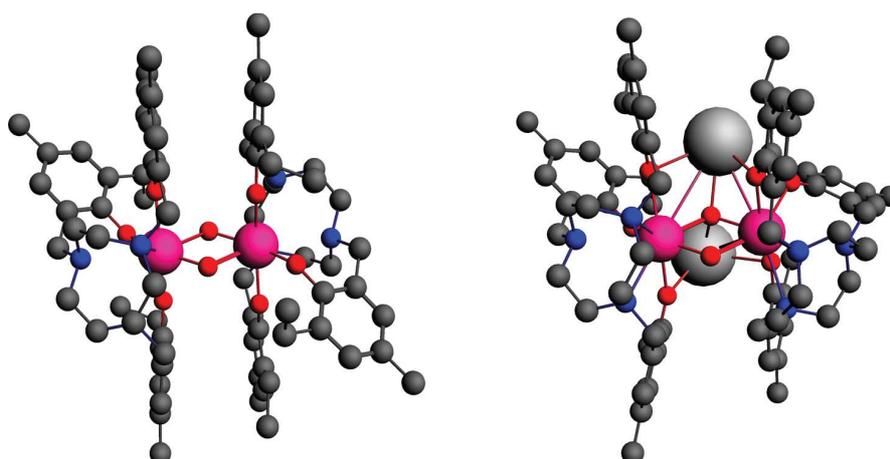


Figure 2. Optimized molecular structures of the $[\text{U}^{\text{V}}(\mu\text{-O})_2\text{U}^{\text{V}}]$ (left) and $\text{K}_2[\text{U}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2\text{U}^{\text{IV}}]$ (right) complexes (H atoms omitted for clarity).

Table 1. Relevant Average Optimized Computed Bond (\AA) Distances and Angles (deg) of $[\text{U}^{\text{V}}(\mu\text{-O})_2\text{U}^{\text{V}}]$ and $\text{K}_2[\text{U}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2\text{U}^{\text{IV}}]$ Complexes at the ZORA/BP86/TZP Level and X-ray Values

complexes	$[\text{U}^{\text{V}}(\mu\text{-O})_2\text{U}^{\text{V}}]$ $5f^1-5f^1$		$\text{K}_2[\text{U}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2\text{U}^{\text{IV}}]$ $5f^0-5f^0$	
	X-ray ^a	(DFT)	X-ray ^a	DFT
$\text{U}_{1,2}\text{-O}_{\text{oxo}}$	2.066(2) _(eq)	2.036 _(eq)	2.166(3)–2.179(3)	2.139–2.189
$\text{U}_{1,2}\text{-O}_{\text{oxo}}$	2.206(2) _(ax)	2.212 _(ax)	2.167(3)–2.179(3)	2.159–2.185
U-O_{Ar}	2.1827	2.175–2.196 (2.185)	2.3582–2.3822	2.344–2.375 (2.361)
U-N_{tacn}	2.8017	2.825–2.913 (2.880)	2.784–2.805	2.765–2.916 (2.837)
$\text{U}\cdots\text{U}$	3.4222(3)	3.446	3.5090(4)	3.501
U-O-U	108.45(5)	107.9	108.36(7)	108.1
O-U-O	71.55(5)	72.1	107.99(7)	107.4
$\text{O/N-U-O}_{\text{trans}}$	159.97(5)	160.8	72.05(6)	72.5
		160.9	71.54(6)	72.1
$\text{O}_{\text{cis}}\text{-U-O}_{\text{cis}}$	158.38(4)	159.6	148.65(6)	150.2
		159.9	149.54(6)	150.2
			156.55(6)	153.7
			152.16(6)	153.6

^aAvailable X-ray structural parameters are for $[\{((\text{ArO})_3\text{tacn})\text{U}^{\text{V}}\}_2(\mu\text{-O})_2]$ and $\text{K}_2[\{((\text{ArO})_3\text{tacn})\text{U}^{\text{IV}}\}_2(\mu\text{-O})_2]$.^{20b}

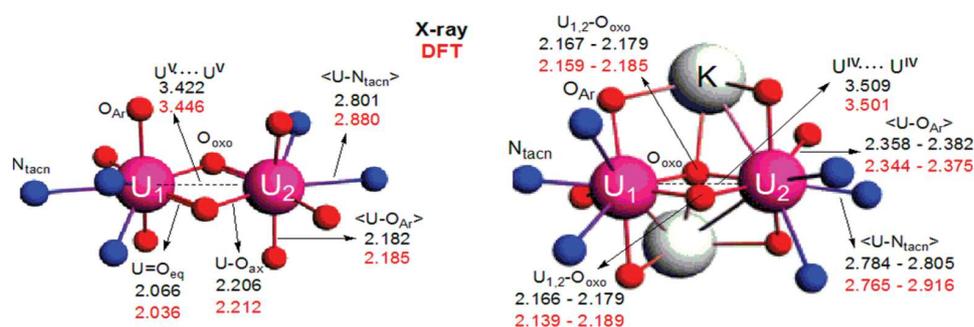


Figure 3. Geometrical parameters of the $[\text{U}^{\text{V}}(\mu\text{-O})_2\text{U}^{\text{V}}]$ (right) and $\text{K}_2[\text{U}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2\text{U}^{\text{IV}}]$ (left) cores (the lower values are DFT computed, and the upper values are the X-ray ones).

From Table 1, it is noteworthy that diamond-core planarity and multiple U–O bonding, exhibited by the bis(μ -oxo) systems, especially in the pentavalent $\text{U}^{\text{V}}(\mu\text{-O})_2\text{U}^{\text{V}}$ system, are also observed in bis(imido) $\text{U}^{\text{V}}(\mu\text{-N})_2\text{U}^{\text{V}}$ analogues.^{6d} These structural features are likely to magnify the electronic and magnetic communication between the two metallic spin centers.

As reported by the authors,^{20b} strong electronic communication occurs between the diuranium $\text{U}^{\text{V}}-(\mu\text{-O})_2\text{-U}^{\text{V}}$ centers, and it is likely that the highly covalent U–O multiple bonds support this electronic coupling. Indeed, the $(\mu\text{-O})_2^{4-}$ moiety exhibits both σ and π interactions via the oxygen electron pairs with the central metal. We also expect that the 5f uranium orbitals are not only responsible for this peculiar planar

Table 2. ZORA/B3LYP/TZP Computed TBE (eV), ΔE (eV/cm⁻¹) Energy Differences, $\langle S^2 \rangle$ Values, and Exchange Coupling J (cm⁻¹) Constant for the U^V(μ -O)₂U^V and K₂[U^{IV}(μ -O)₂U^{IV}] Optimized Complexes

B3LYP	TBE _{HS} (eV)	TBE _{BS} (eV)	ΔE (eV/cm ⁻¹)	$\langle S^2 \rangle_{HS}$	$\langle S^2 \rangle_{BS}$	J (cm ⁻¹)
U ^V (μ -O) ₂ U ^V 5f ¹ -5f ¹	-1279.8514	-1279.8537	-0.0023/-18.55	2.012	1.020	-18.55
K ₂ [U ^{IV} (μ -O) ₂ U ^{IV}] 5f ² -5f ²	-1284.9573	-1284.9570	0.0003/2.42	6.015	2.013	0.60

geometry of the U₂O₂ diamond-core, but could play a key role in the magnetic exchange interaction with the covalently linked oxo-bridged ligands. This point will be supported by the Molecular Orbital (MO) analysis (vide infra).

In the K₂[U^{IV}(μ -O)₂U^{IV}] system, the computed and X-ray structural data reveal relatively longer U–O bond distances, with a considerably more symmetric U₂O₂ diamond-core, indicating weaker U–O bonds (see Figure 3) with mainly single-bond character.

DFT Evaluation of the Exchange Coupling Constant J .

In this section, the magnetic characters of the [U^V(μ -O)₂U^V] and K₂[U^{IV}(μ -O)₂U^{IV}] complexes are investigated. We remind that the former exhibits experimentally an antiferromagnetic exchange coupling within the U^V-(μ -O)₂-U^V core. On the contrary, for K₂[U^{IV}(μ -O)₂U^{IV}], no magnetic exchange coupling is reported, on the basis of its magnetic susceptibility data. As aforementioned, we make use of the Yamaguchi formula^{23b,c} within the BS approach to estimate the J coupling constant.

The computed total bonding energy TBE (eV), $\Delta E = E_{BS} - E_{HS}$, energy differences, the mean values $\langle S^2 \rangle$ of the squared spin operator, as well as the computed exchange coupling constants J are given in Table 2. In this table, the computed values have been obtained by means of the B3LYP hybrid functional.

As expected, $\langle S^2 \rangle_{HS}$ exhibits correct values of the order 2 and 6, respectively, for the triplet U^V(μ -O)₂U^V and quintet K₂[U^{IV}(μ -O)₂U^{IV}] state systems, indicating practically no spin contamination. Furthermore, as expected also, the computed $\langle S^2 \rangle$ values in the BS states are intermediate between the values for a real singlet ($S = 0$) and the $S(S+1)$ value of the HS state. To our knowledge, rare $\langle S^2 \rangle$ values have been published up to now for pentavalent diuranium complexes as exemplified by that of $\langle S^2 \rangle_{BS} \approx 2.5$ provided for the U^{IV}/U^{IV} (U₂COT₄) system.¹⁷

An important observation from the results shown in Table 2 is that the U^V(μ -O)₂U^V complex is predicted to be antiferromagnetic, in perfect agreement with experimental findings. It is satisfying that the used procedure, that is, ZORA/B3LYP in conjunction with the BS approach, successfully predicts the actual antiferromagnetic character of such diuranium(V) species leading to a coupling constant J equal to -18 cm⁻¹.

It is likely that the ZORA/B3LYP/BS technique is a good approach. Indeed, as reported by previous significant works,^{11b,c,e,15a} hybrid functionals have been favored over the GGA ones during the past decade to correct for the self-interaction error, and because there is a tendency of the latter to overestimate orbital delocalization and to lead to an overestimation of the exchange coupling. It is widely accepted that the DFT/B3LYP/BS technique is able to estimate exchange coupling constants, and even more so able to determine the actual ferromagnetic or antiferromagnetic character of binuclear complexes.^{5c,6d,7,11e}

Finally, it is interesting to note that a hypothetical model, exhibiting a symmetrical U₂O₂ core (all U–O equal), which has

been computed under the same conditions, appears to be 100 kcal/mol higher in energy than the actual one (it could be a transition state between two real structures), and exhibits a strong ferromagnetism.

On the contrary, the computed K₂[U^{IV}(μ -O)₂U^{IV}] should exhibit a very weak ferromagnetic character ($J \approx 0.6$ cm⁻¹), whereas it has been observed experimentally as nonmagnetic. Nevertheless, such possible tiny coupling is probably difficult to evidence experimentally. Such nonmagnetic characters evidenced by small or null values of J are not unexpected for bimetallic tetravalent 5f²-5f² complexes.^{2b,7,16b} Finally, we investigated the restricted singlet state for K₂[U^{IV}(μ -O)₂U^{IV}] system, and found it higher in energy by ca. 12 kcal/mol than the HS quintet state. Interestingly, considering an isolated dianionic species [U^{IV}(μ -O)₂U^{IV}]²⁻, our HS/BS computations indicate a ferromagnetic character.

Spin Densities Analysis. Spin densities in HS and BS states play a key role for the qualitative understanding of ferromagnetic and antiferromagnetic exchange coupling.^{5b,11b,j,16a,b} In d-transition magneto-chemistry,^{11b,i,j,12f,23a} some mechanisms have been proposed to explain the exchange coupling between the magnetic centers by spin polarization and spin delocalization phenomena as described early by O. Kahn.¹⁰

We shall consider first the U^V(μ -O)₂U^V complex to understand and rationalize its antiferromagnetic character. The obtained spin density surfaces (difference between the α and β electron densities) for the U^V(μ -O)₂U^V complex are displayed in Figure 4.

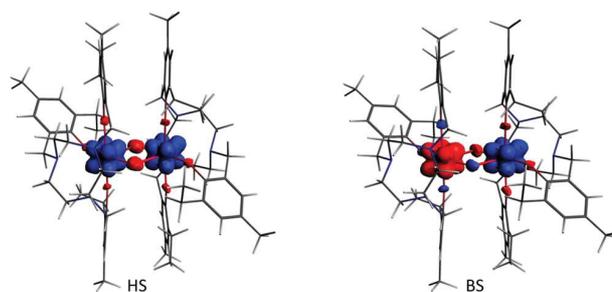


Figure 4. ZORA/B3LYP spin density surfaces for the HS (triplet) and BS states of U^V(μ -O)₂U^V complex (blue color, positive; red color, negative spin density). The plotted isodensity surfaces corresponds to a value of ± 0.0025 e bohr⁻³.

We note in Figure 4 that both HS and BS states exhibit localized spin densities on the two magnetic diuranium(V) centers with significant values on their nearest O_{oxo} and non-negligible ones on the O_{Ar} neighbors. The atomic spin populations, computed using either the Natural Population analysis (NPA)^{25a} or a Multipole Derived Charge analysis (MDC), which are given in Table 3 for the U^V(μ -O)₂U^V complex, are very similar. As it can be seen in this table, the HS spin populations of the metal centers are slightly higher than 1 as a consequence of ligand to metal electron donation. This

Table 3. ZORA/B3LYP NPA and MDC Spin Populations for HS and BS States of the $U^V(\mu-O)_2U^V$ Species^a

atoms	NPA		MDC	
	HS	BS	HS	BS
U ₁	1.114	1.107	1.079	1.079
U ₂	1.114	−1.107	1.079	−1.079
O _{oxo1}	−0.049	−0.028	−0.033	−0.025
O _{oxo2}	−0.049	0.028	−0.033	0.025
O _{Ar1}	−0.018	−0.018	−0.010	0.009
O _{Ar2}	−0.021	−0.020	−0.013	0.012
O _{Ar3}	−0.017	−0.017	−0.009	0.009
O _{Ar4}	−0.018	0.018	−0.010	−0.009
O _{Ar5}	−0.021	0.020	−0.013	−0.013
O _{Ar6}	−0.017	0.017	−0.009	−0.008

^aAtoms are numbered as indicated in Figure 3.

also means that a small negative spin density is spread over the ligands as noted previously.^{16c}

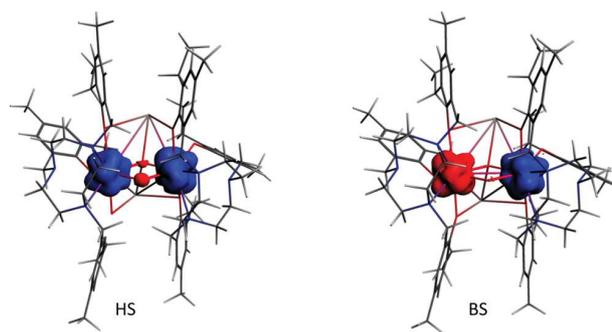
Interestingly, the maps show that the $(\mu-O)_2$ oxo-bridged ligand exhibits a significant spin density, either in the HS or in the BS state. The most salient difference between the HS and BS states is the sign alternation of the spin populations around the path-linking the two magnetic $U^V(5f_{xyz}^1)$ centers in its BS state, especially at the $(\mu-O)_2$ oxo-bridging atoms level. Furthermore, magnetic exchange coupling often originates from spin polarization and spin delocalization phenomena.¹⁰ It is worth noting that, for the HS state, the spin of the bridging $(\mu-O)_2$ ligands is symmetrically polarized by the two U^V spin carriers. On the contrary, for the BS state, the two oxygen atoms are differently polarized with sign alternation of positive and negative spin densities. In fact, as the bridged dioxo atoms are asymmetrically linked to the two U^V/U^{IV} spin centers, contrary to the U^{IV}/U^{IV} one, because one oxygen is closer to one side of the U^V metal ion, it will undergo more efficiently and differently the spin polarization effect relative to the other. The presence of this sign alternation of the spin density within the dioxo core in the BS state is likely to be at least partly at the origin of the AF coupling interactions. It is also worth mentioning that, along the path linking the two $U^V-(\mu-O)_2-U^V$ centers, NPA spin density decreases significantly in absolute values (Table 3) when passing from the HS to BS state. Interestingly, it appears that the spin polarization effect seems more effective in the BS state.

Superexchange through the dioxo bridge involving the $U^V(5f_{xyz}^1)$ is thus at work to ensure the antiferromagnetic character of the $U(V)$ species.

The spin densities surfaces and the spin populations of the $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ species are given in Figure 5 and Table 4, respectively.

The spin populations of the two oxygen atoms of the bridge appear to be different, contrary to the $U(V)$ case. This not too surprising because in the solid-state molecular structure only one oxygen atom is linked to the two K^+ counterions, and not both. It also worth noting that the spins are more localized on the metal centers in the $U(IV)$ case relatively to the $U(V)$ one; that is, the spin populations of the ligands atoms are very small.

Electronic Structure Analysis. Bond Order Analysis. Analysis of the bonding in the U_2O_4 core was undertaken using the Mulliken Population Analysis (MPA)^{25c} and Natural Population Analysis (NPA)^{25a} as well as Mayer^{26a} and Nalewajski–Mrozek (NM)^{26b,c} bond orders (see Computational Details). The $U-O$ bonds within the $U^V(\mu-O)_2U^V$ core

**Figure 5.** ZORA/B3LYP spin density distributions for the HS (quintet) and BS states of $U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}$ complex (blue color, positive; red color, negative spin density).**Table 4.** ZORA/B3LYP NPA and MDC Spin Populations for HS and BS States of the $U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}$ Species^a

atoms	NPA		MDC	
	HS	BS	HS	BS
U ₁	2.038	2.027	1.975	1.974
U ₂	2.034	−2.023	1.972	−1.971
O _{oxo1}	−0.015	0.003	−0.001	0.002
O _{oxo2}	−0.056	−0.004	−0.035	−0.002
O _{Ar1}	0.002	0.002	0.012	0.012
O _{Ar2}	−0.010	−0.010	−0.006	−0.005
O _{Ar3}	−0.001	−0.001	0.009	0.008
O _{Ar4}	0.002	−0.002	0.012	−0.012
O _{Ar5}	−0.010	0.010	−0.004	0.004
O _{Ar6}	−0.001	0.0012	0.008	−0.008

^aAtoms are numbered as indicated in Figure 3.

appear formally as single bonds (axial) and double-bond character (equatorial). The computed Mayer and NM bond indices for the $U^V(\mu-O)_2U^V$ bonds are reported in Table 5. As

Table 5. ZORA/BP86/TZP NM and Mayer Average Bond Orders for the $U^V(\mu-O)_2U^V(5f^1-5f^1)$ and $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}](5f^2-5f^2)$ Complexes, in Their Triplet (T) and Quintet (Q) States, Respectively

	<i>d</i> (Å)	Mayer	NM
$U^V(\mu-O)_2U^V$ (T)			
U _{1,2} –O _{ax}	2.212	0.608	1.340
U _{1,2} –O _{eq}	2.036	1.156	2.027
U ^V ...U ^V	3.446	0.571	−0.243
$K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ (Q)			
U ₁ –O _{oxo1}	2.139	0.864	1.923
U ₁ –O _{oxo2}	2.184	0.711	1.784
U ₂ –O _{oxo1}	2.189	0.749	1.756
U ₂ –O _{oxo2}	2.159	0.776	1.877
U ^{IV} ...U ^{IV}	3.501	0.380	−0.065

expected, the NM approach, which accounts for ionic and covalent contributions, gives greater metal–ligand bond orders (up to 2 times) than does Mayer's (1.340 vs 0.608 and 2.027 vs 1.156 for axial and equatorial $U-O$ bonds, respectively).

Concerning the difference between the two bond lengths $U_{1,2}-O_{eq}$ and $U_{1,2}-O_{ax}$ (2.036 vs 2.212 Å), NM and Mayer indices reproduce satisfactorily this structural feature, leading to significantly greater values for the equatorial bond, reflecting its double-bond character. This is in agreement with the

Table 6. ZORA/B3LYP NPA Atomic Net Charges and QTAIM Results (Electron ρ_c and Energy H_c Densities) for the U–O Coordination

structures	$U^V(\mu-O)_2U^V$ (T) $5f^1-5f^1$	$K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ (Q) $5f^2-5f^2$
NPA		
U(1)	2.12	1.85
U(2)	2.12	1.86
O(3)	-0.97	-1.17
O(4)	-0.97	-1.11
ρ_c (e/bohr ³)	0.099	0.111
	0.164	0.124
H_c (au)	-0.071	-0.076
	-0.089	-0.082

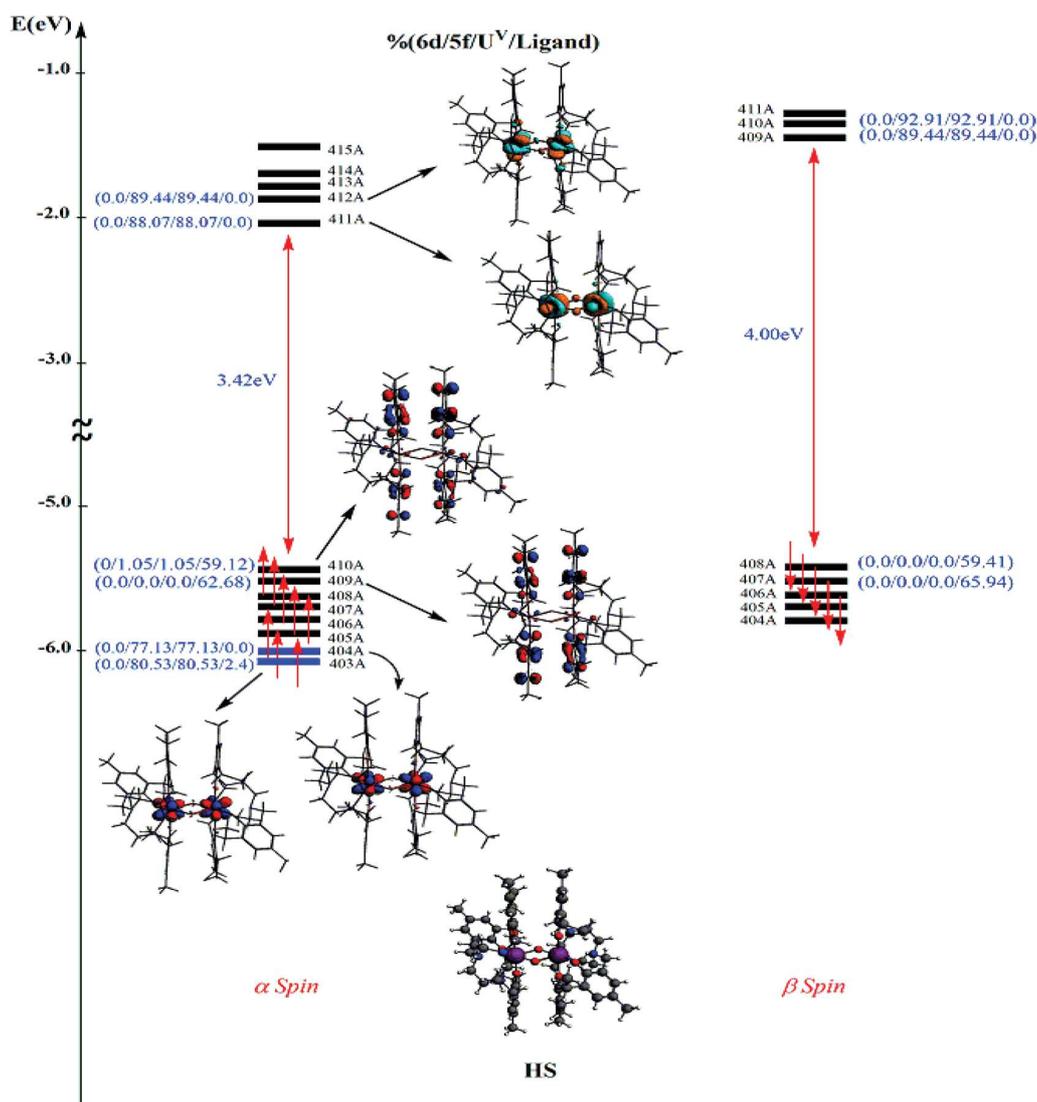


Figure 6. B3LYP frontier MOs diagram of the $U^V(\mu-O)_2U^V$ complex in its HS (triplet) state; “%(6d/5f/U/ligand)” represents the weight of the 6d, 5f orbitals, respectively, the uranium atoms, and the whole ligands within the displayed frontier MOs.

asymmetrical $U^V(\mu-O)_2U^V$ motif as observed by X-ray diffraction.^{20b}

For the $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ core bonds, both axial and equatorial U–O bond distances are longer than in the $U^V(\mu-O)_2U^V$ case, suggesting that they are mainly of single-bond character, likely to explain why the NM and Mayer indices are closer. Moreover, the computed Mayer’s bond orders within

the $U^V(\mu-O)_2U^V$ core, which account for covalent character, are significantly higher than those obtained for the $U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}$ system, reaching a maximum value of 1.156 (Table 4) for stronger equatorial bond. Thus, the covalent contribution in U–O appears to be more important for the $U^V(\mu-O)_2U^V$ system.

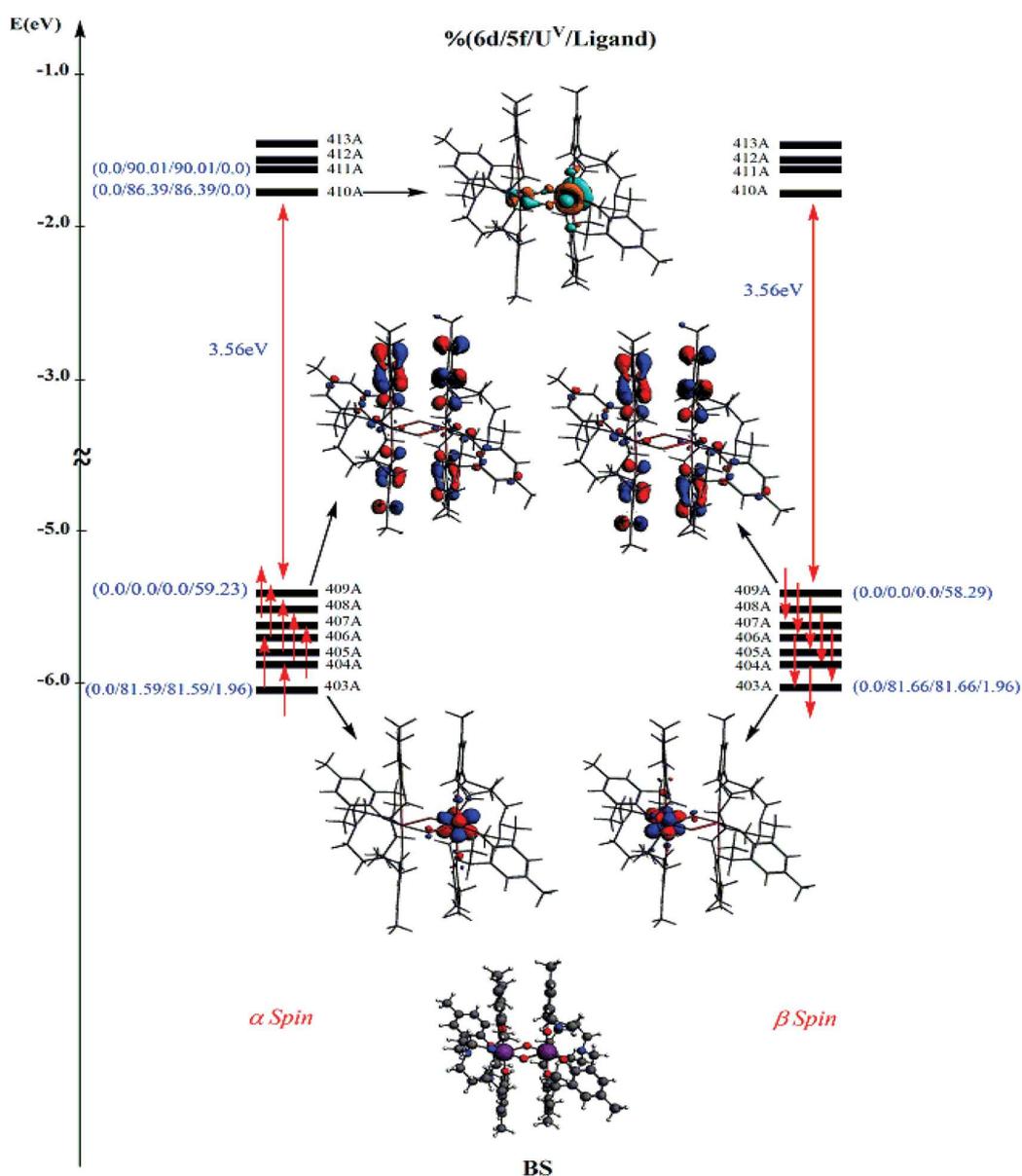


Figure 7. B3LYP frontier MOs diagram of the $U^V(\mu-O)_2U^V$ complex in its BS state (see caption of Figure 6).

Accordingly, the computed shortest $U \cdots U$ distance (3.446 vs 3.501 Å) in $U^V(\mu-O)_2U^V$ versus $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ complexes leads to consider a possibly direct interaction between 5f orbitals in $U^V(\mu-O)_2U^V$. Indeed, the calculated $U \cdots U$ separation of 3.446 Å is significantly shorter than twice the covalent radius of the uranium(V) atom (3.92 Å),^{18a} which could suggest some bonding interaction between the metals, as highlighted by previous theoretical works.^{18a-d}

This is suggested by the calculated Mayer bond order of 0.571 (Table S) between the uranium atoms, which is only slightly lower than some of the U^V-O_{ax} axial bonds in $U^V(\mu-O)_2U^V$. However, as indicated by the NM bond orders, which includes ionic bonding, this bond order is equal to -0.243 . These results mean that the overall metal–metal interaction is considerably weaker, or unfavorable, in the actinide systems relative to the d-block analogues, a consequence of a significantly more destabilizing ionic contribution from the

combined Pauli and electrostatic effects. This confirms the preferred tendency of the uranium ion to bind an additional ligand, rather than to form a direct U–U bonding, in this case.

To get a clearer picture of covalency in the $U-(\mu-O)_2-U$ core, electronic structure analyses including NPA^{25a} and Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM)^{25b} descriptors have been considered. NPA and QTAIM approaches have proved to be more reliable than MPA.^{25c} QTAIM bond critical point (BCP) properties (electron and energy densities ρ_c and E_c) have also been calculated using the ADF program.^{25k,l} In particular, for f-element complexes, these two topological approaches were used to probe the covalency and gave results in good agreement with experimental trends.^{25d-f} As stated by previous works,^{25m-p} it is noteworthy that energy matching between 6d/5f actinide metal and ligand orbitals and their mixing (overlap) are at work to favor metal–ligand covalency.

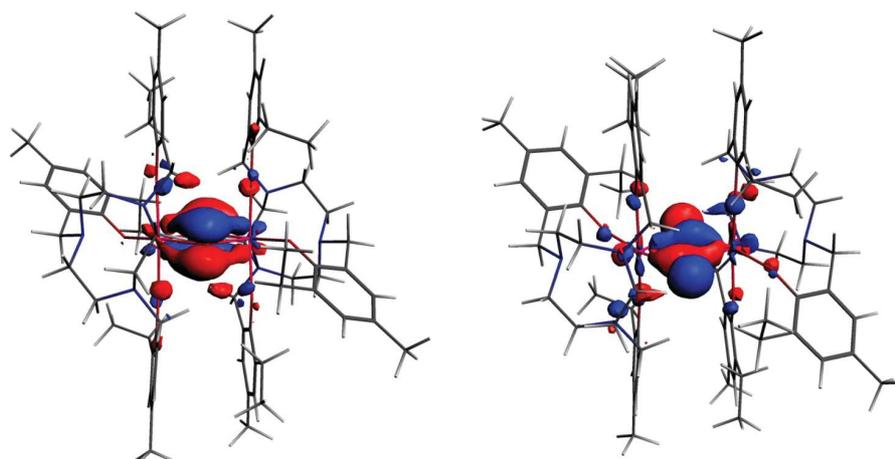


Figure 8. B3LYP π -SOMOs α -99 and α -100 of the $U^V(\mu-O)_2U^V$ complex in its HS (triplet) state.

The results of NPA and QTAIM calculations reported in Table 6 are computed at the ZORA/B3LYP/TZP level for both the $U^V(\mu-O)_2U^V$ and the $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ complexes.

As expected, the inspection of the NPA results for the two U^V and U^{IV} systems shows significantly smaller natural metal charges than the formal values of 5 and 4, respectively, thus indicating a strong σ and/or π donation of the bridging $(\mu-O)_2$ ligands, the coordinating aryloxide ligands from the chelator, and, to a much lesser extent, the neutral amine (O_{Ar} and N_{tacn}) to the metals. Interestingly, as suggested by the bond orders analysis (Table 5), the U–O coordination is significantly stronger in the $U^V(\mu-O)_2U^V$ system, emphasizing the stronger ability and covalent bonding of the $(\mu-O)_2$ ligand toward the U^V metal centers, which is also highlighted by the QTAIM approach.

Indeed, as given by the map of the bond critical points (Figure S1), the computed electron density (ρ_c) is significantly higher for the U^V-O_{eq} equatorial coordination than for the overall $U^{IV}-O$ one (0.164 vs 0.124), whereas the energy density (H_c) data are slightly more negative (−0.089 vs −0.082). Thus, the covalent contribution appears to be more important for the pentavalent U^V-O coordination than for the tetravalent $U^{IV}-O$ one. Moreover, the QTAIM analysis indicates no direct bonding between the uranium ions.

The conclusions obtained from the analysis of the structural data were corroborated by bond orders, NPA, and QTAIM analysis, thus supporting the fact that metal–metal electronic communication in such a diuranium(V) system clearly originates partially from the covalently bonded oxo-bridged $U^V(\mu-O)_2U^V$ diamond-core. This will be illustrated by the molecular orbital analysis of both molecules (vide infra).

Molecular Orbital Analysis. The frontier MO diagrams of the HS and BS states of the $U^V(\mu-O)_2U^V$ complex are given in Figures 6 and 7, respectively. For the $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ system, the corresponding HS and BS singly occupied molecular orbitals (SOMOs), the frontier spin orbitals, are reported in Figures S2 and S3.

First, and unexpectedly, in the $U^V(\mu-O)_2U^V$ complex the highest occupied MOs are not the 5f orbitals of the two uranium atoms, but ligand ones, so that it is not expected that oxidation of the complex will lead straightforwardly to a dinuclear U^{VI} complex.

For the HS triplet state (Figure 6), the two α singly occupied SOMO−6 (404A) and SOMO−7 (403A) are essentially

metallic 5f orbitals in character with practically no contribution from the bridging $(\mu-O)_2$ ligand. It is noteworthy that these SOMOs, bearing the two $5f^1-5f^1$ active spin electrons, are localized on the two metal U^V spin centers and, unexpectedly, at low energy.

Similarly, two different pairs of molecular levels can be distinguished in the BS state; these magnetic spin SOMOs α -403 and β -403 are significantly stabilized and localized on the two U^V spin centers that exhibit mainly a 5f(*xyz*) character. Furthermore, these SOMOs exhibit a contribution of the $(\mu-O)_2$ ligand as revealed by the orbital percentages. This picture agrees well with the spin density distribution, depicted in Figure 3. Immediately above, the α -SOMOs 405–410A of the $U^V(\mu-O)_2U^V$ system remain unchanged when passing from the HS to BS state. These MOs of U–O(aryl) bonding character exhibit large π -bonding interactions, involving uranium 5f orbitals and 2p-orbitals of the oxygen atoms.

Notably, the gap between the SOMOs and virtual MOs is significantly large (~ 3.5 eV) for the HS state. Virtual MOs exhibiting a significant 6d character are situated 8 eV higher in energy than the SOMOs. It is noteworthy that a possible competing superexchange (5f to 6d) to an excited state would yield ferromagnetic exchange coupling (principally by Hund's rule), and has been invoked by Kahn and Gatteschi^{11e} to explain unique ferromagnetic exchange in lanthanide (4f to 5d) clusters and is potentially a significant contributor to the observed coupling (and opposite in sign) in this system. However, as was nicely reported by Rinehart et al.,^{2d} the 5f ions are more diffuse than 4f counterparts and interact more strongly and more covalently with bridging ligand-based orbitals. It is likely to favor an increase of the strength of the exchange interactions. Moreover, as was already proved,^{11c} the antiferromagnetic superexchange is, on the contrary, generally ensured by low-lying ionic states. To conclude, it is clear that only multideterminantal methods can investigate thoroughly these issues.

Turning back to our target systems, one of the most salient features in the diagram of the $U^V(\mu-O)_2U^V$ in its HS state (Figure 6) is the π -type SOMO−100 and SOMO−99 with an energy of −10.626 and −10.612 eV, respectively, which are represented separately in Figure 8. These π -type orbitals extend across the U_2O_2 diamond-core, and are dominated by 2p-contributions from the $(\mu-O)_2$ bridging ligand and 5f orbitals. These features appear to be the only prominent and stable π -

interactions in the calculated structure of the pentavalent $U^V(\mu-O)_2U^V$ species. In addition, the π -type orbitals support the covalent linking of the $(\mu-O)_2$ bridging ligand with the two U spin centers, in favor of metal–metal electronic communication. These MOs are also present in the BS state.

Consequently, the experimentally observed electronic and magnetic communication between the two uranium(V) atoms is well described by the MO description of the $U^V(\mu-O)_2U^V$ complex.

CONCLUSION

The magnetic exchange coupling interactions in dioxo-bridged $U^V(\mu-O)_2U^V$ and $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ binuclear complexes with diamond-core shape, exhibiting the $5f^1-5f^1$ and $5f^2-5f^2$ electron configurations, respectively, have been investigated theoretically for the first time using relativistic ZORA/DFT computations combined with the broken symmetry (BS) approach. ZORA/B3LYP computations predict an antiferromagnetic exchange coupling for the pentavalent $U^V(\mu-O)_2U^V$ system, in agreement with experimental findings; however, it is worth noting that our method of computation leads to a single mean coupling constant, that is, $J = -18 \text{ cm}^{-1}$, whereas experimentally, two constants could be derived from magnetic susceptibility measurements: $J(\text{parallel}) = -66 \text{ cm}^{-1}$ and $J(\text{perpendicular}) = -10 \text{ cm}^{-1}$. The magnetic exchange coupling has been rationalized considering natural spin density distributions. The antiferromagnetic coupling observed in the $U^V(\mu-O)_2U^V$ species is mainly due to superexchange occurring in the BS state through the two magnetic $f(xyz)$ -orbitals at the metal centers with the π -orbitals of the $(\mu-O)_2$ bridge. The bonding interactions within this core have been analyzed by two approaches, that is, the NPA and the topological QTAIM analyses. The combined structural and electronic analyses data were corroborated by bond orders, NPA, QTAIM, and MO analyses. All results confirm that metal–metal electronic communication in the diuranium(V/V) system partially originates from the covalent oxo-bridged $U^V(\mu-O)_2U^V$ diamond-core. Indeed, from the MO point of view, the antiferromagnetic interaction within the $U^V(\mu-O)_2U^V$ diamond-core is favored by the effective π -overlap between $5f_{yz}$ orbitals and 2p-oxygen ones on bridging the two magnetic U(V) centers.

Experimentally, the $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ complex is non-magnetic, and our DFT calculations lead to very close energies for the HS and the BS states, and to a very small ferromagnetic coupling constant, in agreement with the experiment. Interestingly, the computations indicate that the K^+ counterions could play a major role for the observed magnetic character.

Finally, the relativistic ZORA/B3LYP method proves to be a good approach for predicting magnetic properties of f-element complexes, in agreement with experimental findings, also allowing one to obtain valuable information about the electronic ground-state configurations. The fact that the oxidation of the U^V species does not lead straightforwardly to binuclear hexavalent U complexes is clarified by the MO analysis.

EXPERIMENTAL SECTION

Computational Details. All computational results reported in this work were performed using the Amsterdam Density Functional (ADF2014.07 release) program.²⁷ Relativistic corrections have been introduced via the Zero Order Regular Approximation (ZORA)²⁸ accounting for scalar relativistic effects. Spin-orbit corrections have not

been computed, although they are relevant for pure spin states, because they could introduce spurious contributions when computed for the fictitious BS state. To the best of our knowledge, no previous DFT/BS study of biuranium(IV) and (V) species^{3d,8d,7,16a,b,17} took into account spin-orbit coupling when estimating exchange coupling constant. Moreover, the Yamaguchi formula cannot be used to compute the exchange coupling constant, because the $\langle S^2 \rangle$ values are not defined when spin-orbit is introduced.

The GGA Becke-Perdew (BP86)^{31a} and B3LYP hybrid^{31b} functionals have been used. For all elements, Triple- ζ Slater-type valence orbitals (STO) augmented by one set of polarization functions were used as taken from the ADF/ZORA/TZP database. Our previous work²⁹ and several recent studies^{4b,c,9b,32,33} have shown that ZORA/BP86/TZP computations reproduce experimental geometries and ground-state properties of f-element compounds with a satisfying accuracy.

The frozen-core approximation where the core density is obtained from four-component Dirac–Slater calculations has been applied for all atoms in the case of BP86 calculations: 1s core electrons were frozen respectively for carbon C[1s], nitrogen N[1s], oxygen O[1s], and Cl[2p]. The actinide U[5d] valence space of the heavy elements includes the 5f/6s/6p/6d/7s/7p shells (14 valence electrons). The B3LYP computations are all electron ones.

It is noteworthy that due to laborious SCF convergence, several steps, applying first the electron-smearing recipe, were needed to obtain MO aufbau electron configuration. Thus, the HS state geometry optimization at the ZORA/BP86/TZP level has been carried out first. The ZORA/B3LYP HS and BS states energy was then obtained performing a single point calculation using the BP86 geometry optimization.

The integration parameter that drives the integral accuracy computation has been put equal to 8.0. The BS state is computed from the MOs of the HS structure as starting guess and changing the spin, according to the spin-flip technique¹⁹ on the second uranium atom. Molecular structure drawings and spin densities and molecular orbital plots were generated using the ADF-GUI auxiliary program.²⁷

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02704.

Iso-contour representation of HS and BS MOs of the $K_2[U^{IV}(\mu-O)_2U^{IV}]$ complex, map of bond critical points, and optimized Cartesian coordinates of all systems (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: lotfi.belkhir@umc.edu.dz.

*Phone: +33 (0) 2 23 23 62 69. E-mail: abdou.boucekkine@univ-rennes1.fr.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to GENCI-IDRIS and GENCI-CINES for an allocation of computing time (Grant no. 2014/2015-080649). The COST CM-1006 action is also acknowledged.

REFERENCES

- (1) Rosen, R. K.; Andersen, R. A.; Edelstein, N. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4588–4590.
- (2) (a) Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2006**, 2501–2516. (b) Lukens, W. W.; Walter, M. D. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4458–4465. (c) Minasian, S. G.; Krinsky, J. L.; Rinehart, J. D.; Copping, R.; Tyliszczak, T.;

- Janousch, M.; Shuh, D. K.; Arnold, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13767–13783. (d) Rinehart, J. D.; Harris, T. D.; Kozimor, S. A.; Bartlett, B. M.; Long, J. R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3382–3395. (e) Pointillart, F.; Bernot, K.; Golhen, S.; Le Guennic, B.; Guizouarn, T.; Ouahab, L.; Cador, O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 1504–1507. (f) Meihaus, K. R.; Long, J. R. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2517. (g) Liddle, S. T.; van Slageren, J. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6655–6668. (h) Le Roy, J. J.; Gorelsky, S. I.; Korobkov, I.; Murugesu, M. *Organometallics* **2015**, *34*, 1415–1418. (i) Boucekkine, A.; Belkhir, L. f-Element Complexes. In *Comprehensive Inorganic Chemistry II*; Reedijk, J., Poeppelemer, K., Eds.; Elsevier: Oxford, 2013; Vol. 9, pp 277–319. (j) Edelmann, F. T. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *284*, 124–205.
- (3) (a) Diaconescu, P. L.; Arnold, P. L.; Baker, T. A.; Mindiola, D. J.; Cummins, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6108–6109. (b) Fox, A. R.; Bart, S. C.; Meyer, K.; Cummins, C. C. *Nature* **2008**, *455*, 341–349. (c) Jilek, R. E.; Spencer, L. P.; Kuiper, D. L.; Scott, B. L.; Williams, U. J.; Kikkawa, J. M.; Schelter, E. J.; Boncella, J. M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4235–4237. (d) Vlasisavljević, B.; Diaconescu, P. L.; Lukens, W. L.; Gagliardi, L.; Cummins, C. C. *Organometallics* **2013**, *32*, 1341–1352. (e) Mills, D. P.; Moro, F.; McMaster, J.; van Slageren, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 454–460. (f) Patel, D.; Moro, F.; McMaster, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10572–10576. (g) Gendron, F.; Le Guennic, B.; Autschbach, J. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 13174–13187. (h) Lukens, W. W.; Edelstein, N. M.; Magnani, N.; Hayton, T. W.; Fortier, S.; Seaman, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10742–10754. (i) Sharples, J. W.; Collison, D. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *260*, 1–20.
- (4) (a) Roussel, P.; Errington, W.; Kaltsoyannis, N.; Scott, P. J. *Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 69–74. (b) Cloke, F. G. N.; Green, J. C.; Kaltsoyannis, N. *Organometallics* **2004**, *23*, 832–835. (c) 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*, 29–41. (d) Evans, W. J.; Montalvo, E.; Kozimor, S. A.; Miller, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12258–12259.
- (5) (a) Kozimor, S. A.; Bartlett, B. M.; Rinehart, J. D.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10672–10674. (b) Monreal, M. J.; Carver, C. T.; Diaconescu, P. L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7226–7228. (c) Rajaraman, G.; Totti, F.; Bencini, A.; Caneschi, A.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. *Dalton Trans.* **2009**, 3153–3161. (d) Rinehart, J. D.; Bartlett, B. M.; Kozimor, S. A.; Long, J. R. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3534–3538.
- (6) (a) Schelter, E. J.; Veauthier, J. M.; Thompson, J. D.; Scott, B. L.; John, K. D.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2198–2199. (b) Schelter, E. J.; Veauthier, J. M.; Graves, C. R.; John, K. D.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Pool-Davis-Tourneay, J. A.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 7782–7790. (c) Veauthier, J. M.; Schelter, E. J.; Carlson, C. N.; Scott, B. L.; Da Re, R. E.; Thompson, J. D.; Kiplinger, J. L.; Morris, D. E.; John, K. D. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5841–5849. (d) Spencer, L. P.; Schelter, Yang, P.; Gdula, R. L.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Kiplinger, J. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 3795–3798.
- (7) Newell, B. S.; Rapp, A. K.; Shores, M. P. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1595–1606.
- (8) (a) Le Borgne, T.; Lance, M.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 313–317. (b) Salmon, L.; Thuéry, P.; Rivière, E.; Girerd, J. J.; Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2003**, 2872–2880. (c) Salmon, L.; Thuéry, P.; Rivière, E.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 83–93.
- (9) (a) Diaconescu, P. L.; Cummins, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7660–7661. (b) Evans, W. J.; Kozimor, S. A.; Ziller, J. W.; Kaltsoyannis, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14533–14547. (c) Monreal, M. J.; Diaconescu, P. L. *Organometallics* **2008**, *27*, 1702–1706. (d) Nocton, G.; Horeglad, P.; Pécaut, J.; Mazzanti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16633–16645. (e) Schelter, E. J.; Wu, R.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 2993–2996.
- (10) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH: New York, 1993.
- (11) (a) Moreira, IdP. R.; Costa, R.; Filatov, M.; Ilias, F. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 764–774. (b) Bencini, A. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3820–3831. (c) Neese, F. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 526–563. (d) Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 10757–10816. (e) Onofrio, N.; Mouesca, J. M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5577–5586. (f) Peralta, J. E.; Melo, J. I. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 1894–1899. (g) Roy, L. E.; Hughbanks, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 568–575. (h) Noh, E. A. A.; Zhang, J. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2008**, *867*, 33–38. (i) Noh, E. A. A.; Zhang, J. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2009**, *896*, 54–62. (j) Atanasov, M.; Comba, P.; Hausberg, S.; Martin, B. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2306–2314. (k) Yan, F.; Chen, Z. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6295–6300. (l) Caballol, R.; Castell, O.; Illas, F.; Moreira, I.; de, P. R.; Malrieu, J. P. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7860–7866. (m) Paulovic, J.; Cimpoesu, F.; Ferbinteanu, M.; Hirao, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3321–3331.
- (12) (a) Ferrando-Soria, J.; Castellano, M.; Yuste, C.; Lioret, F.; Julve, M.; Fabelo, O.; Ruiz-Pérez, C.; Stiriba, S. E.; Ruiz-García, R.; Cano, J. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1666–1678. (b) Gillon, B.; Mathonire, C.; Ruiz, E.; Alvarez, S.; Cousson, A.; Rajendiran, T. M.; Kahn, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14433–14441. (c) Ciofini, I.; Daul, C. A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238–239*, 187–209. (d) Costuas, K.; Valenzuela, M. L.; Vega, A.; Moreno, Y.; Pena, O.; Spodine, E.; Saillard, J.-Y.; Diaz, C. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *329*, 129–134. (e) Kortus, J. C. R. *Chim.* **2007**, *10*, 65–67. (f) Fouqueau, A.; Casida, M. E.; Daku, L. M. L.; Hauser, A.; Neese, F. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 044110–23.
- (13) (a) Bencini, A.; Costes, J. P.; Dahan, F.; Dupuis, A.; Garcia-Tojal, J.; Gatteschi, D.; Totti, F. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2150–2156. (b) Korzeniak, T.; Desplanches, C.; Podgajny, R.; Giménez-Saiz, C.; Stadnicka, K.; Rams, M.; Sieklucka, B. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2865–2872. (c) Zhekova, H.; Seth, M.; Ziegler, T. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 1858–1866.
- (14) (a) Noodleman, L. J.; Davidson, E. R. *Chem. Phys.* **1986**, *109*, 131–143. (b) Noodleman, L. J.; Peng, C. Y.; Case, D. A.; Mouesca, J. M. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 199–244.
- (15) (a) Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 1391–1400. (b) Ruiz, E.; Rodríguez-Fortea, A.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 982–989. (c) Nunzi, F.; Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 618–621. (d) Ruiz, E.; Cauchy, T.; Cano, J.; Costa, R.; Tercero, J.; Alvarez, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7420–7426.
- (16) (a) Meskaldji, S.; Belkhir, A.; Belkhir, L.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. C. R. *Chim.* **2012**, *15*, 184–191. (b) Meskaldji, S.; Zaiter, A.; Belkhir, L.; Boucekkine, A. *Theor. Chem. Acc.* **2012**, *131*, 1151–9. (c) Roger, M.; Belkhir, L.; Arliguie, T.; Thuéry, P.; Boucekkine, A.; Ephritikhine, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 33–42.
- (17) Páez-Hernández, D.; Murillo-López, J. A.; Arratia-Pérez, R. *Organometallics* **2012**, *31*, 6297–6304.
- (18) (a) Arnold, P. L.; Jones, G. M.; Odoh, S. O.; Schreckenbach, G.; Magnani, N.; Love, J. B. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 221–227. (b) Gagliardi, L.; Roos, B. O. *Nature* **2005**, *433*, 848–851. (c) La Macchia, G.; Bryanda, M.; Gagliardi, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 6210–6213. (d) Zhou, J.; Sonnenberg, J. L.; Schlegel, H. B. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6545–6551. (e) Roos, B. O.; Borin, A. C.; Gagliardi, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1469–1472.
- (19) Streitwieser, A.; Müller-Westerhoff, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7364.
- (20) (a) Lam, O. P.; Heinemann, F. W.; Meyer, K. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1538–1547. (b) Schmidt, A.-C.; Heinemann, F. W.; Lukens, W. W.; Jr.; Meyer, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11980–11993.
- (21) Larch, C. P.; Cloke, F. G. N.; Hitchcock, P. B. *Chem. Commun.* **2008**, 82–84.
- (22) Figgis, B. N.; Hitchman, M. A. *Ligand Field Theory and Its Applications*; Wiley: New York, 2000.
- (23) (a) Barone, V.; Bencini, A.; Gatteschi, D.; Totti, F. *Chem. - Eur. J.* **2002**, *8*, 5019–5027. (b) Onishi, T.; Yamaki, D.; Yamaguchi, K.; Takano, Y. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9747–9761. (c) Shoji, M.;

Koizumi, K.; Kitagawa, Y.; Kawakami, T.; Yamanaka, S.; Okumura, M.; Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *432*, 343–347.

(24) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* **1976**, *32*, 751–767.

(25) (a) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899. (b) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; OUP: Oxford, 1990. (c) Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833. (d) Mountain, A. R. E.; Kaltsoyannis, N. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13477. (e) Jones, M. B.; Gaunt, A. J.; Gordon, J. C.; Kaltsoyannis, N.; Neu, M. P.; Scott, B. L. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1189. (f) Schnaars, D. D.; Gaunt, A. J.; Hayton, T. W.; Jones, M. B.; Kirker, I.; Kaltsoyannis, N.; May, L.; Reilly, S. D.; Scott, B. L.; Wu, G. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8557. (g) Vlaisavljevich, B.; Miro, P.; Cramer, C. J.; Gagliardi, L.; Infante, I.; Liddle, S. T. *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 8424. (h) Arnold, P. L.; Turner, Z. R.; Kaltsoyannis, N.; Pelekanaki, P.; Bellabarba, R. M.; Tooze, R. P. *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 9623. (i) Petit, L.; Adamo, C.; Maldivi, P. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8517. (j) Manna, D.; Mula, S.; Bhattacharyy, A.; Chattopadhyay, S.; Ghanty, T. K. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 1332. (k) Rodríguez, J. I.; Köster, A. M.; Ayers, P. W.; Santos-Valle, A.; Vela, A.; Merino, G. *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 1082. (l) Rodríguez, J. I.; Bader, R. F. W.; Ayers, P. W.; Michel, C.; Götz, A. W.; Bo, C. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *472*, 149. (m) Kaltsoyannis, N. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3407. (n) Neidig, M. L.; Clark, D. L.; Martin, R. L. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 394–406. (o) Kozimor, S. A.; Yang, P.; Batista, E. R.; Boland, K. S.; Burns, C. J.; Clark, D. L.; Conradson, S. D.; Martin, R. L.; Wilkerson, M. P.; Wolfsberg, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12125–12136. (p) Löble, M. W.; Keith, J. M.; Altman, A. B.; Stieber, S. C. E.; Batista, E. R.; Boland, K. S.; Conradson, S. D.; Clark, D. L.; Pacheco, J. L.; Kozimor, S. A.; Martin, R. L.; Minasian, S. G.; Olson, A. C.; Scott, B. L.; Shuh, D. K.; Tylliszczak, T.; Wilkerson, M. P.; Zehnde, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2506–2523.

(26) (a) Mayer, I. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *97*, 270. (b) Nalewajski, R. F.; Mrozek, J. *Int. J. Quantum Chem.* **1994**, *51*, 187. (c) Nalewajski, R. F.; Mrozek, J.; Michalak, A. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *61*, 589.

(27) (a) ADF2014.07, SCM; Theoretical Chemistry; Vrije University: Amsterdam, The Netherlands; <http://www.scm.com>. (b) Fonseca Guerra, C.; Snijders, J. G.; te Velde, G.; Baerends, E. J. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391. (c) te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; van Gisbergen, S. J. A.; Guerra, C. F.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.

(28) (a) van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597–4610. (b) van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783–9792. (c) van Lenthe, E.; Ehlers, A.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8943–8953. (d) van Lenthe, E.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6505–6516.

(29) (a) Elkechai, A.; Belkhiri, L.; Amarouche, M.; Clappe, C.; Boucekkine, A.; Hauchard, D.; Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2009**, 2843–2849. (b) El Kechai, A.; Meskaldji, S.; Boucekkine, A.; Belkhiri, L.; Bouchet, D.; Amarouche, M.; Clappe, C.; Hauchard, D.; Ephritikhine, M. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2010**, *954*, 115–123. (c) Meskaldji, S.; Belkhiri, L.; Arliguie, T.; Fourmigué, M.; Ephritikhine, M.; Boucekkine, A. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3192–3200. (d) El Kechai, A.; Boucekkine, A.; Belkhiri, L.; Hauchard, D.; Clappe, C.; Ephritikhine, M. *C. R. Chim.* **2010**, *13*, 860–869.

(30) (a) Schreckenbach, G.; Shamov, G. A. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 19–29. (b) Xiao, H.; Li, J. *Chin. J. Struct. Chem.* **2008**, *27*, 967–974. (c) García-Hernandez, M.; Lauterbach, C.; Krüger, S.; Matveev, A.; Rösch, N. *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 834–846.

(31) (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *37*, 785–789.

(32) (a) Graves, C. R.; Yang, P.; Kozimor, S. A.; Vaughn, A. E.; Clark, D. L.; Conradson, S. D.; Schelter, E. J.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Hay, P. J.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5272–5285. (b) Fox, A. R.; Creutz, S. E.; Cummins, C. C. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6632–6634. (c) Cavigliasso, G.; Kaltsoyannis, N. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6828–6839.

(33) (a) 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*, 7477–7488. (b) Clark, A. E.; Martin, R. L.; Hay, P. J.; Green, J. C.; Jantunen, K. C.; Kiplinger, J. L. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5481–5491.

الملخص:

تعالج أعمال هذه الأطروحة، الخصائص الإلكترونية و المغناطيسية لسلسلتين من المعقدات متعددة النوى لليورانيوم (V) و (IV) مربوطة بجسور أوكسيجينية و ذات صيغ كيميائية $[((^{nP,Me}ArO)_3tacn)U^V]_2(\mu-O)_2$ و $K_2[((^{nP,Me}ArO)_3tacn)U^{IV}]_2(\mu-O)_2$ ، والمعدقات ثنائية الصيغة $[UO_2(dbm)_2K(18C6)]_2$ و ثلاثية الصيغة $[UO_2(L)]_3$ ذات التكافؤ الخماسي ، التي تم توليفها من طرف فريق K. Meyer ، والمعدقات ثنائية الصيغة M. Mazzanti ، والتي تكويناتها $U^VO_2^{+...}U^VO_2^{+...}U^VO_2^{+}$ و $U^VO_2^{+...}U^VO_2^{+}$ على التوالي. من أجل ذلك قمنا بحسابات على مستوى نظرية تابعة دالة الكثافة النسبية (DFT) مدمجة مع طريقة كسر التناظر BS و تابعة الدالة الهجينة B3LYP.

رغم محدودتي الطريقة المستعملة DFT/ZORA/B3LYP/BS ، إلا أنها قادرة على التنبؤ بسلوك الانجذاب المغناطيسي ومضاد الانجذاب المغناطيسي لهذه المركبات والتي تبين أن هناك توافق كبير مع المعطيات البيبلوغرافية.

الكلمات المفتاحية : DFT/ZORA ، كسر التناظر (BS) ، B3LYP ، الاقتران المغناطيسي ، الثابت J .

Résumé :

Ces travaux de thèse de doctorat, traite les propriétés électroniques et magnétiques de deux séries de complexes polynucléaires de l'uranium (V) et (IV) pontés par des ligands oxo et de formules $[((^{nP,Me}ArO)_3tacn)U^V]_2(\mu-O)_2$ et $K_2[((^{nP,Me}ArO)_3tacn)U^{IV}]_2(\mu-O)_2$, synthétisés par K. Meyer et al., et ceux du dimère $[UO_2(dbm)_2K(18C6)]_2$ et trimère $[UO_2(L)]_3$ pentavalent synthétisés par M. Mazzanti et al., et dont les configurations sont $U^VO_2^{+...}U^VO_2^{+}$ et $U^VO_2^{+...}U^VO_2^{+}$, respectivement.

Nous avons mis en œuvre pour cela, des calculs au moyen de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) relativiste combinée avec l'approche de la Symétrie Brisée (BS) et la fonctionnelle hybride B3LYP.

La méthode DFT/ZORA/B3LYP/BS utilisée, en dépit des ses limites, a pu prédire le comportement ferromagnétique et antiferromagnétique de tels composés en très bon accord avec les données bibliographiques.

Mots clés : DFT/ZORA, Symétrie Brisée (BS), B3LYP, Couplage magnétique, constante J.

Abstract :

The aim of this work, was to undertaken a theoretical study on electronic and magnetic properties of polynuclear uranium (V) and (IV) systems oxo-bridged synthesized by K. Meyer et al., and M. Mazzanti et al., for the two U(V) and U(IV) binuclear $[((^{nP,Me}ArO)_3tacn)U^V]_2(\mu-O)_2$, $K_2[((^{nP,Me}ArO)_3tacn)U^{IV}]_2(\mu-O)_2$ complexes, and the pentavalent dioxo $[UO_2(dbm)_2K(18C6)]_2$ and trioxo $[UO_2(L)]_3$ analogous.

All computations were undertaken using the relativistic density functional theory (DFT), coupled with the broken symmetry (BS) approach and the hybrid B3LYP method.

Our DFT/ZORA/BS/B3LYP recipe, despite its limits, has predicted satisfactory the Ferro and antiferromagnetic exchange coupling within such complexes in excellent agreement with experience.

Keywords : DFT/ZORA, Broken Symmetry (BS), B3LYP, magnetic coupling, J constant.