



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :

Lazreg Kouider

Le : Mercredi 26 juin 2019

Etude théorique des complexes des actinides et lanthanides à pont halogéné ou apparenté

Jury :

<i>M</i>	<i>SELLAMI Mohamed</i>	<i>MAA</i>	<i>Université de Biskra</i>	<i>Président</i>
<i>Mme</i>	<i>AGGOUN Siham</i>	<i>MAA</i>	<i>Université de Biskra</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Mme</i>	<i>DJAOUA Hanane</i>	<i>MCB</i>	<i>Université de Biskra</i>	<i>Examinatrice</i>

Année universitaire : 2018/2019

Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Un mémoire nécessite plusieurs mois de travail. Pendant tous ces mois de travail, je rencontre un certain nombre de personnes qui vont m'aider, m'accompagner, ma supporter pour rédiger ce mémoire. Il est donc normal de commencer par remercier toutes les personnes qui ont compté en début de mémoire.

*Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à mon encadrant Mme **AGGOUN. Siham** pour l'orientation, la confiance, la patience qu'on constitué un apport considérable sans laquelle ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port.*

*J'adresse mes respectueux remerciements à M. **SELLAMI. Mohamed**. Assistant à L'université de Biskra pour avoir accepté d'être membre de jury.*

*Mes respectueux remerciements aussi à Mme **DJOUAMA Hanane**. MCB à L'université de Biskra afin de juger ce travail.*

Je tiens aussi à exprimer mes remerciements à tous mes enseignants depuis mes premières années d'études.

Dédicace

A mon père

À ma mère

À mes frères et sœurs

À tous ceux que j'aime

Je dédie ce modeste travail.

Table des matières

Table des matières	i
Liste des abréviations	ii
Liste des figures	iii
Liste des tableaux	iv
Introduction générale	1
Références bibliographiques.....	3
 Chapitre I : Généralité sur les actinides et les lanthanides	
I.1. Introduction	4
I.2. Les lanthanides (Ln) et les actinides (An).....	5
I.2.1. Propriétés fondamentales	5
I.2.1.1. Propriétés électroniques	5
I.2.1.2. Le degré d'oxydation	6
I.2.1.3. Orbitales f.....	7
I.2.2. Propriétés des ions Ln ³⁺ et An ³⁺	8
I.2.2.1. Le nombre de coordination (CN).....	8
I.2.2.2. Les variations des rayons ioniques	8
I.3. Références bibliographiques	10
 Chapitre II : Aspects théorique et méthodologie	
II .1. Introduction	11
II.2. Les méthodes quantiques	11
II.2.1. Equation de Schrödinger.....	11
II.2.2. Méthodes Hartree-Fock	13
II.2.2.1 Méthodes RHF et UHF.....	15
II.2.2.1.1. Formalisme RHF.....	15
II.2.2.1.2. Formalisme UHF.....	15
II.2.3. Méthodes post-Hartree Fock.....	16
II .3. La Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	18

II .3.1. Aperçu historique :	18
II .3.2. Principes de la théorie DFT : théorèmes de Kohn et Hohenberg.....	19
II .3.2.a. Premier Théorème de Hohenberg et Kohn (HK1).....	19
II .3.2. b. Deuxième théorème (HK2).....	19
II .3.3. Les équations de Kohn et Sham.....	19
II .3.4. Les différentes approximations en DFT.....	21
II .3.4.1. Approximation de la Densité Locale ou LDA.....	21
II .3.4.2. Approximation du Gradient Généralisé ou GGA.....	22
II .3.4.3. Les fonctionnelles Hybrides.....	22
II.5. Succès et limites de la DFT.....	22
II.6. Références bibliographiques.....	24
Chapitre III : Etude théorique des complexes de type : (M-L)₂(μ-RX₂)	
(L : ligand, M : Métal, X : Cl, N ; S...)	
III.1. Introduction	26
III.2. Etudes théorique de complexe {[^t BuNON]ThCl ₂] ₂	27
III.2.1. Détails des calculs.....	27
III.2.2. Analyse géométrique et structurale.....	27
III.2.3. Analyse de population Mulliken et Hirshfeld.....	29
III.2.4. Analyse orbitalaire	30
III.3. Etude théorique de l'effet du pont azoté dans les complexes [(C ₅ Me ₄ H) ₂ Lu] ₂ (μ-η ³ :η ³ -C ₁₂ H ₈ N ₂) et [(C ₅ Me ₄ H) ₂ La](μ-η ⁴ :η ² -C ₁₂ H ₈ N ₂)- [La(THF)(C ₅ Me ₄ H) ₂].....	32
III.3.1. Détails des calculs.....	32
III.3.2. Analyse géométrique et structurale.....	33
III .3.3. Analyse orbitalaire.....	35
III.3.4. Analyse des charges de Hirshfeld	36
III .4. Etude comparative des complexes [(C ₅ Me ₅) ₂ La(μ-SPh)] ₂ et [(C ₅ Me ₅) ₂ Y(μ-SPh)] ₂	36
III.4.1. Détails des calculs.....	37
III.4.2. Analyse géométrique et structurale.....	37
III .4.3. Analyse orbitalaire.....	39
III.4.4. Analyse de population Mulliken.....	40

III.5. Conclusion	41
III.6. Références bibliographiques.....	42
Conclusion générale	43

Liste des abréviations

- Ln** : Lanthanide
- An** : Actinide
- ADF** : Amsterdam Density Functional
- DFT** : Density Functional Theory (théorie de la fonctionnelle de la densité).
- GGA** : Generalized Gradient Approximation (Approximation du Gradient Généralisée)
- LDA** : Local Density Approximation (Approximation de la Densité Locale)
- SCF** : Self Consistent Field (champ auto-coherent)
- BLYP** : Becke-Lee-Yang-Parr
- PBE** : Perdew, Burke et Ernzenhorf
- PW91** : Perdew –Wang 91
- ZORA** : Zero-Order Regular Approximation
- OM** : Orbitale Moléculaire
- HOMO** : Highest Occupied Molecular Orbital (Orbitale la plus Haute Occupée)
- LUMO** : Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Orbitale la plus Basse Vacante)
- Me**: Methyl (CH₃)
- ^tBu** : Tertiobutyle (-C(CH₃)₃)
- CN** : Coordination Number (Nombre de Coordination)
- THF** : Tetrahydrofurane ((CH₂)₄O)
- OCC** : Occupation

Liste des figures

Figure I.1 :	Classification périodique des lanthanides et des actinides	4
Figure I.2 :	Représentation des orbitales f (ensemble générale)	7
Figure III.1 :	Structure expérimentale et géométrie optimisée du complexe $\{[{}^t\text{BuNON}]\text{ThCl}_2\}_2$	27
Figure III.2 :	Structure des complexes $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{La}](\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\text{-}$ $[\text{La}(\text{THF})(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2]$, $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Lu}]_2(\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$	33
Figure III.3 :	Diagramme orbitalaire DFT des complexes (1) et (2)	36
Figure III.4 :	Structure expérimentale des complexes $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{La}(\mu\text{-SPh})]_2$ et $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Y}(\mu\text{-SPh})]_2$ obtenue par diffraction des rayons X	37
Figure III.5 :	Les géométries optimisées des complexes $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{La}(\mu\text{-SPh})]_2$ et $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Y}(\mu\text{-SPh})]_2$ obtenue par diffraction des rayons X	38

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Configuration électronique et les rayons ioniques des lanthanides et des actinides	5
Tableau I.2 : Degrés d'oxydation des lanthanides et des actinides	7
Tableau I.3 : Rayons ioniques (en Å) des ions trivalents des lanthanides (III) et des actinides (III) pour différents nombres de coordination	9
Tableau III.1 : Principales données structurales des géométries expérimentales et des géométries optimisées du complexe {[BuNON]ThCl ₂] ₂	28
Tableau III.2. Les charges du Mulliken et Hirshfeld du complexe {[BuNON]ThCl ₂] ₂	30
Tableau III.3. Les énergies des orbitales moléculaires frontières du complexe {[BuNON]ThCl ₂] ₂	31
Tableau III.4. Les orbitales moléculaires du complexe {[BuNON]ThCl ₂] ₂	32
Tableau III.5. Les principales données structurales des géométries expérimentales et des géométries optimisées des complexes (1) et (2)	34
Tableau III.6. Les charges de Hirshfeld des complexes (1) et (2)	36
Tableau III.7. Principales données structurales des géométries expérimentales et des géométries optimisées des complexes [(C ₅ Me ₅) ₂ La(μ -SPh)] ₂ et [(C ₅ Me ₅) ₂ Y(μ -SPh)] ₂	38
Tableau III.8. Les orbitales moléculaires des complexes [(C ₅ Me ₅) ₂ La(μ -SPh)] ₂ et [(C ₅ Me ₅) ₂ Y(μ -SPh)] ₂	40
Tableau III.9. Les charges nettes de Mulliken des complexes [(C ₅ Me ₅) ₂ La(μ -SPh)] ₂ et [(C ₅ Me ₅) ₂ Y(μ -SPh)] ₂	41

Introduction

Générale

Historiquement, les lanthanides et les actinides sont regroupés sous le nom de terres rares. Cette dénomination est liée à la difficulté que les chimistes avaient à les isoler sous une autre forme que l'oxyde, très réfractaire (anciennement qualifié de terre en chimie). Leur "rareté" provient de leur faible concentration dans les minerais, mais leur abondance dans l'écorce terrestre n'est toutefois pas négligeable. Les premiers minerais contenant des lanthanides sont découverts dès la fin du XVIII^e siècle en Suède, mais il faut attendre 1907 pour que leur composition soit véritablement élucidée. Même si *M.H. Klaproth* isole l'uranium dès 1789, la caractérisation des actinides se fait essentiellement au XX^e siècle. En effet, à l'exception de l'actinium, du thorium, du protactinium et de l'uranium, les actinides n'existent pas à l'état naturel, et sont donc générés artificiellement par réactions nucléaires [1].

La chimie des complexes organométalliques des lanthanides et actinides, connaît un grand développement ces dernière années, ce grand intérêt de ces composés comme réactifs dans la synthèse organique et en tant que catalyseurs homogènes très actifs.

La chimie des complexes organométalliques des lanthanides et actinides, connaît un développement remarquable tant sur le plan expérimental que théorique. Les propriétés électroniques et spectroscopiques des éléments f permettent leur utilisation dans de nombreux domaines en tant que catalyseurs, sondes magnétiques, marqueurs ou matériaux luminescents.

L'étude des composés des éléments f à pont halogéné ou apparenté prend une grande importance dans la chimie organométallique en raison de leur déférentes propriétés et applications [2-3].

Nous nous sommes intéressés à la question en entreprenant une étude théorique sur des composés d'éléments f. Des complexes de type $(M-L)_2(\mu-RX_2)$ ($M = Lu, La, Th$ et Y , $X=Cl, N$ et S) seront à titre d'exemple étudiés. Nous mettons en œuvre des calculs quantiques dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT (Density Functional Theory). Cette méthode s'est montrée particulièrement avantageuse par rapport aux méthodes *ab initio*.

Nous utiliserons le code du programme ADF (Amsterdam Density Functional) [4]. Qui est parfaitement adapté au traitement des gros systèmes organométalliques d'élément lourds.

Ce travail est donc dédié à l'étude de la structure électronique et moléculaire des composés de lanthanides et d'actinides à pont halogéné ou apparenté.

Outre une introduction générale, ce travail est présenté en trois chapitres : Le premier chapitre est porte sur un bref rappel sur la chimie de coordination des éléments Lanthanides et Actinides et leurs propriétés chimiques. Le deuxième chapitre consacre sur les méthodes quantiques de la chimie théorique, notamment la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ; qui s'est imposée, durant les dernières années, dans la communauté scientifique, et a notamment eu beaucoup de succès pour l'évaluation de nombreuses propriétés de l'état fondamental pour de grands systèmes, et en particulier pour les complexes contenant des actinides et lanthanides.

L'essentiel des résultats obtenus dans le cadre de notre travail de recherche est présentés dans le troisième chapitre ; ce chapitre porte sur l'étude structurale et géométrique des complexes d'actinides et lanthanides à pont halogéné de formule générale : $(M-L)_2(\mu-RX_2)$ (M= Lu, La, Th. et Y, X=Cl, N et S) et l'effet de la zone du pont halogéné ou apparenté.

Nous étudions le rôle sélectif des ligands et la nature des liaisons Métal –ligand.

Les conclusions de ce travail et les perspectives attendues seront ensuite présentées.

Références bibliographiques

[1] N. Kaltsoyannis, P. Scott, *The f elements, Oxford Chemistry Primers*, Oxford University Press, (1999).

[2] (a) M.D. Fryzuk, S.A. Johnson, *Coord. Chem. Rev.*, 200 (2000) 379.

(b) F. Tuczek, N. Lehnert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 37 (1998) 2636.

[3] (a) E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* (1973) 2, 41. (b) L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* (1988) 88, 322. (c) G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.* 205(1992) 99, 84. (d) E. van Lenthe, J. G. Snijders, E. J. Baerends *J. Chem. Phys.* (1996) 105, 6505. (e) E. van Lenthe, A. E. Ehlers, E. J. Baerends, *J. Chem Phys.* (1999) 110, 8943.

[4] ADF2012.01, SCM; Theoretical Chemistry, Vrije University: Amsterdam, The Netherlands; <http://www.scm.com>

Chapitre I :
Généralité sur des Lanthanides
(4f) et d'Actinides (5f)

I.1. Introduction

Les éléments lanthanides (4f) et actinides (5f) se positionnent en bas du tableau périodique de Mendeleïev constituant le bloc f (voir **Figure I.1**). Ces éléments possèdent dans leur état d'oxydation +III, des propriétés physico-chimiques similaires et très proches [1], rendant leur séparation difficile [2]. En conséquence, la complexation de ces ions trivalents par des ligands sélectifs, constitue un problème crucial pour le traitement des déchets radioactifs produits par l'industrie nucléaire.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser tout d'abord à quelques données et propriétés fondamentales des actinides et des lanthanides, à leurs orbitales f, aux caractéristiques structurales et électroniques de leurs complexes ainsi qu'à leurs similitudes et différences au degré d'oxydation +III.

1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112						
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub						

Lanthanides

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

Actinides

90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figure I.1 : Classification périodique des lanthanides et des actinides.

I.2. Les lanthanides (Ln) et les actinides (An)

I.2.1. Propriétés fondamentales

I.2.1.1. Propriétés électroniques

Les structures électroniques de la série des lanthanides correspondent au remplissage des orbitales 4f et celles des actinides au remplissage des orbitales 5f. des similitudes de comportement chimique seront observées entre les éléments des deux familles ayant le même remplissage électronique de la sous-couche f, comme par exemple, l'américium et l'euporium, (voir **Tableau I.1**) [3].

Chacune de ces deux séries est construite par le remplissage progressif des orbitales f. Il s'agit de **4f** pour la série des lanthanides, et **5f** pour les actinides, pour tous les éléments An/Ln, les configurations électroniques ainsi que leurs noms, le symbole de chaque atome et le numéro atomique correspondant sont représentées dans le **tableau I.1**, les deux atomes Xe et Rn représentent les électrons de cœur pour les Lanthanides et les Actinides respectivement [4].

Nom de l'élément	Symbole	Z	Configuration électronique à l'état fondamental				Rayon/pm	
			Ln	Ln ⁺²	Ln ⁺³	Ln ⁺⁴	Ln	Ln ^{+3*}
Lanthane	La	57	[Xe]6s ² 5d ¹	[Xe]5d ¹	[Xe]4f ⁰		188	116
Cérium	Ce	58	[Xe]4f ¹ 6s ² 5d ¹	[Xe]4f ²	[Xe]4f ¹	[Xe]4f ⁰	183	114
Praséodyme	Pr	59	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ³	[Xe]4f ²	[Xe]4f ¹	182	113
Néodyme	Nd	60	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ⁴	[Xe]4f ³		181	111
Prométhéum	Pm	61	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁵	[Xe]4f ⁴		181	109
Samarium	Sm	62	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁶	[Xe]4f ⁵		180	108
Euporium	Eu	63	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁷	[Xe]4f ⁶		199	107
Gadolinium	Gd	64	[Xe]4f ⁷ 6s ² 5d ¹	[Xe]4f ⁷ 5d ¹	[Xe]4f ⁷		180	105
Terbium	Tb	65	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁹	[Xe]4f ⁸	[Xe]4f ⁷	178	104
Dysprosium	Dy	66	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰	[Xe]4f ⁹	[Xe]4f ⁸	177	103
Holmium	Ho	67	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹¹	[Xe]4f ¹⁰		176	102
Erbium	Er	68	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹²	[Xe]4f ¹¹		175	100
Thulium	Tm	69	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹³	[Xe]4f ¹²		174	99
Ytterbium	Yb	70	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴	[Xe]4f ¹³		194	99
Lutécium	Lu	71	[Xe]4f ¹⁴ 6s ² 5d ¹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹	[Xe]4f ¹⁴		173	98

Nom de l'élément	Symbole	Z	Configuration électronique a l'état fondamental			Rayon/pm	
			M	M ⁺³	M ⁺⁴	M	M ^{+3*}
Actinium	Ac	89	[Rn]6d ¹ 7s ²	[Rn]5f ⁰		111	99
Thorium	Th	90	[Rn]6d ² 7s ²	[Rn]5f ¹	[Rn]5f ⁰		94
Protactinium	Pa	91	[Rn]5f ² 7s ² 6d ¹	[Rn]5f ²	[Rn]5f ¹	104	90
Uranium	U	92	[Rn]5f ³ 7s ² 6d ¹	[Rn]5f ³	[Rn]5f ²	103	89
Neptunium	Np	93	[Rn]5f ⁴ 7s ² 6d ¹	[Rn]5f ⁴	[Rn]5f ³	101	87
Plutonium	Pu	94	[Rn]5f ⁶ 7s ²	[Rn]5f ⁵	[Rn]5f ⁴	100	86
Américium	Am	95	[Rn]5f ⁷ 7s ²	[Rn]5f ⁶	[Rn]5f ⁵	98	85
Curium	Cm	96	[Rn]5f ⁷ 7s ² 6d ¹	[Rn]5f ⁷	[Rn]5f ⁶	97	85
Berkélium	Bk	97	[Rn]5f ⁹ 7s ²	[Rn]5f ⁸	[Rn]5f ⁷	96	83
Californium	Cf	98	[Rn]5f ¹⁰ 7s ²	[Rn]5f ⁹	[Rn]5f ⁸	95	82
Einsteinium	Es	99	[Rn]5f ¹¹ 7s ²	[Rn]5f ¹⁰	[Rn]5f ⁹		
Fermium	Fm	100	[Rn]5f ¹² 7s ²	[Rn]5f ¹¹	[Rn]5f ¹⁰		
Mendélévium	Md	101	[Rn]5f ¹³ 7s ²	[Rn]5f ¹²	[Rn]5f ¹¹		
Nobélium	No	102	[Rn]5f ¹⁴ 7s ²	[Rn]5f ¹³	[Rn]5f ¹²		
Lawrencium	Lr	103	[Rn]5f ¹⁴ 7s ² 6d ¹	[Rn]5f ¹⁴	[Rn]5f ¹³		

Tableau I.1. : Configuration électronique et les rayons ioniques des lanthanides et des actinides [5]

I.2.1.2. Le degré d'oxydation

Les degrés d'oxydation les plus stables sont ceux pour lesquels la couche f sera vide, pleine ou à moitié pleine.

Le degré d'oxydation le plus stable en solution aqueuse pour tous les lanthanides est le degré (III), cependant certains lanthanides comme le samarium, l'euporium et l'ytterbium peuvent exister à l'état d'oxydation (II) le lanthane ne se trouve qu'au degré d'oxydation (III) car la perte de trois électrons conduit à la configuration d'un gaz rare. On notera aussi la possibilité d'un état (IV) dans le cas du cérium, du praséodyme et du terbium. Pour les actinides, les degrés d'oxydation sont de (II) à (VII), mais le degré (III) est le plus stable de l'américium au mendélévium (voir **Tableau I.2**) [6].

Lanthanides														
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		II	II		II	II			II	II		II	II	
III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III
Actinides														
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
						II			II	II	II	II	II	
III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III
	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV					
		V	V	V	V	V								
				VI	VI	VI								
				VII	VII	VII								

Tableau I.2 : Degrés d'oxydation des lanthanides et des actinides [6]

I.2.1. 3. Orbitales f

Il existe 7 orbitales f. On peut donc au maximum y placer $7 \times 2 = 14$ électrons appariés au total.

Les orbitales f sont généralement représentées de deux manières différentes, soit en ensemble cubique, soit en ensemble général, selon la manière dont les orbitales sont combinées. L'ensemble cubique comprend f_{xyz} ; $f_{z(x^2-y^2)}$, $f_{z(y^2-z^2)}$ et $f_{y(z^2-x^2)}$; f_z^3 , f_x^3 et f_y^3 .

L'ensemble général, plus utile dans les environnements non cubiques, utilise une combinaison différente : f_z^3 ; f_{xz}^2 et f_{yz}^2 ; f_{xyz} ; $f_{z(x^2-y^2)}$, $f_{x(x^2-3y^2)}$ et $f_{y(3x^2-y^2)}$ [7].

La Figure I.2 illustre l'ensemble général.

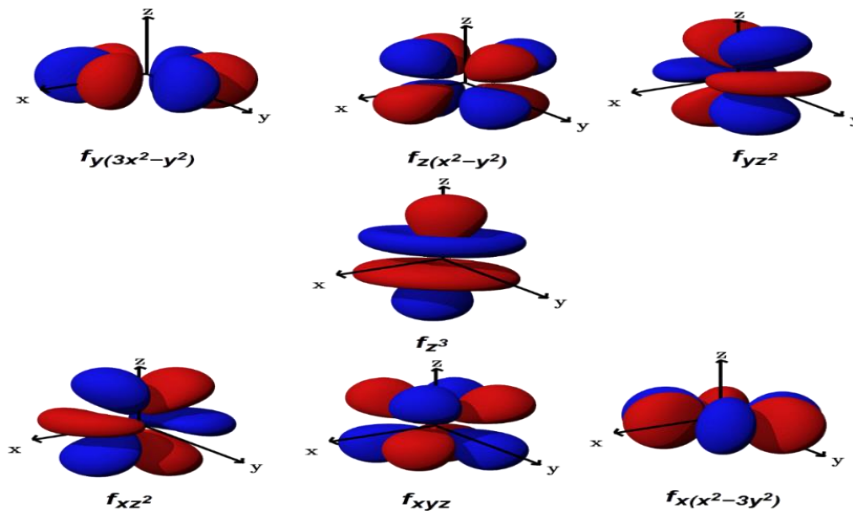


Figure I.2 : Représentation des orbitales f (ensemble générale)

I.2.2. Propriétés des ions Ln^{3+} et An^{3+}

I.2.2.1. Le nombre de coordination (CN)

Le caractère non directionnel de l'interaction métal-ligand se traduit par des nombres de coordination et des géométries associées très variables. La stéréochimie des complexes est donc dictée essentiellement par les répulsions stérique et électrostatique des ligands [8,9]. Pour les Lanthanides (III) généralement les nombres de coordination les plus fréquents se varient entre 6 et 12 mais des valeurs de 2 à 4 ont déjà été observées à l'état solide [10,11].

Très souvent, une décroissance globale du nombre de coordination est observée le long de la série (NC \sim 10 pour La^{3+} , NC \sim 8 pour Lu^{3+}) [12].

Ceci est associé à une décroissance régulière du rayon ionique. Les lanthanides (III) de numéro atomique faible ont un nombre de coordination plus grand que les lanthanides plus lourds [12]. Dans le cas des actinides, le nombre de coordination varie de huit (8) pour les lourds à neuf (9) pour les plus légers.

I.2.2.2. Les variations des rayons ioniques

Les deux séries 4f et 5f présentent une diminution du rayon ionique lorsque le numéro atomique (Z) des éléments augmente. Cette contraction monotone du rayon ionique s'explique par l'augmentation de la charge nucléaire effective lorsqu'un électron est ajouté dans les orbitales f profondes [13]. L'effet d'écran d'un électron 4f sur un autre électron de valence est faible entraînant une contraction progressive des orbitales 5s, 5p et 6s. 6p vers le cœur. Les deux familles Ln(III) et An(III) présentent des rayons ioniques similaires qui varient entre 0,9 Å et 1,1 Å, pour un nombre de coordination de 6 (tableau I.3). La taille des ions n'est donc pas un paramètre permettant de discriminer les deux familles d'éléments f (voir **Tableau I.3**) [14].

Ln (III)	CN = 6	CN = 7	CN = 8	CN = 9	CN = 10	CN = 12	An (III)	CN = 6	CN = 8
La	1,032	1,100	1,160	1,216	1,270	1,360	Ac	1,120	1,26
Ce	1,010	1,070	1,143	1,196	1,250	1,340	Th		
Pr	0,990		1,126	1,179			Pa	1,05	1,20
Nd	0,983		1,109	1,163	1,270		U	1,028	1,160
Pm	0,970		1,093	1,144			Np	1,011	1,141
Sm	0,958	1,020	1,079	1,132	1,240		Pu	0,995	1,123
Eu	0,947	1,010	1,066	1,120			Am	0,980	1,106
Gd	0,938	1,000	1,053	1,107			Cm	0,970	1,094
Tb	0,923	0,980	1,040	1,095			Bk	0,955	1,077
Dy	0,912	0,970	1,027	1,083			Cf	0,945	1,066
Ho	0,901		1,015	1,072	1,120		Es	0,934	1,053
Er	0,890	0,945	1,004	1,062			Fm	0,922	1,040
Tm	0,880		0,994	1,052			Md	0,912	1,028
Yb	0,868	0,925	0,985	1,042			No	0,902	1,017
Lu	0,861		0,977	1,032			Lr	0,896	1,010

Tableau I.3 : Rayons ioniques (en Å) des ions trivalents des lanthanides (III) et des actinides (III) pour différents nombres de coordination [14].

I.3. Références bibliographiques

- [1] Silva, R. J. ; Nitsche, H. *Radiochim. Acta* (1995), 70/71, 377.
- [2] Choppin, G. R.; Nash, K. L. *Radiochim. Acta* (1995), 70/71, 225.
- [3] Cotton. F. A; Wilkinson. G; *Advanced Inorganic Chemistry; A Comprehensive Text*; Interscience Publishers; (1967).
- [4] Bouzidi Y. (2008). *Contribution théorique DFT à l'étude de la différentiation Lanthanide(III)/Actinide(III) dans les complexes organométalliques. Mode de liaisons et rôle des orbitales f*. Thèse de Magister, Université El-hadj Lakhdar, Batna
- [5] Catherine. E; Housecroft; Alan. G; Sharpe; *Inorganic Chemistry*; Third Ed.; Pearson Prentice Hall; New Jersey, (2008).
- [6] Choppin. G. R. *Journal of Alloys and Compounds*; 223. 174; (1995).
- [7] Cotton. S; *Lanthanide and Actinide Chemistry; Inorganic Chemistry*; A Wiley Series of Advanced Textbooks; John Wiley & Sons Ltd; (2006).
- [8] Choppin, G. R. J. *Less. Common Met.* (1984), 100, 141-151.
- [9] Choppin, G. R. *In Lanthanides Probes in Life, Chemical and Earths Sciences*. Bünzli, J.C. G.; Choppin, G. R. Chap 1. *Chemical Properties of the Rare Earth Elements*; Elsevier. p 1-40: Amsterdam, (1989).
- [10] *Chimie Organométallique par Didier ASTRUC*, ED : EDP science, (2000).
- [11] *Physico-chimie inorganique par S.F.A.Kittle*, ED : De Boeck Université, (1999).
- [12] Aline NONAT, thèse de doctorat ; *complexes de lanthanides (III) pour développement de nouvelles sondes magnétiques et luminescentes*, université Joseph Fourier-Grenoble 1, France (2007).
- [13] Quadrelli. E. A; *Inorg Chem*; 167-169; 41; (2002); Pitzer. K. S; *Acc. Chem. Res*; 271-276; 12; (1979).
- [14] Choppin. G. R; Rizkalla. E. N; *In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths; Vol 18; Lanthanides Actinides Chemistry*; Gschneider. K. A; Eyring.Jr. L; Choppin. G.R; and Lander. G.H; Elsevier Science ; chap 128; (1994); Shannon.R. D; *Acta Cryst*; 751-767; A32; (1976).

Chapitre II

Aspects théoriques et méthodologie

II .1. Introduction

La chimie quantique tient compte de la structure électronique d'un système et repose sur l'équation de Schrödinger.

L'utilisation de méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « Modélisation Moléculaire ». Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Ainsi, la modélisation moléculaire peut par exemple permettre de se faire une idée précise de la structure de l'état de transition pour une réaction donnée, ce qui est difficile, voir impossible, pour la chimie expérimentale.

Le nombre d'études théoriques a fortement augmenté avec le développement des outils informatiques dans les 20 dernières années : des procédures de calculs numériques ainsi que des ordinateurs toujours plus puissants ont été mis au point, rendant ainsi possible l'étude des systèmes de plus en plus compliqués, et permettant l'utilisation de techniques de calculs et de niveaux de théorie de plus en plus poussés.

La chimie quantique consiste en l'utilisation de méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. En résolvant l'équation aux valeurs propres et vecteurs propres $H\Psi = E\Psi$, où H est l'hamiltonien non relativiste, E l'énergie totale et Ψ la fonction d'onde du système, il sera alors possible de déterminer toutes les informations du système étudié.

Il n'est cependant pas possible de résoudre rigoureusement une telle équation, mis à part pour des systèmes mono-électroniques, et des approximations ont donc dû être introduites dans la théorie quantique proposée dès les années 20 afin de pouvoir résoudre cette équation de façon approchée [1].

II.2. Les méthodes quantiques

II.2.1. Equation de Schrödinger

En chimie moléculaire, le but fondamental de toute méthode quantique est basé sur la résolution de l'équation dite de Schrödinger indépendante du temps. Nous pouvons alors

écrire l'équation suivante, pour laquelle l'opérateur Hamiltonien associé à l'énergie de l'état stationnaire E se nomme \hat{H} et Ψ est une fonction propre.

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (1)$$

La forme générale de l'opérateur Hamiltonien dans un contexte moléculaire prend en compte cinq contributions à l'énergie totale du système : les énergies cinétiques des électrons et des noyaux, l'énergie d'attraction électron-noyau, et les énergies de répulsions électron-électron et noyau-noyau. Sous forme mathématique, ce Hamiltonien \hat{H} prend la forme suivante en unités atomiques :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} \quad (2)$$

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2\right) \quad (3)$$

$$\hat{T}_n = \sum_{\alpha=1}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_\alpha}^2\right) \quad (4)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad \text{avec } |r_i - r_j| \text{ la distance entre les électrons } i \text{ et } j. \quad (5)$$

$$\hat{V}_{ne} = -\sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^n \frac{Z_\alpha}{|r_i - r_\alpha|} \quad \text{avec } |r_i - r_\alpha| \text{ la distance entre les électrons } i \text{ et } \alpha. \quad (6)$$

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{\alpha=1}^{n-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^n \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|r_\alpha - r_\beta|} \quad (7)$$

Avec Z_α et Z_β , les numéros atomiques respectifs associés aux noyaux α et β , $|r_\alpha - r_\beta|$ la distance entre ces deux noyaux.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes (à un électron). Dans le cas général, on doit avoir recours à des méthodes d'approximation. La résolution de l'équation (1) est souvent remplacée par la minimisation de $E[\Psi]$ connue sous le nom de principe variationnel [2,3], conduisant généralement à l'énergie exacte de l'état fondamental E^0 :

$$E^0 = \min_{\Psi} E[\Psi] \quad (8)$$

Dans le cas d'un système moléculaire constitué de n noyaux et de N électrons, l'opérateur hamiltonien électronique \hat{H} de l'équation (1) dans l'approximation des noyaux fixes de Born- Oppenheimer [4] est de la forme :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2\right) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^n \frac{Z_\alpha}{|r_i - r_\alpha|} \quad (9)$$

Cette approximation se base sur le fait que les noyaux d'un système moléculaire se déplacent beaucoup moins vite que les électrons. La relaxation électronique, suite à un mouvement nucléaire, peut ainsi être considérée comme instantanée. Il est donc possible de découpler ces deux mouvements, et de calculer l'énergie et la fonction d'onde électroniques d'un système en supposant les noyaux fixes. Ainsi, la corrélation présente dans le terme attractif électron-noyau est éliminée et l'énergie de répulsion noyau-noyau devient une constante pour une géométrie donnée [4].

La résolution de cette équation (9) est encore complexe, car les mouvements des électrons dépendent les uns des autres. L'approximation orbitalaire a permis de simplifier cette résolution en écrivant la fonction d'onde de ce système Ψ à plusieurs électrons comme étant le produit de fonctions d'onde à un électron $\Phi_i(x)$ soit :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) \approx \Phi_1(x_1)\Phi_2(x_2) \dots \Phi_n(x_n) \quad (10)$$

Cette fonction d'onde dite de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli qui stipule que la fonction d'onde doit être antisymétrique vis-à-vis de l'échange de deux électrons (fermions). Une petite modification peut néanmoins être effectuée de façon à réparer ce problème. La nouvelle fonction d'onde, respectant le principe de Pauli, se nomme déterminant de Slater [5].

La forme générale d'un déterminant de Slater est la suivante :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \Phi_1(x_1) & \dots & \Phi_n(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(x_n) & \dots & \Phi_n(x_n) \end{bmatrix} \quad (11)$$

ou $\frac{1}{\sqrt{n!}}$: facteur de normalisation

La solution du problème électronique peut alors être obtenue par les méthodes qui utilisent l'équation (11) pour résoudre l'équation de Schrödinger (9). Citons par exemple les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-HF [6].

II.2.2. Méthodes Hartree-Fock

Dans la méthode Hartree-Fock [7,8], l'équation de Schrödinger associée à l'hamiltonien électronique \hat{H} du système est résolue selon le principe variationnel. La fonction d'onde $\Psi(x^n)$ est construite sous la forme d'un déterminant de Slater analogue à celui donné dans l'équation (11). En utilisant le déterminant de Slater d'essai $\tilde{\Psi}$ exprimé sur

la base de fonctions orthogonales monoélectroniques d'essai $\tilde{\Phi}_i(x_i)$ choisies arbitrairement, il est possible, dans ce cas, d'évaluer la fonction d'onde Hartree-Fock exacte Ψ^{HF} . L'énergie Hartree-Fock correspondante est donnée par l'expression :

$$E^{HF}[\tilde{\Psi}^{HF}] = \langle \tilde{\Psi}^{HF} | \sum_i \tilde{h}^0(i) | \tilde{\Psi}^{HF} \rangle + \left\langle \tilde{\Psi}^{HF} \left| \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \right| \tilde{\Psi}^{HF} \right\rangle = \sum_i \langle \tilde{\Phi}_i(x_1) | \tilde{h}^0(1) | \tilde{\Phi}_i(x_1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left\langle \tilde{\Phi}_i(x_1) \tilde{\Phi}_j(x_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \tilde{\Phi}_i(x_1) \tilde{\Phi}_j(x_2) \right\rangle - \left\langle \tilde{\Phi}_i(x_1) \tilde{\Phi}_j(x_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \tilde{\Phi}_i(x_2) \tilde{\Phi}_j(x_1) \right\rangle = \sum_i H^0(x_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (12)$$

Le premier terme J_{ij} est appelé intégrale coulombienne; il représente le terme classique (électrostatique) de répulsion électronique entre les électrons i et j ; le second terme d'échange K_{ij} est la conséquence de la forme antisymétrique du déterminant de Slater.

Le modèle HF est résolu à l'aide du principe variationnel de l'équation (8) : E^{HF} est minimisé sous la contrainte de la conservation de l'orthogonalité des orbitales $\tilde{\Phi}_i$ ($\langle \tilde{\Phi}_j | \tilde{\Phi}_j \rangle - \delta_{ij} = 0$) qui est introduite à l'aide de la technique des multiplicateurs de Lagrange (ε_{ij}) [4,9]:

$$\delta \{ (E^{HF}[\tilde{\Psi}] - \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} (\langle \tilde{\Phi}_j | \tilde{\Phi}_j \rangle - \delta_{ij})) \} = 0 \quad (13)$$

Après calculs, l'équation (13) devient équivalente à un système de n équations couplées :

$$\hat{F} | \tilde{\Phi}_i(x_1) \rangle = \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} | \tilde{\Phi}_j(x_1) \rangle \quad (i=1,n) \quad (14)$$

où \hat{F} , est l'opérateur de Fock défini selon l'équation:

$$\hat{F} = \hat{h}^0(x_1) + \sum_i (\hat{J}_i(x_1) - \hat{K}_i(x_1)) \quad (i=1,n) \quad (15)$$

\hat{h}^0 est l'opérateur mono-électronique représenté dans l'équation (3), \hat{J}_i et \hat{K}_i les opérateurs coulombiens et d'échange respectivement. L'opérateur \hat{J}_i (local) représente le potentiel moyen créé par les autres électrons, alors que l'opérateur \hat{K}_i désigne la correction, à apporter à ce potentiel, correction due à l'antisymétrie. Leurs actions sur la spin-orbitale $\tilde{\Phi}_{ij}(x_1)$, s'écrivent sous les deux formes suivantes :

$$\hat{J}_i(x_i) = \int \tilde{\Phi}_i^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \tilde{\Phi}_i(x_2) dx_2 \quad \text{Pour l'opérateur Coulombien} \quad (16)$$

$$\hat{K}_i(x_1) \tilde{\Phi}_i(x_1) = \tilde{\Phi}_i(x_1) \int \tilde{\Phi}_i^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \tilde{\Phi}_i(x_2) dx_2 \quad \text{Pour l'opérateur d'Echange} \quad (17)$$

La multiplication de chacun des membres de l'équation (15) par chacune des n fonctions $\langle \tilde{\Phi}_i |$ amène à la représentation matricielle (ε_{ij}) de l'opérateur \hat{F} dans la base des fonctions $\tilde{\Phi}_i$ par un nouveau jeu de fonctions $\tilde{\Phi}_i$, combinaisons linéaires de fonctions $\tilde{\varphi}_i$. Ces spin-orbitales $\tilde{\varphi}_i$, fonctions propres de l'opérateur \hat{F} , sont solutions de l'équation:

$$\hat{F}|\tilde{\varphi}_i\rangle = \varepsilon_i|\tilde{\varphi}_i\rangle \quad (\varepsilon_i = \varepsilon_{ii}) \quad (18)$$

II.2.2.1 Méthodes RHF et UHF

Nous avons exprimé les orbitales moléculaires par des spin-orbitales, c.-à-d. un produit entre une fonction de spin et une fonction spatiale. Ainsi, on peut classer les systèmes moléculaires en deux types, en fonction de leurs nombres d'électrons et de leurs configurations électroniques, ce qui donne deux types de formalismes : RHF (Restricted Hartree-Fock) et UHF (Unrestricted Hartree-Fock).

II.2.2.1.1. Formalisme RHF

Dans le déterminant de Slater de ces systèmes, les deux spin-orbitales correspondant aux électrons appariés ne diffèrent que par la fonction de spin. Dans ce cas, les systèmes, dits "à couches fermées" (Closed Shells), sont décrits par des orbitales moléculaires doublement occupées. Cela s'inscrit donc dans une description restreinte du système « Restricted Hartree-Fock », qui fonctionne uniquement si le nombre total d'électrons est pair.

II.2.2.1.2. Formalisme UHF

Toutes les molécules ou tous les états d'une molécule ne peuvent être décrits par un nombre pair d'électrons dans un système à couches fermées. On doit considérer des électrons non-appariés. On peut décrire dans ce cas les électrons α et β par différentes orbitales. On peut donc optimiser indépendamment leurs coefficients orbitales au cours du processus SCF : on parle alors de formalisme UHF « Unrestricted Hartree-Fock » dans le cas des systèmes à couches ouvertes « open-shells »; les calculs UHF permettent une meilleure description de la fonction d'onde, mais il existe un risque que le déterminant ne soit plus une fonction propre de l'opérateur de spin \hat{S}^2 . Si la valeur moyenne $\langle \hat{S}^2 \rangle$ est trop différente de la valeur propre exacte $S(S+1)$, le calcul n'a plus aucun sens. Ce phénomène est connu sous le nom de « contamination de spin ».

Cet inconvénient est peut être évité en utilisant le formalisme ROHF « Restricted Open-Shell Hartree-Fock », qui consiste à décrire des électrons au moyen d'orbitales moléculaires doublement occupées, les électrons célibataires occupant des orbitales différentes. C'est une sorte de mélange entre RHF et UHF. On règle donc le problème de la contamination de spin, mais l'énergie obtenue n'est pas l'énergie minimum.

II.2.3. Méthodes post-Hartree-Fock

La méthode HF est une méthode à électrons indépendants. En effet, l'énergie électronique totale du système E^{HF} n'est pas égale à la somme des énergies ε_i des n spin-orbitales occupées, une énergie ε_i faisant intervenir l'interaction de l'électron i avec les $(n-1)$ autres électrons. Si on considère l'interaction de l'électron i avec un autre électron j , la somme $\varepsilon_i + \varepsilon_j$ contient deux fois la répulsion électronique $i + j$. En étendant cette remarque à l'ensemble des électrons, on a donc :

$$E^{HF}[\Psi^{HF}] = \sum_i \varepsilon_i + V_{ee} \quad (19)$$

où V_{ee} représente l'énergie de répulsion entre les électrons.

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} [\langle \hat{\varphi}_i(x_1) | \hat{J}_j | \hat{\varphi}_i(x_1) \rangle - \langle \hat{\varphi}_i(x_1) | \hat{K}_j | \hat{\varphi}_i(x_1) \rangle] \quad (20)$$

La fonction d'onde de Hartree-Fock est un déterminant de Slater. L'antisymétrie du déterminant permet de tenir compte de la corrélation des électrons de même spin. Rien n'empêche, dans la fonction d'onde HF, de trouver deux électrons de spin différents dans la même région de l'espace. L'énergie du système est logiquement toujours surestimée. Le terme *corrélation*, en chimie quantique, qualifie en général uniquement la dépendance du mouvement des électrons de spins antiparallèles. L'énergie de corrélation électronique E_C est définie par rapport à l'énergie exacte E^{ex} du système selon :

$$E^{ex} = E^{HF} + E_C = T + V_{Ne} + J - K + E_C \quad (21)$$

L'énergie de corrélation E_C est donc toujours négative, c'est-à-dire qu'elle contribue, comme l'échange K , à diminuer la répulsion électronique classique et, donc à stabiliser l'énergie électronique totale du système. Cependant, l'énergie de corrélation E_C reste généralement très faible en comparaison avec les énergies d'interaction coulombienne J et d'échange K ; par exemple, elle est de moins de 0.5 eV pour la molécule d'eau, alors que les énergies coulombienne et d'échange sont respectivement de l'ordre de 500 et -10 eV [10]. La corrélation électronique peut s'exprimer comme la somme de deux termes : la corrélation

dynamique qui concerne les paires d'électrons localisées autour d'un noyau (et dont le traitement est l'un des points forts des méthodes DFT), et la corrélation non-dynamique qui concerne les paires d'électrons partagées par plusieurs noyaux [11].

L'absence de corrélation dans le modèle HF peut conduire dans certains cas à des résultats totalement incorrects. Un exemple classique concerne le problème du calcul de l'énergie de dissociation, comme par exemple, celui de la liaison H-H dans la molécule d'hydrogène. La méthode RHF favorise une distribution des électrons sur un noyau plutôt que sur les deux noyaux comme cela devrait être le cas [10]. En d'autres termes, même à une distance H-H très grande, la probabilité de trouver deux électrons sur le même noyau est beaucoup trop grande, comparée à celle de trouver un électron sur chacun des noyaux. C'est l'erreur dite de *quasidégénérescence*, conséquence directe de l'impossibilité de la fonction Ψ^{HF} à empêcher deux électrons de spin opposé d'être au même endroit de l'espace.

L'erreur de corrélation de la théorie HF peut être corrigée par la méthode d'interaction de configurations CI (Configuration Interaction) [12], qui consiste à exprimer la fonction d'onde Ψ , non plus sous forme d'un seul déterminant de Slater, mais sur la base d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater :

$$|\Psi^{CI}\rangle = C_0|\Psi^0\rangle + \sum_{S>0} C_S|\Psi^S\rangle \quad (22)$$

Où Ψ^0 est la fonction de l'état fondamental de la théorie HF et Ψ un ensemble de fonctions d'onde dans lesquelles un ou plusieurs électrons de spin-orbitales occupées dans la fonction Ψ^0 sont promus dans des spin-orbitales vacantes (déterminants excités). Les coefficients C_S sont déterminés selon le principe variationnel de l'équation (8). Cette méthode a comme conséquence de créer une distribution électronique totale moins "compacte" que celle fournie par l'approximation mono-configurationnelle, c'est-à-dire de transférer une partie de la charge électronique attachée aux spin-orbitales occupées vers des spin-orbitales vacantes. Lorsque l'espace Ψ^{CI} est complet (c'est-à-dire après utilisation d'une infinité de déterminants Ψ^S), Ψ^{CI} s'identifie à la fonction d'onde exacte Ψ^{ex} du système. Bien qu'en pratique l'interaction de configuration soit tronquée à un certain nombre de déterminants judicieusement choisis, la convergence du processus en fonction du nombre de configurations est très lente, et plusieurs centaines de milliers de configurations sont souvent nécessaires pour obtenir la majeure partie de l'énergie de corrélation. A titre

d'exemple, le calcul de l'énergie de la molécule N_2 à 1 Kcal/mol près nécessite d'utiliser un développement de 10^8 déterminants [13].

Plusieurs méthodes, permettant de prendre en compte la corrélation électronique d'une manière plus simple, existent. L'une d'entre elles est la méthode quantique utilisée dans cette mémoire ; elle sera donc développée dans le paragraphe suivant : il s'agit de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II .3. La Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

II .3.1. Aperçu historique

La théorie de la fonctionnelle de la densité a pour objet de décrire un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme variable de base. Ainsi le problème à n électrons est étudié dans l'espace de $\rho(r)$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de dimension $3n$ de la fonction d'onde Ψ .

Les premiers à avoir exprimé énergie en fonction de la densité furent *L. H. Thomas* et *E. Fermi* en 1927 [14]. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle a été amélioré par *P. A. Dirac* en 1930 avec un terme d'échange. Un peu plus tard, en 1951 *J. C. Slater* proposa un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme améliorée avec un potentiel local. Cette méthode, appelée Hartree-Fock-Slater ou $X\alpha$, fut essentiellement utilisée en physique du solide dans les années 70 [14].

Mais la DFT a véritablement commencé avec les théorèmes fondamentaux de *Hohenberg* et *Kohn* en 1964 [15] qui établissent une relation fonctionnelle entre énergie de l'état fondamental et sa densité.

Alors que les premières applications de DFT pour la recherche sur la structure électronique moléculaire a commencé à apparaître dans les années 90 avec le développement des fonctionnels d'échange et de corrélation [14, 16-17], les plus précises et les plus rapides pour le calcul des propriétés électroniques de grands systèmes moléculaires ou a été introduite dans le code Gaussienne. Enfin nous signalons par le prix Nobel qui a été attribué à *Kohn* et à *Pople* [18-19] en 1998 dans le cadre de développement de cette méthode.

II .3.2. Principes de la théorie DFT : théorèmes de Kohn Hohenberg

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn formulés en 1964 [15] ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée initialement par Thomas et Fermi à la fin des années 30.

II .3.2. a. Premier Théorème de Hohenberg et Kohn (HK1)

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [20]. L'Hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$H = T - U - V = \sum_i^n (-\nabla_i^2) - \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{2}{r_{ij}} - \sum V_{ext}(r_i) \quad (23)$$

Où T est l'énergie cinétique, U la répulsion coulombienne électron et V l'interaction avec le potentiel extérieur. Hohenberg et Kohn ont montré que le potentiel extérieur V_{ext} est rigoureusement représenté par une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité électronique $\rho(r)$.

II .3.2.b. Deuxième théorème (HK2)

Dans le deuxième théorème, Hohenberg et Kohn ont démontré que la densité exacte de l'état fondamental est celle qui minimise la fonctionnelle $F(\rho)$. Par conséquent, si la fonctionnelle universelle : $F[\rho] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$.

II .3.3. Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham ont introduit des orbitales dans l'expression de la fonctionnelle énergie de Hohenberg et Kohn qui a permis de calculer l'énergie cinétique d'une manière rigoureuse. La formule exacte de l'énergie cinétique de l'état fondamentales est donnée par :

$$T_s[\rho(r)] = \sum_{i=1}^n r_{ij} \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \psi_i \right\rangle \quad (24)$$

ψ_i et n_i sont respectivement les spins orbitales et leur nombre d'occupation. Kohn et Sham ont réécrit la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn donnée par l'expression :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] - V_{ee}[\rho(r)] \quad (25)$$

où $V_{ee}[\rho(r)]$ est l'énergie potentielle de répulsion électronique et $T[\rho(r)]$ l'énergie cinétique. En faisant apparaître un terme d'échange-corrélation en fonction de $T_s[\rho(r)]$, soit :

$$F_{KS}[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] - J[\rho(r)] - E_{XC}[\rho(r)] \quad (26)$$

avec $J[\rho(r)]$ l'énergie coulombienne classique de répulsion électronique donnée par :

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 \quad (27)$$

Donc l'énergie total du système $E[\rho(r)]$ devient :

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] - J[\rho(r)] - \int V(r)\rho(r)dr - E_{XC}[\rho(r)] \quad (28)$$

Avec : $E_{XC}[\rho(r)] = T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)] - V_{ee}[\rho(r)] - J[\rho(r)]$

La dérivée de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$ donne le potentiel d'échange et de corrélation $V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$.

Les calculs aboutissent à un système d'équations mono électroniques semblables aux équations de Hartree-Fock appelées de Kohn et Sham suivantes :

$$h_{eff}^{KS} = \left[-\frac{1}{2}\Delta - V_{eff}(r) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, i = 1, \dots, N \quad (29)$$

h_{eff}^{KS} est l'opérateur monoélectronique de Kohn et Sham, qui est défini par :

$$h_{eff}^{KS} = \left[-\frac{1}{2}\Delta - V_{eff}(r) \right] \quad (30)$$

$V_{eff}(r)$ est l'opérateur potentiel local donné par :

$$v_{eff}(r) = V(r) + \frac{\delta J[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (31)$$

La résolution de ces équations se fait d'une manière itérative selon un processus SCF (self consistent field) [20] et aboutit à l'énergie électronique totale du système. La résolution des équations de Kohn et Sham permet aussi de trouver la densité électronique exacte, à condition que la fonctionnelle d'échange et de $E_{XC}[\rho(r)]$ soit déterminée exactement.

II .3.4. Les différentes approximations en DFT

La question des expressions analytiques des fonctionnelles de corrélation et d'échange reste toujours délicate puisqu'elle dépend des approximations utilisées. D'après Tom Ziegler, un des développeurs des méthodes DFT modernes, les fonctionnelles d'énergie d'échange-corrélation ont été classifiées en trois familles :

II .3.4.1. Approximation de la Densité Locale ou LDA

L'approximation de la densité locale LDA, de l'anglais 'Local Density Approximation', proposée par Kohn et Sham en 1965 [21] et se base sur le modèle du gaz uniforme d'électrons.

L'énergie d'échange-corrélation est définie de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int_{XC}^{\varepsilon}(\rho)dr \quad (32)$$

où $E_{XC}(\rho)$ est la densité d'énergie d'échange et de corrélation. Par ailleurs, si l'on partage l'énergie d'échange et de corrélation en deux : échange et corrélation, telle que $\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C$, on peut utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac [14] comme approximation de ε_X :

$$K_D[\rho(r)]\varepsilon_x = \int \rho(r)^{4/3} dr \text{ avec } \varepsilon_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\alpha}\right)^{1/3} \quad (33)$$

La fonctionnelle de corrélation la plus utilisée a été développée par Vosko, Wilk et Nusair en 1980 [22]. Ces auteurs ont utilisé les résultats de calculs Monte Carlo effectués par Ceperley et Alder, pour ajuster une expression analytique de l'énergie de corrélation. Cette fonctionnelle est connue sous l'abréviation « VWN ».

Depuis 1985 d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces travaux ont conduit à une deuxième génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité électronique : ces fonctionnelles prennent donc en compte la densité électronique ainsi que son gradient. Alors que le $X\alpha$ déjà citée, entre dans cette catégorie. Depuis, la corrélation est approchée par un pourcentage donné de l'énergie d'échange [14].

II .3.4.2. Approximation du Gradient Généralisé ou GGA

Cette deuxième génération de fonctionnelle introduit donc une information sur le gradient de la densité. La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient. Cette technique est appelée approximation du gradient généralisé ou de l'anglais 'Generalized Gradient Approximation GGA'. Cette dernière, s'est révélée efficace pour les systèmes chimiques complexes. La solution consiste alors à réécrire l'expression d'échange-corrélation sous une forme similaire à LDA :

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (34)$$

De nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [22] pour la corrélation, les fonctionnelles de Perdew (P86) [23], de Lee, Yang et Par (LYP) [24] et de Perdew Wang (PW91) [8,4].

II .3.4.3. Les fonctionnelles Hybrides

La troisième génération des fonctionnelles DFT est celle de forme 'hybride'. Il s'agit de fonctionnelles mixtes qui contiennent de l'échange - corrélation pure DFT et un pourcentage d'échange de Hartree-Fock calculé à partir des orbitales.

L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux d'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50% d'échange HF, la fonctionnelle de ce type actuellement la plus populaire est celle connue sous le nom B3LYP [14,26].

Pour nos calculs on a utilisé les trois fonctionnels pure GGA : PBE et PW91 ainsi que BLYP.

II.5. Succès et limites de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-HF. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique pourquoi la DFT

soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques [27].

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métallique, ionique, organométallique, ...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires et électroniques, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation, ...etc) [3].

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. De plus, les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé. Cependant, des développements récents utilisant la TDDFT dépendante du temps, pour le traitement des états excités ont été élaborés [28].

II.6. Références bibliographiques

- [1] DE VITO, David Antonio. *Modélisation de réactions chimiques par des méthodes de chimie quantique : adsorption du méthanol sur une surface de γ -alumine : échange de molécules d'eau dans des complexes hexaaquo de rhodium(III) et iridium(III)*. Thèse de doctorat : Univ. Genève, (2003), no. Sc. 3450
- [2] E. Schrödinger, *Ann. Physik*, (1926), 79, 489.
- [3] T. Epstein, *The Variation Method in Quantum Chemistry*, Academic Press: New-York, (1974).
- [4] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, (1927), 84, 457.
- [5] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, (1930), 31, 126.
- [6] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*. Dover Publications Inc., New York, (1996).
- [7] D.R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, (1928), 24, 89.
- [8] V.Z. Fock, *Phys.*, (1930), 24, 89.
- [9] M.B. Einhorn, R. Blankenbecler, *Ann. Phys.*, (1971), 67, 480.
- [10] M.A. Buisje, *thèse*, Université libre d'Amsterdam, (1991).
- [11] A. Sinanoglu, K.A. Brueckner, *Three Approaches to Electron Correlation in atoms*; New Haven, Conn.: Yale-University Press, (1970).
- [12] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Macmillan: New-York, (1982).
- [13] H.J. Werner, P.J. Knowles, *J. Chem. Phys.*, (1991), 94, 1264.
- [14] C. Corminboeuf, F. Tran, J. Weber, *Journal of Molecular Structure: Theochem.762*, (2006), 1-7.
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136, (1964).
- [16] H. Chermette, *Coordination Chemistry Reviews*, 178-180, (1998), 699.
- [17] M. Roger, L. Belkhiri, P. Thuéry, Thérèse Arliguie, M. Fourmigué, A. Boucekkine, M. Ephritikhine, *Organometallics*.24, (2005), 4941.

- [18] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* 71, (1999), 1253.
- [19] J.A. Pople, *Rev. Mod. Phys.* 71, (1999), 1267.
- [20] Lotfi BELKHIRI ; thèse de doctorat, « *Etude en Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) relativiste de complexes organométalliques d'actinides. Modes de liaison métal-ligands, rôle des orbitales 5f et propriétés physico-chimiques* » Université Mentouri de Constantine (2005).
- [21] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 140, (1965), 1133.
- [22] Becke, A. D, *Phys. Rev. A*, 38, (1988), 3098.
- [23] Perdew, J. P, *Phys. Rev. B*, 33, (1986), 8822.
- [24] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37, (1988), 785.
- [25] Perdew, J. P, Burke, K; Wang, Y, *Phys. rev. B*, 54, (1996), 16533.
- [26] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, (1993), 5648.
- [27] Franck Rabilloud, Thèse de doctorat, *Etude théorique et expérimentale des agrégats de bromure d'argent*, Université de Paul Sabatier Toulouse III, (2000).
- [28] M. van Faassen, K. Burke, *Chemical Physics Letters*, 431, (2006), 410-414.

Chapitre III :
Etude théorique des complexes
de type $:(M-L)_2(\mu-RX_2)$
(L : ligand, M : Métal,
X : Cl, N ; S...)

III.1. Introduction :

Les lanthanides et les actinides devenus en quelques années des éléments importants par l'originalité de leurs propriétés et les applications spécifiques que l'on a pu en tirer dans les techniques de pointe (électronique, télévision, magnétisme, catalyse).

La chimie organométallique, qui concerne les complexes des lanthanides contenant au moins une liaison métal-halogène ou apparent (azote, soufre ..), fait l'objet de nombreuses recherches de la chimie de coordination

La liaison entre le métal et les ligands est importante pour mieux comprendre la structure, les propriétés chimiques des composés lanthanides [1-5]. Le développement des méthodes théoriques a donné un grand progrès à la recherche dans ce domaine, et fournissent un lien précieux entre plusieurs concepts utilisés par les expérimentateurs.

La modélisation au niveau quantique est donc un moyen bien adapté pour comprendre les propriétés de coordination de ces espèces et décrire la liaison chimique.

Les complexes organométalliques à pont azoté (N_2) ont attiré un beaucoup d'attention de J. Evans William et son groupe a rapporté la synthèse et la structure de rayons X ; en raison de leurs applications potentielles dans fluorescente matériaux, des dispositifs électroluminescents et médicaments.

Dans ce chapitre nous allons étudier les complexes organométalliques des lanthanides et des actinides à pont halogéné ou apparenté, qui sont d'un grand intérêt actuellement en raison de leurs propriétés intéressantes. Plusieurs exemples sont rapportés dans la littérature, avec une diversité de ligands attachés aux centres métalliques.

Nous sommes entrain de présenter les résultats de nos calculs théoriques sur les complexes $\{[BuNON]ThCl_2\}_2$ [6], $[(C_5Me_5)_2La(\mu-SPh)]_2$ et $[(C_5Me_5)_2Y(\mu-SPh)]_2$ [7-8] et les deux complexes $[(C_5Me_4H)_2Lu]_2(\mu-\eta^3:\eta^3-C_{12}H_8N_2)$ et $[(C_5Me_4H)_2La](\mu-\eta^4:\eta^2-C_{12}H_8N_2)-[La(THF)(C_5Me_4H)_2]$ [9].

Au cours de ce travail on va essayer de faire une recherche sur les changements des propriétés structurales entre ces complexes.

III.2. Etudes théorique de complexe $\{[{}^t\text{BuNON}]\text{ThCl}_2\}_2$

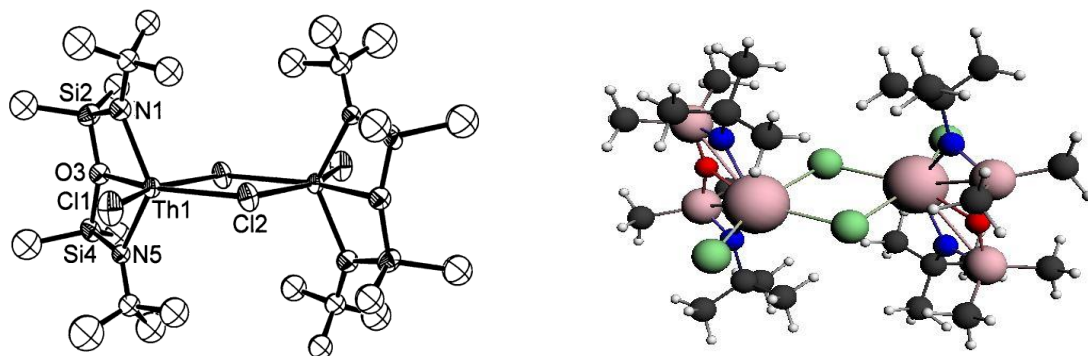


Figure III.1 : Structure expérimentale et géométrie optimisée du complexe $\{[{}^t\text{BuNON}]\text{ThCl}_2\}_2$.

III .2.1. Détails des calculs

Pour l'étude structurale de complexe $\{[{}^t\text{BuNON}]\text{ThCl}_2\}_2$, les calculs ont été effectués en utilisant la méthode DFT en incluant les corrections relativistes au moyen de l'hamiltonien ZORA (Zero-Order Regular Approximation) [10]. Ces calculs DFT/ZORA ont été réalisés moyennant le code ADF version 2012.01 [11], développé par Baerends et all [12]. La corrélation électronique a été traitée au sein de l'approximation du gradient général avec la fonctionnelle de Perdew et Wang PW91 [13]. BLYP et PBE.

III. 2.2. Analyse géométrique et structurale

Les paramètres structuraux calculés : Les distances sont exprimées en angström « Å ».

Les principales données géométriques des complexes étudiés sont reportées dans le **Tableau III.1**, ainsi que les données RX disponibles du complexe. les paramètres structuraux calculés sont en générales en bon accord avec les résultats expérimentaux notamment avec le fonctionnelle **PW91** qui était le plus proche au données expérimentales, par exemple en trouve la distance calculée entre Th(1)-Cl(2) égale à 2.670 Å cet valeur est identique au valeur expérimentale, et la distance calculée Th(1)-N(8) égale à 2.296 Å est plus proche avec la valeur expérimentale (une différence de 0.006 Å) par la fonctionnelle **PW91**, Aussi bien les valeurs expérimentales et calculées de la liaisons Th(1)-O(6) sont Presque identiques (une difference de 0.003 Å) par la fonctionnelle **PW91**.

Ainsi on note l'effet des fonctionnelles (**PW91**, **BLYP** et **PBE**) et leur performance dans le calcul des géométries moléculaires de complexes d'éléments f, nous avons effectué

un calcul comparatif sur le complexe, les résultats indiquent que la fonctionnelle **PW91** donne des complexes plus stables avec des distances M-L (Métal-Ligand) plus courtes par rapport aux autres fonctionnelle avec un bon accord avec les données expérimentales et c'est le plus important.

	GGA			
	EXP	PW91	BLYP	PBE
	Longueurs des liaisons (Å)			
Th(1)-Cl(2)	2.670	2.670	2.692	2.663
Th(1)-N(7)	2.291	2.303	2.332	2.308
Th(1)-N(8)	2.290	2.296	2.329	2.304
Th(1)-Si(8)		3.245	3.258	3.235
Th(1)-O(6)	2.531	2.534	2.537	2.518
Th(1)-Si(4)		3.246	3.259	3.236
Th(1)-Cl(53)		2.905	2.999	2.935
Th(1)-Cl(3)	2.850	2.866	2.890	2.854
Th(51)-Cl(53)	2.850	2.866	2.890	2.854
Th(51)-Cl(3)		2.905	2.999	2.935
Th(51)-Cl(52)	2.670	2.670	2.692	2.663
Th(51)-Si(54)		3.246	3.259	3.236
Th(51)-N(57)	2.291	2.303	2.332	2.308
Th(51)-O(56)	2.531	2.534	2.537	2.518
Th(51)-Si(55)		3.245	3.258	3.235
Th(51)-N(58)	2.290	2.296	2.329	2.304
	Angles (Degrés (°))			
Th(51)-Cl(53)-Cl(52)		44.0	41.1	42.0
Th(51)-Cl(3)-Cl(53)		52.3	51.8	53.8
Th(51)-Cl(52)-N(57)		37.5	38.3	38.2
Th(51)-Cl(52)-N(58)		37.9	38.5	38.4
Th(51)-N(57)-Si(54)		106.0	105.2	105.4
Th(51)-Si(54)-O(56)		50.6	50.4	50.3
Th(51)-O(56)-Si(55)		98.1	98.2	98.3
Th(51)-Si(55)-N(58)		42.8	43.6	43.3
Th(51)-N(58)-Cl(52)		45.6	46.1	46.0
Th(51)-N(57)-Cl(3)		50.0	51.6	51.0
Th(51)-N(57)-Cl(53)		34.9	35.4	35.1
Cl(53)-Th(1)-Th(51)		36.9	35.9	36.7
Cl(53)-Th(51)-Th(1)		37.5	37.5	37.9
Cl(3)-Th(1)-Th(51)		37.5	37.5	37.9
Cl(3)-Th(51)-Th(1)		36.9	35.9	36.7
Th(1)-Cl(3)-Cl(2)		44.0	41.1	42.0
Th(1)-Cl(53)-Cl(3)		52.3	51.8	51.7
Th(1)-Cl(2)-N(7)		37.5	38.3	38.2
Th(1)-N(7)-Si(4)		107.0	105.2	105.4
Th(1)-Si(4)-O(6)		50.4	50.4	50.3
Th(1)-O(6)-Si(5)		97.8	98.2	98.3

Tableau III.1 : Principales données structurales des géométries expérimentales et des géométries optimisées du complexe $\{[{}^t\text{BuNON}]\text{ThCl}_2\}_2$

III. 2.3. Analyse de population Mulliken et Hirshfeld

Nous avons effectué une analyse de population Mulliken et Hirshfeld pour le complexe $\{[{}^i\text{BuNON}]\text{ThCl}_2\}_2$, les résultats des calculs présentés dans le **Tableau III.2**. De manière générale, la charge nette calculée pour les ions actinides et lanthanides Ceci peut s'expliquer par la donation $L \rightarrow M$. Cette donation est importante pour le complexe de Th et égale à **1.4706** (Mulliken), avec des charges négatives plus importantes cumulées par l'halogène (Cl= **-0.4439,-0.4632**)

$\{[{}^i\text{BuNON}]\text{ThCl}_2\}_2$			
Mulliken		Hirshfeld	
1 Th	1.4706	1 Th	0.6127
2 Cl	-0.4439	2 Th	0.6127
3 Cl	-0.4632	3 Cl	-0.2641
4 Si	1.8173	4 Cl	-0.1603
5 Si	1.8219	5 Cl	-0.2641
6 O	-1.0434	6 Cl	-0.1603
7 N	-0.9217	7 Si	0.4637
8 N	-0.9213	8 Si	0.4639
9 C	0.1830	9 Si	0.4637
10 C	0.5118	10 Si	0.4639
11 C	0.5211	11 O	-0.2628
12 C	0.5093	12 O	-0.2628
13 C	0.1363	13 N	-0.3024
14 C	0.1300	14 N	-0.3023
15 C	0.1353	15 N	-0.3024
16 C	0.1288	16 N	-0.3023
17 C	0.1850	17 C	0.0665
18 C	0.5116	18 C	-0.0985
19 C	0.5103	19 C	-0.1033
20 C	0.5169	20 C	-0.1052
21 H	-0.2040	21 C	-0.1966
22 H	-0.1378	22 C	-0.1959
23 H	-0.1492	23 C	-0.1967
24 H	-0.1895	24 C	-0.1961
25 H	-0.1662	25 C	0.0667
26 H	-0.2076	26 C	-0.0980
27 H	-0.1854	27 C	-0.1055
28 H	-0.1727	28 C	-0.1029
29 H	-0.1946	29 C	0.0665
30 H	-0.1837	30 C	-0.0985
31 H	-0.1565	31 C	-0.1033
32 H	-0.1907	32 C	-0.1052
33 H	-0.1759	33 C	-0.1966
34 H	-0.1831	34 C	-0.1959
35 H	-0.1521	35 C	-0.1967
36 H	-0.1846	36 C	-0.1961
37 H	-0.1563	37 C	0.0667
38 H	-0.1915	38 C	-0.0980
39 H	-0.1764	39 C	-0.1055

40 H	-0.1519	40 C	-0.1029
41 H	-0.1832	41 H	0.0403
42 H	-0.2040	42 H	0.0286
43 H	-0.1354	43 H	0.0313
44 H	-0.1493	44 H	0.0338
45 H	-0.1859	45 H	0.0337
46 H	-0.1942	46 H	0.0315
47 H	-0.1709	47 H	0.0324
48 H	-0.1882	48 H	0.0323
49 H	-0.1681	49 H	0.0303
50 H	-0.2071	50 H	0.0350
51 Th	1.4706	51 H	0.0337
52 Cl	-0.4439	52 H	0.0350
53 Cl	-0.4632	53 H	0.0365
54 Si	1.8173	54 H	0.0351
55 Si	1.8219	55 H	0.0392
56 O	-1.0434	56 H	0.0352
57 N	-0.9217	57 H	0.0335
58 N	-0.9213	58 H	0.0350
59 C	0.1830	59 H	0.0365
60 C	0.5118	60 H	0.0392
61 C	0.5211	61 H	0.0350
62 C	0.5093	62 H	0.0405
63 C	0.1363	63 H	0.0291
64 C	0.1300	64 H	0.0312
65 C	0.1353	65 H	0.0321
66 C	0.1288	66 H	0.0303
67 C	0.1850	67 H	0.0312
68 C	0.5116	68 H	0.0340
69 C	0.5103	69 H	0.0340
70 C	0.5169	70 H	0.0316

Tableau III.2. Les charges du Mulliken et Hirshfeld du complexe $\{[{}^i\text{BuNON}]\text{ThCl}_2\}_2$

III.2.4. Analyse orbitalaire

Au **tableau III.3** sont données les énergies des orbitales frontières (HOMO et LUMO) de complexe étudié en électron volt (eV).

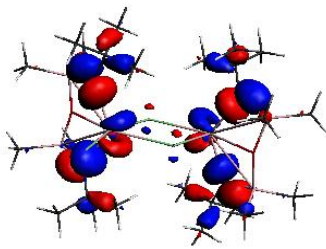
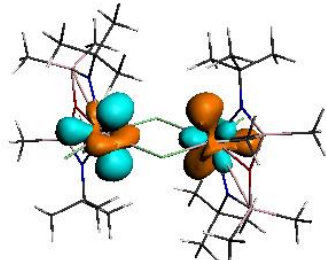
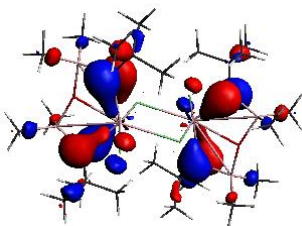
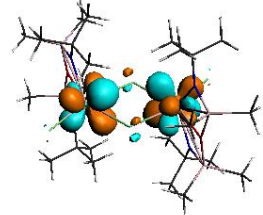
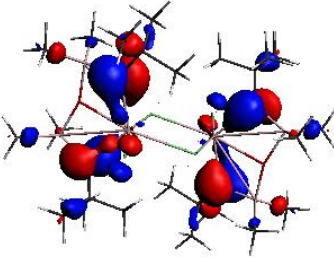
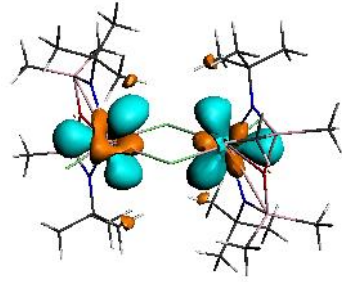
On constate un écart énergétique important entre HOMO et LUMO pour le complexe 1.473 eV

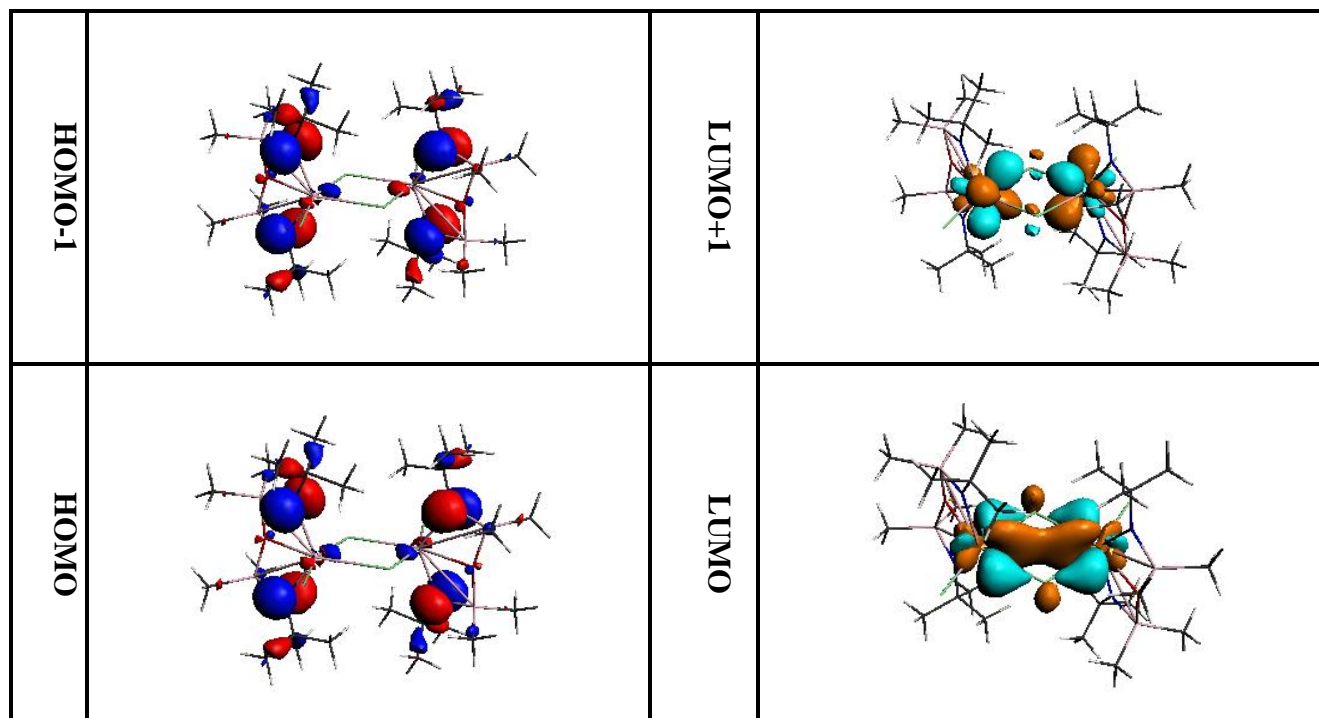
	E(eV)	OCC	OM
HOMO-2	-5.344	2	98 A
HOMO-1	-5.076	2	99 A

HOMO	-3.686	2	100 A
LUMO	-2.213	0	101 A
LUMO+1	-1.938	0	102 A
LUMO+2	-1.326	0	103 A

Tableau III.3. Les énergies des orbitales moléculaires frontières du complexe $\{[BuNON]ThCl_2\}_2$.

Les orbitales frontières calculées pour le complexe $\{[BuNON]ThCl_2\}_2$ sont représentés dans le **Tableau III.4.**

$\{[BuNON]ThCl_2\}_2$.			
HOMO-4		LUMO+4	
HOMO-3		LUMO+3	
HOMO-2		LUMO+2	

Tableau III.4. Les orbitales moléculaires du complexe $\{[t\text{BuNON}]\text{ThCl}_2\}_2$.

III .3. Etude théorique de l'effet du pont azoté dans les complexes $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Lu}]_2(\mu-\eta^3:\eta^3-\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$ et $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{La}](\mu-\eta^4:\eta^2-\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)-[\text{La}(\text{THF})(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2]$

III .3.1. Détails des calculs

L'étude quantitative de la structure électronique des complexes modèles neutres :

- $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{La}](\mu-\eta^4:\eta^2-\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)-[\text{La}(\text{THF})(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2]$ notée : (1)
- $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Lu}]_2(\mu-\eta^3:\eta^3-\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$ notée : (2)

Afin de réduire le temps de calcul les ligands méthyles ont été substitués par des hydrogènes, en appliquant le principe de l'analogie isolobale. Les deux structures contiennent chacune un di-anion phénazine de transition ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$)

Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode DFT en incluant les corrections relativistes au moyen de l'hamiltonien ZORA (Zero-Order Regular Approximation) [10]. Ces calculs DFT/ZORA ont été réalisés moyennant le code ADF version 2012.01 [11], développé par Baerends et all [12]. La corrélation électronique a été traitée au sein de l'approximation du gradient généralisée avec la fonctionnelle de Perdew et Wang PW91

[13]. La base des orbitales de valence de Slater triple- ξ (STO) augmentée d'un jeu de fonctions de polarisation a été utilisée pour tous les atomes.

III .3.2. Analyse géométrique et structurale

L'optimisation des géométries sans contrainte de symétrie confirme l'arrangement structural Cs pour les complexes (1) et (2), les principales données géométriques des deux modèles étudiés sont reportées dans le **Tableau III.5**, ainsi que les données RX disponibles des complexes apparentés.

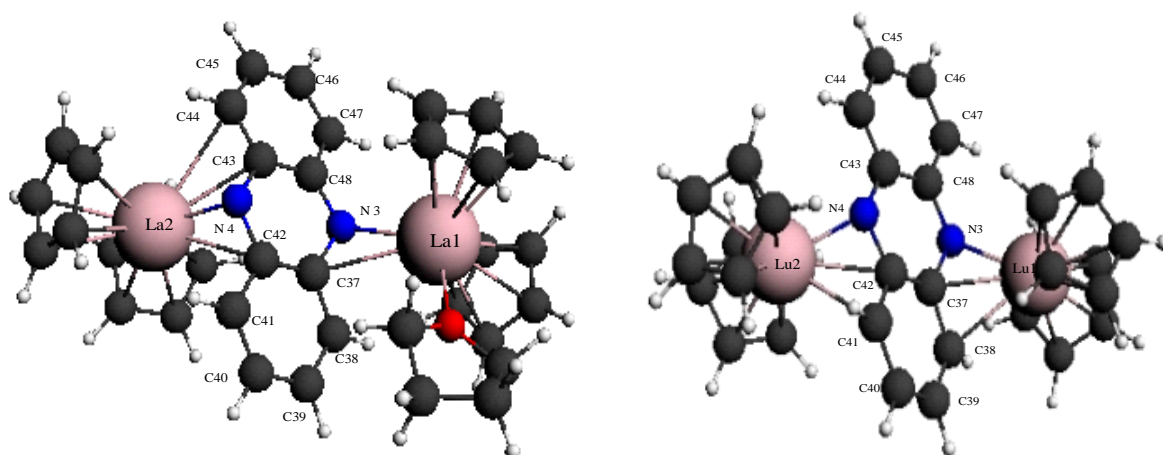


Figure III .2. Structure des complexes $[(C_5Me_4H)_2La](\mu-\eta^4:\eta^2-C_{12}H_8N_2)-[La(THF)(C_5Me_4H)_2]$, $[(C_5Me_4H)_2Lu]_2(\mu-\eta^3:\eta^3-C_{12}H_8N_2)$.

	(Ln=Lu)		(Ln=La)			
	Exp	Cal	Exp	Cal		
Distances (Å)						
Ln(1)-N(1)	2.472	2.511	0.039	2.248	2.301	0.053
Ln(2)-N(2)	2.439	2.475	0.036	2.231	2.300	0.069
Ln(1)-C(37)	3.045	3.061	0.016	2.755	2.755	0.000
Ln(1)-C(38)	3.141	3.211	0.070	2.719	2.757	0.038
Ln(2)-C(41)	.	.	.	2.740	2.754	0.014
Ln(2)-C(42)	3.089	3.024	0.065	2.762	2.759	0.003
Ln(2)-C(43)	2.867	2.990	0.123	3.350	3.314	0.036
Ln(2)-C(44)	3.039	3.233	0.194	3.786	3.930	0.114
N-N	2.881	2.871	0.010	2.866	2.849	0.017
Ln(1)- Ln(2)	6.872	6.865	0.007	6.742	6.671	0.071

N(1)-C(48)	1.400	1.395	0.005	1.408	1.339	0.069
N(1)-C(37)	1.399	1.387	0.012	1.376	1.369	0.007
C(37)-C(38)	1.377	1.405	0.028	1.407	1.413	0.006
C(38)-C(39)	1.415	1.413	0.002	1.426	1.429	0.003
C(39)-C(40)	1.365	1.385	0.020	1.354	1.376	0.022
C(40)-C(41)	1.388	1.413	0.025	1.419	1.429	0.010
C(41)-C(42)	1.407	1.407	0.000	1.410	1.414	0.004
C(37)-C(42)	1.430	1.440	0.010	1.434	1.439	0.005
N(2)-C(43)	1.377	1.391	0.014	1.402	1.393	0.009
N(2)-C(42)	1.392	1.381	0.011	1.371	1.369	0.002
C(43)-C(44)	1.406	1.407	0.001	1.392	1.400	0.008
C(44)-C(45)	1.396	1.405	0.009	1.395	1.403	0.004
C(45)-C(46)	1.372	1.388	0.016	1.375	1.398	0.008
C(46)-C(47)	1.390	1.405	0.015	1.399	1.403	0.004
C(47)-C(48)	1.382	1.397	0.015	1.388	1.400	0.012
C(48)-C(43)	1.434	1.431	0.003	1.416	1.425	0.009
Angle (deg)						
C(37)-N(1)-C(48)	115.9	116.1	0.2	116.8	117.9	1.1
C(42)-N(2)-C(43)	115.6	116.6	1.0	117.4	117.9	0.5
N(1)-Ln(1)-C(37)	026.9	026.5	0.4	029.8	029.7	0.1
N(2)-Ln(2)-C(42)	025.9	026.8	0.9	029.5	029.7	0.2
Angle dièdre (°)						
Ln(1)-N(1)-N(2)-Ln(2)	195.5	200.1	4.6	253.4	246.9	6.5
C(45)-C(47)-C(43)-N(1)	180.7	179.6	1.1	177	178.4	1.4
C(43)-N(1)-C(42)-C(38)	170.9	169.4	1.5	169.7	169.4	0.3
C(45)-C(48)-N(2)-C(37)	171.2	171.0	0.2	173.3	176.2	2.9
C(39)-C(41)-C(42)-N(2)	178.8	178.7	0.1	173.3	178.7	5.4

Tableau III.5. Les principales données structurales des géométries expérimentales et des géométries optimisées des complexes (1) et (2)

Les distances calculées pour les complexes (1) et (2) sont proches de celle mesurées par la diffraction des rayons X données dans le **tableau III.5**. On constate que dans

chacun de ces complexes, la plus courte interaction entre ($C_{12}H_8N_2$) et le métal est à travers les atomes d'azote.

Les distances La1-N1 et La2-N2 sont surestimées dans le modèle (1) et se trouvent respectivement plus longues de 0,039 Å, 0,036 Å ainsi que les distances Lu1-N1 et Lu2-N2 sont surestimées dans le modèle (2) et se trouvent respectivement plus longues de 0,053 Å, 0,069 Å par rapport aux valeurs cristallographiques. Par contre la distance N-N est plus courte de 0,010 Å dans le modèle (1), et de 0,017 Å dans le modèle (2). Les déviations entre les distances calculées et les distances expérimentales peuvent être attribuées en partie à la substitution du CH_3 par H dans les deux complexes.

Les angles La-N-La-N et Lu-N-Lu-N sont remarquablement bien reproduits, avec respectivement des déviations de 4.6° et 6.5° par rapport aux valeurs expérimentales du composé (1) et (2).

Ce bon accord entre les paramètres structuraux obtenus pour les deux modèles (1) et (2) et les complexes (1) et (2) permet une certaine confiance à l'égard de la fiabilité des méthodes de calcul utilisées.

III .3.3. Analyse orbitalaire

Le diagramme orbitalaire obtenu en méthode DFT pour les deux complexes (1) et (2) est représenté sur la **Figure III.3.**, un large écart énergétique sépare les orbitales occupées des orbitales vacantes (respectivement 1,887 et 1,473 eV) est en accord avec la stabilité de ces espèces. La présence de deux orbitales HOMO et LUMO pour les composés (1) et (2) entre un large écart énergétique, permet à ces composés de jouer le rôle aussi bien d'accepteur ou de donneur d'électrons.

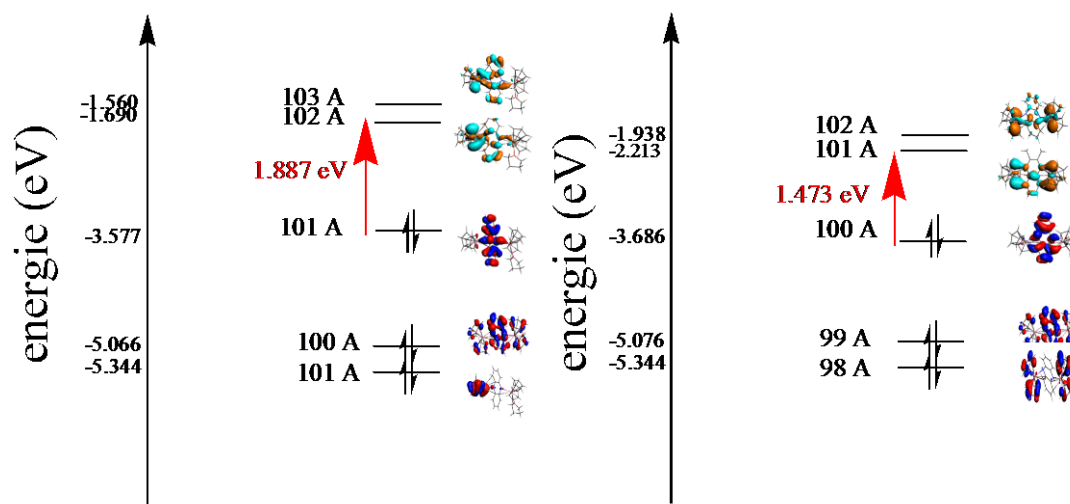


Figure III.3. Diagramme orbitalaire DFT des complexes (1) et (2)

III.3.4. Analyse des charges de Hirshfeld

L'étude des charges nettes atomiques par analyse de Hirshfeld [14], sur ces modèles (voir **Tableau III.6**) révèle également une similitude du pourcentage de la liaison ionique métal –Azote dans les deux complexes.

	La	Lu
M1	0.5863	0.6544
M2	0.6252	0.6534
N1	-0.2081	-0.1875
N1	-0.2132	-0.1867
O	-0.1023	
C	-0.0635	-0.0683

Tableau III.6. Les charges de Hirshfeld des complexes (1) et (2)

III .4. Etude comparative des complexes $[(C_5Me_5)_2La(\mu-SPh)]_2$ et $[(C_5Me_5)_2Y(\mu-SPh)]_2$

Nous allons étudier les composés organolanthanides binucléaires à pont apparenté d'halogène, qui sont d'un grand intérêt actuellement. Plusieurs exemples sont rapportés

dans la littérature, avec une diversité de ligands attachés aux centres métalliques. Nous sommes entrainés de présenter les résultats de nos calculs théoriques sur les deux composés $[(C_5Me_5)_2La(\mu-SPh)]_2$ et $[(C_5Me_5)_2Y(\mu-SPh)]_2$ [12-13].

Au cours de ce travail on va essayer de faire une recherche sur les changements des propriétés structurales entre les deux complexes.

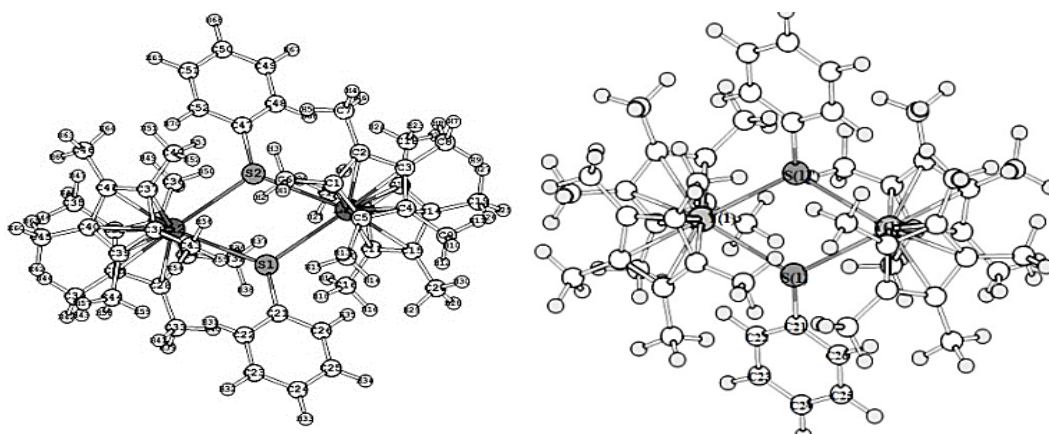


Figure III.4 : Structure expérimentale des complexes $[(C_5Me_5)_2La(\mu-SPh)]_2$ et $[(C_5Me_5)_2Y(\mu-SPh)]_2$ obtenue par diffraction des rayons X

III.4.1. Détails des calculs

L'étude quantitative de la structure électronique des complexes modèles neutres :

- $[(C_5Me_5)_2La(\mu-SPh)]_2$ notée : (3)
- $[(C_5Me_5)_2Y(\mu-SPh)]_2$ notée : (4)

Afin de réduire le temps de calcul les ligands méthyles ont été substitués par des hydrogènes, en appliquant le principe de l'analogie isolobale. Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode DFT. Ces calculs DFT ont été réalisés moyennant le code ADF version 2012.01, La corrélation électronique a été traitée au sein de l'approximation du gradient général avec la fonctionnelle de Perdew et Wang PW91.

III.4.2. Analyse géométrique et structurale

L'optimisation des géométries des complexes (3) et (4), les principales données géométriques des deux complexes étudiés sont reportées dans le **Tableau III. 7**, ainsi que les données RX disponibles des complexes.

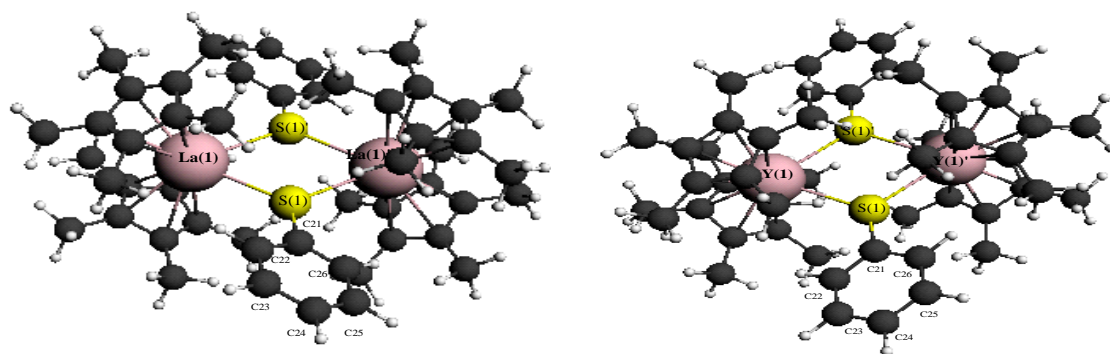


Figure III.5: Les géométries optimisées des complexes $[(C_5Me_5)_2La(\mu-SPh)]_2$ et $(C_5Me_5)_2Y(\mu-SPh)_2$ obtenue par diffraction des rayons X

	(Ln=La) Exp	(Ln=La) cal	Δx	(Ln=Y) Exp	(Ln=Y) Cal	Δx
Distances (Å)						
Ln(1)-S(1)'	3.008	3.024	0.016	2.893	2.921	0.028
Ln(1)-S(1)	3.010	3.026	0.016	2.903	2.926	0.023
Ln(1)'-S(1)'	3.010	3.026	0.016	2.903	2.945	0.042
Ln(1)'-S(1)	3.008	3.024	0.016	2.893	2.933	0.040
Ln(1)-Ln(1)'	5.135	5.168	0.033	4.979	4.903	0.076
S(1)-S(1)'	3.137	3.147	0.010	2.968	3.212	0.244
S(1)-C(21)	1.766	1.772	0.006	1.766	1.786	0.020
C(21)-C(22)	1.393	1.404	0.011	1.386	1.403	0.017
C(22)-C(23)	1.390	1.391	0.001	1.397	1.394	0.003
C(23)-C(24)	1.367	1.397	0.010	1.374	1.396	0.022
C(24)-C(25)	1.369	1.398	0.029	1.373	1.397	0.024
C(25)-C(26)	1.393	1.392	0.001	1.386	1.392	0.006
C(26)-C(21)	1.386	1.403	0.017	1.390	1.404	0.014
angles (deg)						
C(21)-S(1)- Ln(1)	117.0	116.6	0.4	35.1	35.3	0.2
S(1)'-Ln(1)- S(1)	062.8	062.7	0.1	61.6	66.7	5.1
Ln(1)'-S(1)- Ln(1)	117.2	117.3	0.1	118.4	113.6	4.8

Tableau III.7 : Principales données structurales des géométries expérimentales et des géométries optimisées des complexes $[(C_5Me_5)_2La(\mu-SPh)]_2$ et $[(C_5Me_5)_2Y(\mu-SPh)]_2$

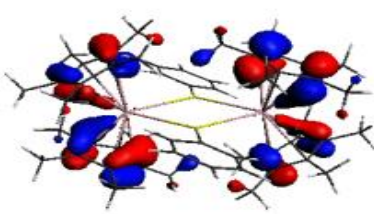
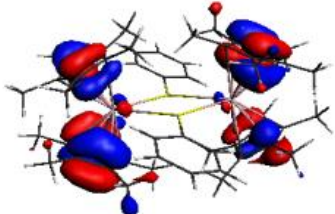
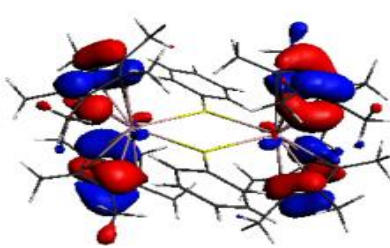
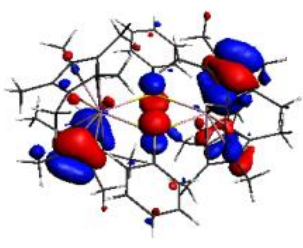
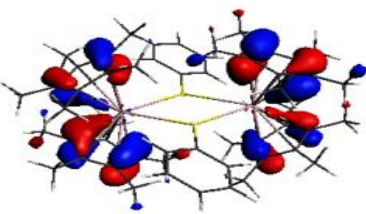
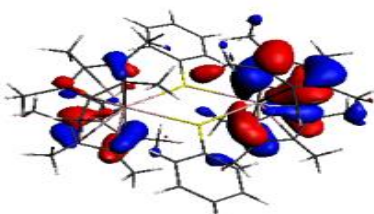
Les distances calculées pour les complexes (3) et (4) dans le **tableau III.7**.

D'après les résultats de calcul obtenus, on note que sont proches de celle mesurées par la diffraction des rayons X données avec un différence de 0.01 Å ; par exemple pour les distances calculée La(1)-S(1)' égale à 3.024 Å et la distance expérimentale égale à 3.008 Å et pour le Y(1)-S(1)' la valeur calculée égale à 2.921 Å et la valeur expérimentale égale à 2.893 Å .

III .4.3. Analyse orbitalaire

Les orbitales frontières calculées pour les complexes $[(C_5Me_5)_2La(\mu-SPh)]_2$ et $[(C_5Me_5)_2Y(\mu-SPh)]_2$ optimisé sont représentées sur le **Tableau III.8**.

Pour le complexe $[(C_5Me_5)_2La(\mu-SPh)]_2$ Les orbitales LUMO et LUMO+1 sont principalement localisées sur les lanthanes (57% La,20% C et 2 % H pour la LUMO+1 et 64% La, 11% S,7 % H et 6% C pour la LUMO). Les HOMO et HOMO-1 sont principalement localisées sur les atomes de carbones (71% C, 5% H, 1% S et 2% La pour l'HOMO et 69% C, 4% H et 3% La pour l'HOMO-1) Pour le complexe $[(C_5Me_5)_2Y(\mu-SPh)]_2$ Les orbitales LUMO et LUMO+1 sont principalement localisées sur les atomes de Yttrium (54% Y et 3% C pour la LUMO+1 et 56% Y, 8% S et 4% H pour la LUMO). Les HOMO et HOMO-1 sont principalement localisées sur les atomes de carbones (57% C ,4% S ,3%Y et1% H pour l'HOMO et 60% C et 8% La pour l'HOMO-1).

	$[(C_5Me_5)_2La(\mu-SPh)]_2$	$[(C_5Me_5)_2Y(\mu-SPh)]_2$
HOMO-3		
HOMO-2		
HOMO-1		

HOMO		
LUMO		
LUMO+1		
LUMO+2		
LUMO+3		

Tableau III.8. Les orbitales moléculaires des complexes $[(C_5Mes)_2La(\mu-SPh)]_2$ et $[(C_5Mes)_2Y(\mu-SPh)]_2$.

III .4.4. Analyse de population Mulliken

L'étude des charges nettes atomiques par l'analyse de Mulliken des complexes $[(C_5Mes)_2La(\mu-SPh)]_2$ et $[(C_5Mes)_2Y(\mu-SPh)]_2$ présentées dans le **Tableau III.8**.

L'analyse de population de Mulliken indiquent charges Similaire pour La(1) et La(1)'; égal à 1,2754, le même pour les S(1), S(1)' égal à -0,4636, ces résultats ont confirmé la symétrie du complexe $[(C_5Me_5)_2La(\mu-SPh)]_2$, tandis que le complexe $[(C_5Me_5)_2Y(\mu-SPh)]_2$ est moins symétrique.

$[(C_5Me_5)_2La(\mu-SPh)]_2$		$[(C_5Me_5)_2Y(\mu-SPh)]_2$	
La (1)	1.2754	Y (1)	0.9445
La (1)'	1.2754	Y (1)'	0.9648
S (1)	-0.4636	S (1)	-0.3714
S (1)'	-0.4636	S (1)'	-0.3758
C(21)	-0.1493	C (21)	-0.1833
C (22)	0.2505	C(22)	0.2323
C(23)	0.1762	C(23)	0.1796
C(24)	0.1640	C(24)	0.1626
C(25)	0.1776	C(25)	0.1665
C(26)	0.2444	C(26)	0.2439

Tableau III.9. Les charges nettes de Mulliken des complexes $[(C_5Me_5)_2La(\mu-SPh)]_2$ et $[(C_5Me_5)_2Y(\mu-SPh)]_2$

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre, les calculs DFT des complexes organométalliques des lanthanides à pont halogéné ou apparenté des complexes : $\{[tBuNON]ThCl_2\}_2$, $[(C_5Me_4H)_2Lu]_2(\mu-\eta^3:\eta^3-C_{12}H_8N_2)$ (1) et $[(C_5Me_4H)_2La](\mu-\eta^4:\eta^2-C_{12}H_8N_2)-[La(THF)(C_5Me_4H)_2]$ (2), $[(C_5Me_5)_2La(\mu-SPh)]_2$ (3) et $[(C_5Me_5)_2Y(\mu-SPh)]_2$ (4) ont permis de valider notre approche dans l'étude de la structure électronique de tels complexes ; les géométries optimisées sont en bon accord avec les structures obtenues par diffraction des rayons X.

Cet accord confirme la fiabilité des méthodes de calculs notamment pour les complexes organométalliques lourds qui contiennent les actinides et les lanthanides comme des métaux.

III.6. Références bibliographiques

- [1] Frank T Edelman. *Chem. Soc. Rev.*, (2009).
- [2] Pi C, Zhu Z, Weng L, Chena Z, Zhou X. *The Royal Society of Chemistry*, (2007), 2190.
- [3] Yuan F, Zhu Y, Xiong L. *Journal of Organometallic Chemistry*, (2006), 691, 3377.
- [4] Zhou L, Sun H, Chen J, Yao Y, Shen Q. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, (2005), 43, 1778.
- [5] Trifonov A A, Fedorova E A, Fukin G K, Bochkarev M N. *J. Inorg. Chem.*, (2004), 7,4396.
- [6] Kimberly C. Jantunen, Raymond J. Batchelor, and Daniel B. Leznoff. *Organometallics.*, (2004), 23, 2186-2193.
- [7] Benjamin M. Schmiede, Joseph W. Ziller, and William J. Evans. *Inorg. Chem.* (2010), 49, 10506–10511.
- [8] Evans, W. J.; Schmiede, B. M.; Lorenz, S. E.; Miller, K. A.; Champagne, T. M.; Ziller, J. W.; DiPasquale, A. G.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* (2008), 130, 8555.
- [9] William J. Evans, Sara E. Lorenz, and Joseph W. Ziller. *Inorg. Chem.*, (2008).
- [10] E. Van Lenthe; A. Ehlers; E. J. Baerends, *J. Chem Phys.*, (1999), 110(18), 8943-8953.
- [11] ADF 2012.01, SCM; *Theoretical Chemistry*, Vrije University: Amsterdam, The Netherlands; <http://www.scm.com>.
- [12] E. J. Baerends ; D. E. Ellis ; P. Ros, *Chem Phys.*, (1973), 2(1), 41-51.
- [13] (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* (1986) 84, 4524. (b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* (1988) 38, 3098. (c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* (1986) 33, 8882. (d) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* (1986) 33, 7406. (e) J. P. Perdew. *Phys. Rev. B.* (1986) 33, 8822.
- [14] F. L. Hirshfeld, *Theor, Chim. Acta.*, (1977), 44(2), 129-138.

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Notre travail consiste à l'étude des structures électroniques des divers complexes organométalliques $\{[{}^i\text{BuNON}]\text{ThCl}_2\}_2$ [6], $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{La}(\mu\text{-SPh})]_2$ et $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Y}(\mu\text{-SPh})]_2$ et $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Lu}]_2(\mu\text{-}\eta^3:\eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$ et $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{La}](\mu\text{-}\eta^4:\eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$ - $[\text{La}(\text{THF})(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2]$, dans le contexte de la différenciation Ln/An.

Dans notre étude, nous avons utilisé la méthode DFT (programme ADF), La fonctionnelle GGA : PBE, BLYP et PW91 ; cette dernière qui montre un bon accord avec les données expérimentales.

Ce bon accord entre les paramètres structuraux obtenus pour les complexes et les données expérimentales permet une certaine confiance à l'égard de la fiabilité des méthodes de calcul utilisées.

En perspective, nous comptons nous intéresser à des systèmes moléculaires plus complexes associés à des ligands plus volumineux et plus réalistes. Nous comptons également étendre notre étude à d'autres radioéléments plus présent dans le processus de séparation de lanthanides des actinides plus lourds tels que l'Américium, le Cérium et autres.

Résumé

Ce manuscrit est consacré sur une étude théorique en méthode DFT (Density Functional Theory) effectuée sur des complexes des actinides et lanthanides à l'aide du logiciel ADF.

L'ensemble des calculs quantiques reportés dans ce manuscrit concerne les composés des actinides et lanthanides à pont halogéné ou apparenté de formule générale $(M-L)_2(\mu-RX_2)$ ($M = Lu, La, Th$ et $Y, X=Cl, N$ et S), pour lesquels nous avons déterminé les propriétés électroniques et structurales.

MOTS-CLES : Lanthanides, Actinides, DFT.

Abstract :

This manuscript is devoted on a theoretical study DFT (Density Functional Theory) performed on actinides and lanthanides complexes using the ADF software.

The set of quantum calculations reported in this manuscript are compounds of actinides and lanthanides halogenated or related bridge of the general formula $(M-L)_2(\mu-RX_2)$ ($M = Lu, La, Th$ and $Y, X=Cl, N$ and S), for which we have determined the electronic and structural properties.

KEYWORDS: Lanthanide, Actinide complex, DFT.

الملخص:

ركز هذا العمل على الدراسة النظرية DFT (الكثافة النظرية الوظيفية) التي أجريت على مركبات الاكتينيدات واللانثانيدات باستخدام برنامج ADF. مجموعة الحسابات الكوانتية التي أجريت في هذا العمل كانت مركزة على مركبات الاكتينيدات واللانثانيدات ذات جسر هالوجيني أو مشابه ذات الصلة، صيغتها العامة $(M-L)_2(\mu-RX_2)$ ($M = Lu, La, Th$ et $Y, X=Cl, N$ et S) أين تم دراسة الخصائص الإلكترونية والبنوية.

كلمات مفتاحية: اللانثانيدات، الاكتينيدات، DFT