



**HAL**  
open science

# Etude théorique de complexes d'éléments f trivalents pour le retraitement des déchets nucléaires

Laurence Petit

► **To cite this version:**

Laurence Petit. Etude théorique de complexes d'éléments f trivalents pour le retraitement des déchets nucléaires. Autre. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT : . tel-00198899

**HAL Id: tel-00198899**

**<https://theses.hal.science/tel-00198899>**

Submitted on 18 Dec 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse soutenue le 3 octobre 2007 par

**Laurence PETIT**

en vue d'obtenir le diplôme de

**Docteur de l'Université Joseph Fourier de Grenoble**

Ecole Doctorale Chimie Sciences du Vivant

*spécialité Chimie Physique Moléculaire et Structurale*

**ETUDE THEORIQUE DE COMPLEXES  
D'ELEMENTS F TRIVALENTS  
POUR LE RETRAITEMENT DES DECHETS NUCLEAIRES**

Composition du jury

<b>Pr. Abdou Boucekkine</b>	Rapporteur, Université de Rennes 1
<b>Pr. Laura Gagliardi</b>	Rapporteur, Université de Genève
<b>Pr. Anne Milet</b>	Président, Université Joseph Fourier, Grenoble
<b>Dr. Laurent Maron</b>	Examinateur, Université Paul Sabatier, Toulouse
<b>Dr. Hervé Toulhoat</b>	Examinateur, Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison
<b>Pr. Claude Daul</b>	Invité, Université de Fribourg
<b>Dr. Pascale Maldivi</b>	Directeur de thèse, CEA Grenoble
<b>Pr. Carlo Adamo</b>	Directeur de thèse, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris





Extrait de l'ouvrage "Le chat", Ph. Geluck/Casterman S.A.  
Reproduit avec l'autorisation de l'éditeur.



# Merci !

On dit souvent des remerciements que c'est la partie la plus agréable à rédiger de sa thèse, synonyme que la fin est proche... Pour être sincère, c'est sans doute là que j'ai eu le plus de difficultés à exprimer ce que je voulais vous dire à tous. Trouver les mots justes est très compliqué, d'autant plus que je vous suis énormément redevable. J'essaierai donc simplement de n'oublier personne.

Merci tout d'abord aux membres de mon jury, Pr. Laura Gagliardi, Pr. Abdou Boucekkine, Pr. Anne Milet, Dr. Laurent Maron et Dr. Hervé Toulhoat de me faire l'honneur de juger mon travail de thèse.

Je dois bien entendu beaucoup à mes directeurs de thèse, Pascale Maldivi et Carlo Adamo, pour leur encadrement, leur confiance, leurs encouragements et leur esprit critique vis-à-vis de mon travail. Merci à Pascale pour son immense patience, sa pédagogie, pour la relecture plus qu'attente de mon manuscrit et pour avoir toujours trouvé du temps à m'accorder même quand elle n'en avait pas. Merci à Carlo de m'avoir initiée à la chimie quantique, de m'avoir suivie et guidée pendant les 6 dernières années, et d'avoir toujours été là quand j'ai eu besoin d'aide. Nos discussions ont toujours été un grand plaisir et m'ont beaucoup appris. Je vous suis très sincèrement reconnaissante à tous les deux.

Je tiens également à remercier Claude Daul de m'avoir accueillie à l'université de Fribourg et d'avoir consacré tant de temps à répondre à mes questions. C'est un très grand honneur pour moi de vous compter parmi les membres de mon jury. Merci également à Alain Borel de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne pour sa très grande pédagogie. Sans lui, mes calculs de LFDFT n'auraient sans doute jamais abouti.

Un immense merci à Rodolphe Vuilleumier de m'avoir si bien encadrée pendant mes études de dynamique ab initio. Je te remercie profondément pour ton enthousiasme, pour la possibilité de discuter librement sur n'importe quel sujet, pour ton indulgence pour mes programmes de C, et pour toutes nos discussions scientifiques qui m'ont vraiment beaucoup appris. Ce fut un très grand plaisir de travailler avec toi. Merci infiniment à Laurent Joubert qui m'a encadrée à la fois lors de mon DEA et pendant la première partie de ma thèse. Merci pour ta pédagogie exceptionnelle et ta sollicitude.

Cette thèse doit beaucoup aux membres du laboratoire de reconnaissance ionique, dont la gentillesse et l'enthousiasme ont permis de faire de ma thèse bien plus qu'une "expérience professionnelle" : merci à Célia, Claire et Aline, les copines de la pause thé, à Emilie, garde-plantes exemplaire, pour sa disponibilité constante, à Olivier pour avoir entretenu ma forme avec ses délicieux gâteaux, à Pierrot le loup, mon regretté colocataire de bureau, et à Clément, mon partenaire de kayak favori. Merci à Grigou, Marion, Adrian, Colette... et à tous les membres du laboratoire. Merci à Christophe de m'avoir donné l'occasion d'enseigner, à Thierry et à l'ensemble des membres du laboratoire L\_Sim pour leur aide. Merci à Zohra, la secrétaire la plus efficace que j'ai rencontrée, pour sa disponibilité et son aide. Vous êtes devenus pour la plupart des amis, et c'est à regret que je vais vous quitter.

Je souhaiterais également remercier mes amies d'enfance et la famille Clérardin pour leur soutien pendant ma scolarité, ainsi que mes professeurs, Brigitte, Maryannig et M. Delaporte, dont la passion pour l'enseignement m'a sans doute poussée si loin dans les études.

Les derniers remerciements, les plus importants, vont à mes proches : à ma mère pour m'avoir donné le goût du travail bien fait, à mon père, toujours discret mais toujours là, mon meilleur soutien pendant toute ma scolarité. J'espère que Sonogashira restera à jamais gravé dans ta mémoire ! Merci à ma soeur, "ma seconde maman", pour m'avoir toujours poussée à faire mieux et m'avoir tant aidée. Merci enfin, Manu, pour toute ta force, ton courage et ton soutien. Merci de t'être battu même quand tu n'avais plus trop d'espoir, et d'avoir finalement choisi de faire encore un petit bout de chemin avec moi.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
1 Origine et utilisation des terres rares . . . . .	1
2 Cas du retraitement des déchets nucléaires . . . . .	3
3 Objectifs et présentation des travaux . . . . .	6
<b>I Quelques propriétés des éléments f trivalents</b>	<b>11</b>
<b>1 Propriétés électroniques</b>	<b>17</b>
1.1 Configuration électronique . . . . .	17
1.2 Degré d'oxydation . . . . .	18
1.3 Contraction lanthanidique et actinidique . . . . .	19
1.4 Relativité et conséquences orbitales . . . . .	20
<b>2 Propriétés spectroscopiques</b>	<b>25</b>
2.1 Absorption électronique . . . . .	25
2.2 Paramétrisation des interactions dans l'ion libre . . . . .	27
2.3 Fluorescence . . . . .	29
<b>3 Propriétés de coordination</b>	<b>33</b>
3.1 Le principe HSAB . . . . .	33
3.2 Comparaison lanthanide(III)/actinide(III) : données expérimentales . . . . .	36
3.3 Cas des ligands azotés . . . . .	38
3.4 Comparaison lanthanide(III)/actinide(III) : données théoriques . . . . .	43

<b>II</b>	<b>Théorie et méthodologie</b>	<b>49</b>
<b>1</b>	<b>La méthode Hartree-Fock</b>	<b>55</b>
1.1	Le principe variationnel . . . . .	55
1.2	Approximation de Hartree et déterminant de Slater . . . . .	56
1.3	Les équations Hartree-Fock . . . . .	56
1.4	Résolution : les équations de Roothan-Hall . . . . .	58
1.5	Méthodes post-HF . . . . .	59
<b>2</b>	<b>La théorie de la fonctionnelle de la densité</b>	<b>65</b>
2.1	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn . . . . .	66
2.2	L'approche Kohn-Sham . . . . .	68
2.3	Les différentes classes de fonctionnelles . . . . .	72
<b>3</b>	<b>Les effets relativistes</b>	<b>81</b>
3.1	Formalisme de Dirac . . . . .	81
3.2	Traitement des effets relativistes en chimie quantique . . . . .	85
<b>4</b>	<b>Choix de la méthodologie des calculs</b>	<b>95</b>
4.1	Choix de la DFT . . . . .	95
4.2	Choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation . . . . .	98
4.3	Traitement des effets relativistes . . . . .	99
<b>III</b>	<b>Caractérisation de la covalence au sein de la liaison actinide-</b>	
	<b>ligand</b>	<b>105</b>
<b>1</b>	<b>Approches orbitales et topologiques</b>	<b>111</b>
1.1	L'analyse de la liaison chimique par l'approche orbitale . . . . .	113
1.2	Les analyses topologiques : AIM et ELF . . . . .	116
1.3	Méthode de calcul . . . . .	128
1.4	Résultats et discussion . . . . .	128
1.5	Conclusion . . . . .	140
<b>2</b>	<b>Etude théorique de la sélectivité de la BTP</b>	<b>145</b>
2.1	Aspects théoriques . . . . .	147



2.2	Résultats et discussion . . . . .	150
2.3	Discussion sur les différentes analyses de population . . . . .	158
2.4	Conclusion . . . . .	162
<b>3</b>	<b>Étude de l'influence des contre-ions</b>	<b>167</b>
3.1	Effet du nombre d'ions chlorures . . . . .	169
3.2	Effet des molécules d'eau . . . . .	171
3.3	Effet des ligands pyrazine . . . . .	173
3.4	Cas des systèmes F <sub>3</sub> M-HBTP . . . . .	174
3.5	Conclusion . . . . .	176
<b>4</b>	<b>Comparaison des ligands MeBTP et Terpy</b>	<b>181</b>
4.1	Présentation des systèmes étudiés . . . . .	182
4.2	Méthodologie de calcul . . . . .	183
4.3	Résultats . . . . .	185
4.4	Discussion . . . . .	191
4.5	Conclusion . . . . .	195
<b>5</b>	<b>Étude Thermodynamique</b>	<b>199</b>
<b>IV</b>	<b>Mise en évidence de la covalence dans les complexes d'éléments f au travers de données spectroscopiques</b>	<b>207</b>
<b>1</b>	<b>Étude des effets des bases en TDDFT</b>	<b>213</b>
1.1	Quelques éléments de TDDFT . . . . .	214
1.2	Rappels bibliographiques . . . . .	221
1.3	Résultats et discussion . . . . .	223
<b>2</b>	<b>Étude théorique d'une transition f-<math>\pi^*</math></b>	<b>229</b>
2.1	Méthodologie des calculs . . . . .	230
2.2	Résultats et discussion . . . . .	232
2.3	Conclusion . . . . .	237
<b>3</b>	<b>Spectres des complexes de la TPA et de la TPZA</b>	<b>241</b>
3.1	Méthodologie des calculs . . . . .	243

3.2	Résultats et discussion . . . . .	248
3.3	Conclusion . . . . .	250
<b>4</b>	<b>Reproduction de transitions f-f par LFDFT</b>	<b>255</b>
4.1	Partie théorique . . . . .	257
4.2	Résultats et discussion . . . . .	262
4.3	Conclusion . . . . .	275
<b>V</b>	<b>Etude de la sphère de coordination du lanthane par dynamique moléculaire ab initio</b>	<b>283</b>
<b>1</b>	<b>Solution de LiCl par dynamique ab initio</b>	<b>289</b>
1.1	La dynamique moléculaire . . . . .	290
1.2	Détails des calculs . . . . .	297
1.3	Résultats et discussion . . . . .	300
<b>2</b>	<b>Etude de la coordination du lanthane</b>	<b>317</b>
2.1	Quelques données bibliographiques . . . . .	317
2.2	Détails des calculs . . . . .	319
2.3	Lanthane dans LiCl concentré : résultats et discussion . . . . .	322
2.4	Lanthane en solution aqueuse : résultats et discussion . . . . .	326
	<b>Conclusion générale et perspectives d'études</b>	<b>335</b>
	<b>Annexes</b>	<b>341</b>
<b>A</b>	<b>Aspects pratiques de la LFDFT</b>	<b>343</b>
A.1	Calculs DFT . . . . .	343
A.2	Evaluation des paramètres . . . . .	348
A.3	Calcul des multiplets . . . . .	350
<b>B</b>	<b>Liste des publications</b>	<b>353</b>

# Introduction

## 1 Origine et utilisation des terres rares

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<sup>e</sup> 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<sup>e</sup> 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].

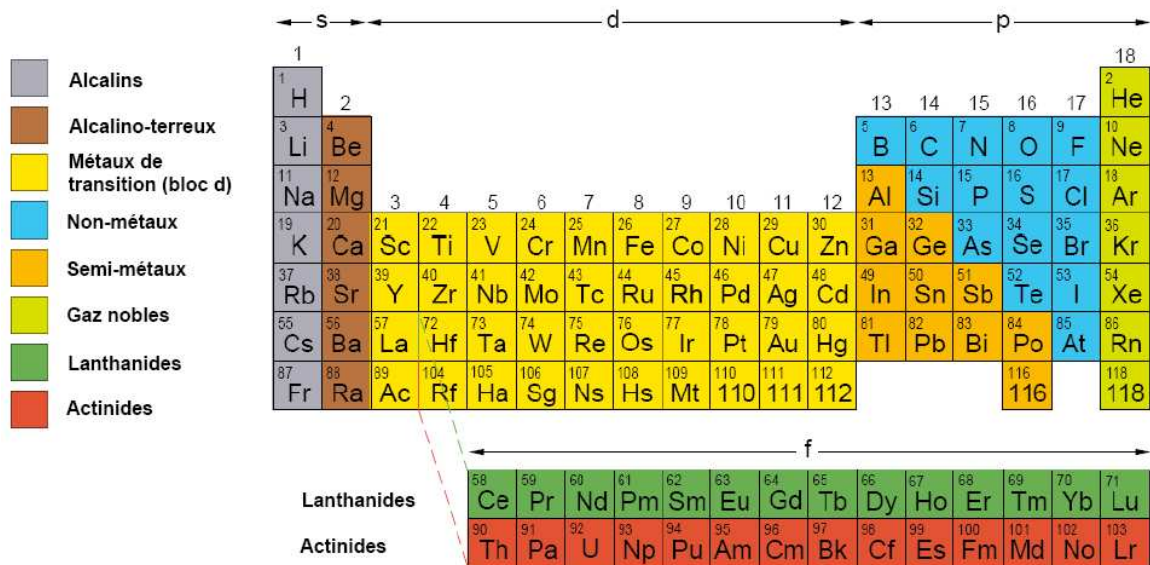
La véritable compréhension de ces deux nouvelles familles chimiques, lanthanides et actinides, est obtenue suite aux travaux respectifs de N. Bohr en 1918 et de G.T. Seaborg en 1944. Tous deux montrent que ces deux familles sont issues du remplissage progressif des orbitales f : 4f pour les lanthanides, 5f pour les actinides. Les terres rares sont alors également appelées éléments f en référence au remplissage de leurs couches électroniques. Dans la classification périodique, telle que présentée sur la figure 1, les éléments f se situent dans les deux dernières périodes, chacune comptant 15 éléments. La série des lanthanides s'étend du lanthane au lutétium, celle des actinides de l'actinium au lawrencium.

La présence d'électrons f confère aux terres rares des propriétés chimiques très intéres-

santes qui expliquent leur utilisation croissante à l'échelle industrielle [2]. Historiquement, les premières applications des éléments f concernent la production de lumière [3], notamment avec l'invention à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle d'une lampe à incandescence basée sur le chauffage d'un mélange lanthane-zirconium, et utilisée pour l'éclairage urbain. De nos jours, les applications sont extrêmement variées. Dans le domaine médical par exemple, le gadolinium, lanthanide possédant 7 électrons 4f, est utilisé pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM) [4]. Son principe est d'étudier la relaxation des spins nucléaires de l'hydrogène <sup>1</sup> qui entre dans la composition de l'eau suite à une stimulation par un champ magnétique. Afin d'améliorer la sensibilité et le contraste des signaux enregistrés, on utilise des agents de contraste, complexes de gadolinium trivalent, qui parviennent à diminuer le temps de relaxation des protons environnants [5]. Dans la pratique, les agents de contraste sont injectés avant les examens d'IRM ; ils vont alors se localiser préférentiellement au niveau des tumeurs ou des angiomes et faciliter leur visualisation en augmentant le contraste. Une autre

<sup>1</sup>temps mis par les noyaux d'hydrogène pour revenir dans leur état initial après excitation par un champ magnétique.

FIGURE 1 – Classification périodique des éléments de Mendeleïev. Les éléments f (lanthanides et actinides) sont situés dans les deux périodes du bas.

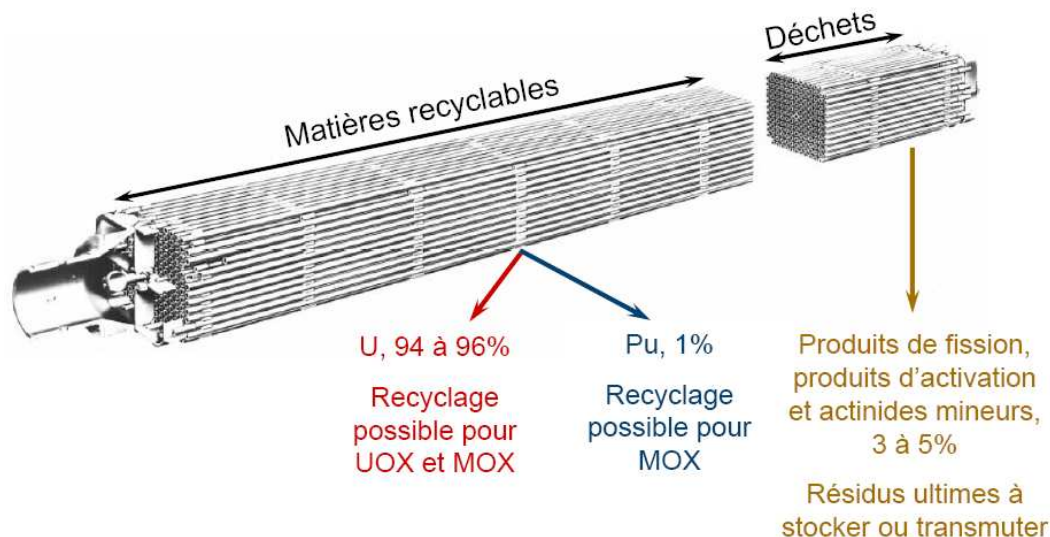


application des terres rares concerne à la mise au point de matériaux luminescents à base de lanthanides trivalents. L'euporium (+III) et le terbium (+III) sont en effet connus pour leur émission dans le visible (rouge pour  $\text{Eu}^{3+}$ , vert pour  $\text{Tb}^{3+}$ ) et sont notamment utilisés en optoélectronique ou pour la génération des couleurs dans les écrans de télévision [6]. Enfin, soulignons l'importance actuelle de l'uranium, exploité comme source énergétique dans les centrales nucléaires. Cet aspect va être développé au paragraphe suivant.

## 2 Cas du retraitement des déchets nucléaires

Les lanthanides et les actinides sont l'objet de nombreuses recherches dans le cadre du retraitement des déchets nucléaires [7]. Depuis les années 50, la France s'est dotée d'un parc de centrales nucléaires conséquent (une vingtaine actuellement) qui lui permet de subvenir à 80% de ses besoins en électricité. Les centrales nucléaires françaises fonctionnent essentiellement grâce à des réacteurs à eau pressurisée (REP) : des pastilles d'uranium enrichi en  $^{235}\text{U}$  (UOX, Uranium OXide) ou d'oxydes mixtes d'uranium et de plutonium (MOX, Mixed OXides) y sont introduites. Les noyaux d'uranium 235 sont naturellement fissiles, c'est-à-dire qu'ils sont instables et vont se désintégrer par fission en émettant des neutrons. Ce flux neutronique déclenche la fission des noyaux environnants qui produisent à leur tour d'autres neutrons alimentant ainsi une réaction en chaîne. La fission nucléaire s'accompagne également d'une forte libération d'énergie, transférée sous forme de chaleur à deux circuits d'eau. Le premier (eau "primaire" sous pression) sert à modérer la vitesse des neutrons, et joue aussi le rôle de caloporteur pour le circuit secondaire (eau "secondaire" à l'état de vapeur) qui fait fonctionner une turbine pour produire de l'électricité. L'essentiel des déchets de haute activité est généré par l'irradiation du combustible, UOX ou MOX. La figure 2 en donne la composition typique. La fission des noyaux d'uranium par bombardement neutronique génère des éléments plus légers (produits de fission et produits d'activation), tandis que la capture de neutrons donne, après désintégration radioactive, des éléments plus lourds comme le plutonium et les actinides mineurs (neptunium, américium, curium). Ce sont ces métaux qui contribuent majoritairement à la radiotoxicité des déchets. Il est donc très vite apparu nécessaire de définir des solutions de gestion du combustible usé à long terme. Un moratoire, connu sous le nom de *loi Bataille* [8], fut voté le 30 décembre 1991. Il fixait, pour une période

FIGURE 2 – Constitution du combustible après irradiation en réacteur à eau pressurisée [7].



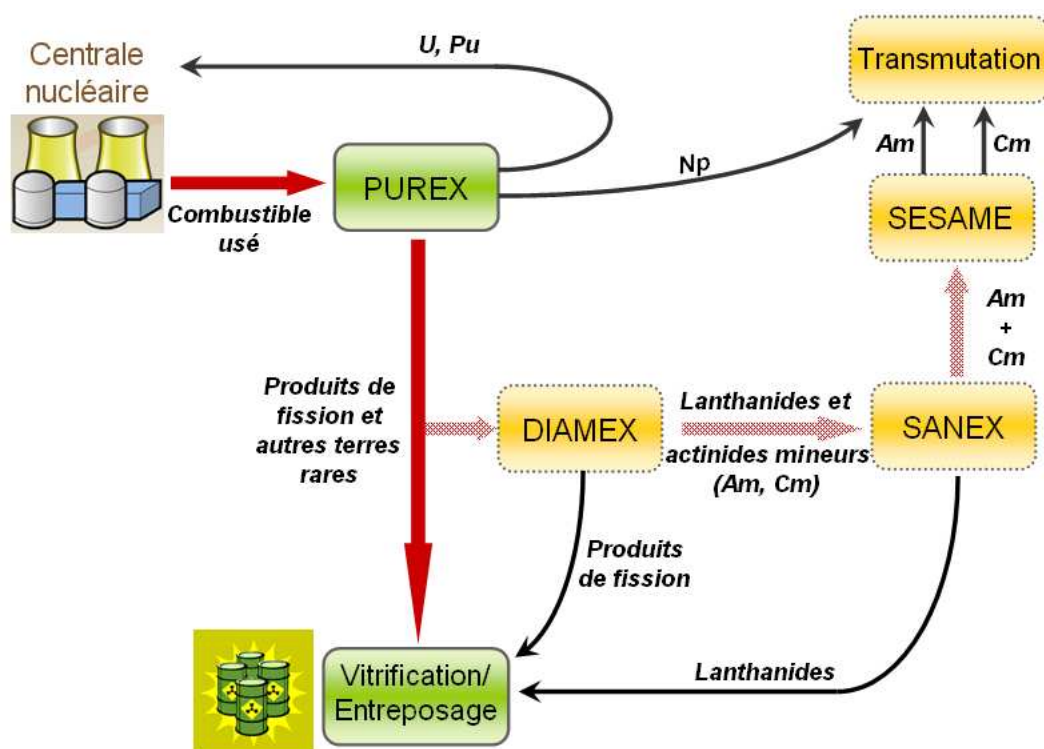
de 15 ans, trois grands axes de recherche :

- la séparation sélective des éléments les plus radiotoxiques en vue de leur transmutation.
- le stockage (réversible ou non) des déchets en couche géologique profonde, les stockages actuels se faisant uniquement en surface.
- l'étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface.

Le Commissariat à l'Energie Atomique fut notamment chargé des recherches sur le premier axe, et c'est dans ce cadre que s'inscrivent les travaux présentés dans cette thèse. A terme, la séparation des différents constituants du combustible irradié devrait s'organiser selon une succession de procédés d'extraction liquide-liquide [9]-[13], tels que présentés au schéma 3. A chaque étape, un ligand complexe sélectivement certains métaux, permettant ainsi leur séparation du reste des déchets.

La première étape, baptisée *PUREX* (Plutonium Uranium Refining EXtraction) fut mise au point dès 1945 aux Etats-Unis pour séparer le plutonium et l'uranium du combustible usé grâce à un ligand sélectif, le phosphate de tributyle (TBP). Les recherches menées au CEA dans le cadre de la loi Bataille ont montré qu'au prix de quelques adaptations, le procédé *PUREX* pouvait également extraire le neptunium,

FIGURE 3 – Schéma de principe de la séparation des déchets nucléaires telle qu'étudiée au CEA. En vert, voie de retraitement actuelle, en jaune, procédés en cours de recherche.



l'iode et le technétium. En France, seul le procédé PUREX est appliqué à l'échelle industrielle, dans le centre COGEMA de la Hague. Les déchets qui ne sont pas extraits par ce procédé sont vitrifiés puis entreposés en surface.

Cependant, ils contiennent encore des éléments hautement radiotoxiques (actinides mineurs), et des procédés d'extraction liquide-liquide supplémentaires sont donc actuellement à l'étude (en jaune sur le schéma 3). Le procédé *DIAMEX* (DIAMides EXtraction) devrait permettre de co-extraire lanthanides et actinides mineurs (américium et curium) au degré d'oxydation +III des produits de fission (césium, palladium...). Le procédé *SANEX* (Selective ActiNides EXtraction) doit ensuite extraire sélectivement les actinides mineurs hautement radiotoxiques (américium et curium) du mélange avec les lanthanides trivalents. L'objectif est de pouvoir ainsi transmuter l'américium et le curium. La transmutation consiste à transformer, par bombardement neutronique, des éléments radioactifs à vie longue en éléments à durée de vie

plus courte. Or, les lanthanides piègent beaucoup plus facilement les neutrons que les actinides, et ils doivent donc être séparés au préalable. Le procédé SANEX est au centre des travaux de cette thèse. Enfin, un dernier procédé, nommé *SESAME*, consisterait à séparer l'américium du curium suite à l'oxydation électrochimique sélective de l'américium.

A l'heure actuelle, les procédés DIAMEX et SANEX ont démontré leur faisabilité scientifique, avec plus de 99,9% de sélectivité dans les deux cas. Leur faisabilité technique, c'est-à-dire la validation complète des procédés dans l'optique d'une mise en œuvre industrielle future (résistance des ligands et des solvants à l'irradiation, validation des appareillages, etc.) n'est pas encore établie. C'est pourquoi ces deux procédés en sont encore au stade de la recherche. En juin 2006, une commission parlementaire s'est réunie pour étudier les résultats de la *loi Bataille* et statuer sur le devenir des déchets radioactifs [14]. Il a été décidé de poursuivre les recherches, avec un nouveau rendez-vous parlementaire prévu à l'horizon 2010-2015.

### 3 Objectifs et présentation des travaux

Les procédés d'extraction liquide-liquide posent de véritables défis tant techniques que scientifiques aux chercheurs. Dans le cadre du procédé SANEX, les actinides mineurs trivalents (Am, Cm) doivent être séparés sélectivement des lanthanides trivalents. Or, ces métaux ont des propriétés chimiques très proches, si bien que leur différenciation est assez complexe. Comme nous le détaillerons en première partie, certains ligands azotés peuvent toutefois se complexer sélectivement aux actinides mineurs(III) et permettre ainsi de les séparer des lanthanides(III) [15, 16, 17]. Des phénomènes de covalence plus accrus avec l'uranium par rapport aux lanthanides ont été suggérés pour expliquer cette discrimination [16, 18, 19, 20]. Cependant, l'origine de la sélectivité de ces ligands azotés pour les actinides mineurs (Am, Cm), c'est-à-dire pour les éléments réellement impliqués dans le procédé SANEX, est encore mal comprise. Au niveau expérimental, il est en effet difficile de travailler avec les actinides mineurs à cause de leur haute radiotoxicité, si bien que peu de données expérimentales sont disponibles sur ces métaux. L'approche théorique est donc très intéressante dans ce cadre. L'objectif de cette thèse est ainsi d'étudier par des calculs de chimie quantique les propriétés de complexes d'éléments f trivalents, avec une attention particulière pour les phénomènes de covalence au sein de la liaison



métal-ligand et pour la différenciation actinide/lanthanide. Ces complexes restent malgré tout assez difficiles à décrire au niveau théorique. Notamment, les différences de covalence entre les actinides mineurs et les lanthanides trivalents sont si faibles que les quelques calculs disponibles avant le début de ma thèse n'avaient pas permis de les différencier. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser des méthodes de calcul jusque là peu utilisées sur les complexes d'actinides trivalents, dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) qui a d'ores et déjà montré ses bonnes performances pour décrire les complexes d'éléments f trivalents [18, 20, 21]. Ce mémoire s'appuie notamment sur les résultats obtenus par Valentina Vetere [22] lors d'une précédente thèse. Il se divise en cinq parties principales :

- La première partie résume les propriétés caractéristiques des éléments f utiles à la compréhension des différentes études réalisées pendant la thèse : propriétés électroniques, spectroscopiques et de coordination.
- Nous présentons ensuite quelques outils méthodologiques, en particulier les fondements théoriques de la théorie de la fonctionnelle de la densité ainsi que le traitement des effets relativistes en chimie quantique. Cette partie, comme la précédente, n'est bien entendu pas exhaustive. Il s'agit plutôt de donner un aperçu des méthodes utilisées.
- Les parties 3 à 5 concernent véritablement les différents travaux effectués. Dans un premier temps (partie 3), nous nous sommes intéressés à la caractérisation de la covalence au sein de la liaison actinide mineur-ligand. Le but de cette partie était de réussir à différencier le comportement des actinides mineurs de celui des lanthanides afin de comprendre l'origine de la sélectivité d'un ligand azoté, la BTP. Ce ligand a en effet montré de très bonnes performances pour l'extraction des actinides mineurs par rapport aux lanthanides dans le cadre du procédé SANEX. Pour cela, nous utilisons notamment des méthodes d'analyse de la liaison chimique plus fines que celles généralement appliquées, comme les méthodes d'analyses topologiques.
- La partie suivante (partie 4) vise également à sonder la liaison chimique dans les complexes d'éléments f trivalents, mais en se penchant cette fois-ci sur les manifestations spectroscopiques de la covalence. Après quelques considérations théoriques, plusieurs applications de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (Time Dependent Density Functional Theory, TDDFT) et de la théorie champ des ligands-DFT (Ligand Field Density Func-

tional Theory, LFDFT) sont décrites pour calculer le spectre d'absorption électronique de complexes d'éléments f.

- Alors que dans les deux parties précédentes les propriétés des complexes d'éléments f ont été envisagées de manière statique, nous étudions dans la cinquième et dernière partie la sphère de coordination du lanthane par dynamique moléculaire *ab initio*. Il s'agit d'une étude plus exploratoire dont le but est notamment de tester les performances de la dynamique Car-Parrinello pour décrire les complexes d'éléments f, en vue d'applications futures pour traiter les effets de la solvatation.

# Bibliographie

- [1] N. Kaltsoyannis, P. Scott, *The f elements*, Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press, 1999.
- [2] N.E. Topp, *The Chemistry of the Rare-Earth Elements*, Elsevier, 1965.
- [3] K.A.Gschneidner Jr., *Industrial Applications of Rare Earth Elements*, ACS Symp. Series, N.164, 1981.
- [4] *Les défis du CEA*, Juillet-Août 2002, n.92 (disponible sur le site internet du CEA)
- [5] P. Caravan, J.J. Ellison, T.J. McMurry, R.B. Lauffer, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2293.
- [6] J-C. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048.
- [7] *Les recherches pour la gestion des déchets nucléaires*, Clef CEA, n° 46, printemps 2002 (disponible sur le site internet du CEA).
- [8] Loi n°91-1381 du 30 décembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs, *Journal Officiel de la République Française*, 1992.
- [9] J.N. Mathur, M.S. Murali, K.L. Nash, *Solv. Extr. Ion Exch.* **2001**, *19*, 357.
- [10] K.L. Nash, *Separation Chemistry for Lanthanides and Trivalent Actinides*, dans K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring, G.R. Choppin, G.H. Lander, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, **1994**, *18*, 197.
- [11] G.R. Choppin, K.L. Nash, *Radiochim. Acta* **1995**, *70-1*, 225.
- [12] C. Madic, M. Lecomte, P. Baron, B. Boullis, *C.R. Physique* **2002**, *3*, 797.
- [13] C. Madic et al., *Prog. Nucl. Ener.* **2002**, *40*, 523.
- [14] Loi n°2006-739 du 28 juin 2006 de programme relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs, publiée au Journal Officiel du 29 juin 2006 (disponible sur internet : [www.legifrance.gouv.fr](http://www.legifrance.gouv.fr)).
- [15] Z. Kolarik, U. Müllich, F. Gassner, F. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17*, 23 ; Z. Kolarik, U. Müllich, F. Gassner, F. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17*, 1155.

- [16] J-C. Berthet, Y. Miquel, P.B. Iveson, M. Nierlich, P. Thuéry, C. Madic, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3265.
- [17] J.L. Sessler, P.J. Melfi, G. Dan Pantos, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 816.
- [18] N. Kaltsoyannis, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 32, 9.
- [19] M. Mazzanti, R. Wietcke, J. Pécaut, J-M. Latour, P. Maldivi, M. Rémy, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2389.
- [20] D. Guillaumont *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 6893.
- [21] V. Vetere, B.O. Roos, P. Maldivi, C. Adamo, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 396, 452 - V. Vetere, P. Maldivi, C. Adamo, *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 850.
- [22] V. Vetere, *Analyse de la structure électronique des complexes contenant des éléments f par des méthodes de la chimie quantique*, thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2002.

Première partie

Quelques propriétés des éléments f  
trivalents



Afin de bien comprendre le contexte et l'enjeu de nos travaux, cette première partie propose une revue succincte (et non exhaustive) des propriétés des terres rares et des résultats acquis dans le cadre de la séparation actinide(III)/lanthanide(III). Le premier chapitre présente de manière assez générale les propriétés électroniques caractéristiques des éléments f. Quelques rappels sur la spectroscopie des complexes de terres rares sont ensuite proposés, avec une attention particulière pour l'absorption électronique. Nous terminons enfin avec les propriétés de coordination des cations trivalents, en détaillant les recherches effectuées pour élaborer des ligands sélectifs des actinides(III).





# Table des Matières

---

<b>1</b>	<b>Propriétés électroniques</b>	<b>17</b>
1.1	Configuration électronique . . . . .	17
1.2	Degré d'oxydation . . . . .	18
1.3	Contraction lanthanidique et actinidique . . . . .	19
1.4	Relativité et conséquences orbitales . . . . .	20
<b>2</b>	<b>Propriétés spectroscopiques</b>	<b>25</b>
2.1	Absorption électronique . . . . .	25
2.2	Paramétrisation des interactions dans l'ion libre . . . . .	27
2.3	Fluorescence . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Propriétés de coordination</b>	<b>33</b>
3.1	Le principe HSAB . . . . .	33
3.2	Comparaison lanthanide(III)/actinide(III) : données expérimentales . . . . .	36
3.3	Cas des ligands azotés . . . . .	38
3.3.1	Elaboration des ligands et performances relatives . . . . .	38
3.3.2	Données sur la RBTP . . . . .	39
3.4	Comparaison lanthanide(III)/actinide(III) : données théoriques . . . . .	43

---



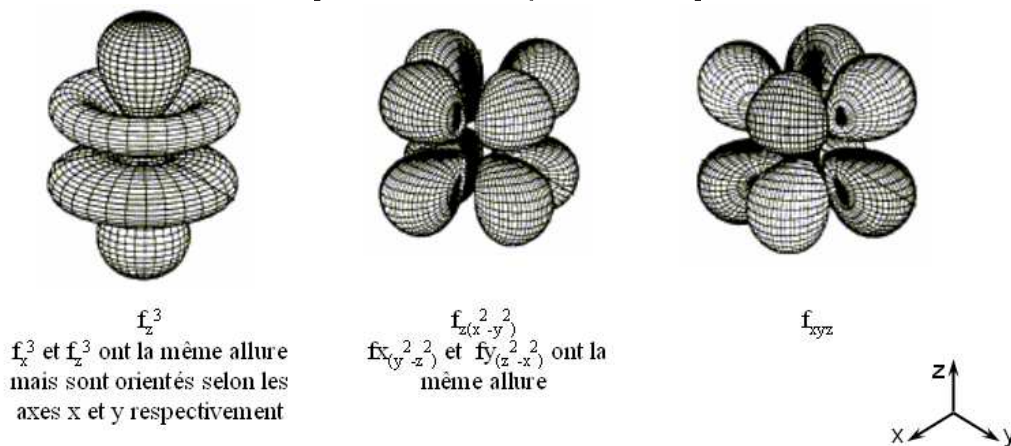
# Chapitre 1

## Propriétés électroniques

### 1.1 Configuration électronique

La configuration électronique des lanthanides et des actinides est donnée au tableau 1.1 à la fin de ce chapitre [1]-[3]. Les deux séries sont caractérisées par le remplissage progressif des orbitales f, 4f pour les lanthanides, 5f pour les actinides. Nous avons également représenté l'allure de ces orbitales sur la figure 1.1. Il en existe sept au total, avec trois formes distinctes. Comme nous le constatons au tableau 1.1, la répartition des électrons dans les orbitales de valence ne s'effectue pas de la même manière pour les deux séries de métaux. Les calculs relativistes de J-P. Desclaux [4]

FIGURE 1.1 – Représentation en symétrie cubique des orbitales f.



sur les énergies orbitales dans les terres rares (atomes) permettent de comprendre ces différences. Dans le cas des lanthanides, les orbitales 4f sont en effet beaucoup plus contractées que les orbitales 5d et 6s. Les électrons vont donc prioritairement peupler les niveaux 4f, comme nous l'observons au tableau 1.1. Ces orbitales étant très profondes, elles participent assez peu à la liaison chimique. Toutefois, en début de série comme pour le cérium par exemple, les orbitales f sont plus diffuses.

Le cas des actinides est assez voisin de celui des lanthanides, en particulier pour les éléments de la fin de série (Cm-Lr) dont les orbitales f sont également assez profondes. On parle de comportement 'lanthanidique' car elles interagissent peu avec leur environnement. Dans le cas des actinides 'légers' au contraire, les orbitales 5f sont plus proches des niveaux d. Les électrons peuvent alors aisément passer sur les orbitales 6d, conférant aux actinides 'légers' des propriétés chimiques voisines de celles rencontrées pour les éléments de transition. Les actinides 'légers' sont également plus réactifs, et leurs orbitales 5f participent plus facilement à la liaison chimique.

Dans tous les cas, l'interaction des orbitales f avec leur environnement reste limitée et l'effet du champ cristallin y est généralement faible. Ceci explique d'une part que la configuration électronique haut-spin soit la plus courante dans les complexes de terres rares, et d'autre part que les orbitales f soient quasi-dégénérées. Dans les diagrammes d'orbitales moléculaires, les orbitales f se distinguent aisément : il s'agit d'un groupe de 14 spin-orbitales très proches en énergie, centrées sur le métal, et qui se situent parmi les orbitales frontières.

## 1.2 Degré d'oxydation

Le degré d'oxydation des terres rares est une conséquence directe de la contraction de leurs orbitales f. Dans le cas des lanthanides, le degré III domine (tableau 1.1, ref.[5]). En effet, au fur et à mesure que les électrons de valence sont enlevés, les orbitales atomiques sont stabilisées. En particulier, pour les niveaux 4f, l'énergie diminue fortement dès que le premier électron est retiré (degré +III), empêchant de ce fait toute ionisation supérieure. Pour quelques éléments cependant, des degrés d'oxydation plus élevés sont obtenus sous certaines conditions. Par exemple, les orbitales 4f du cérium sont plus diffuses que pour les autres lanthanides et le cérium s'oxyde donc aisément au degré +IV avec un potentiel redox  $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})=1,71$  eV.

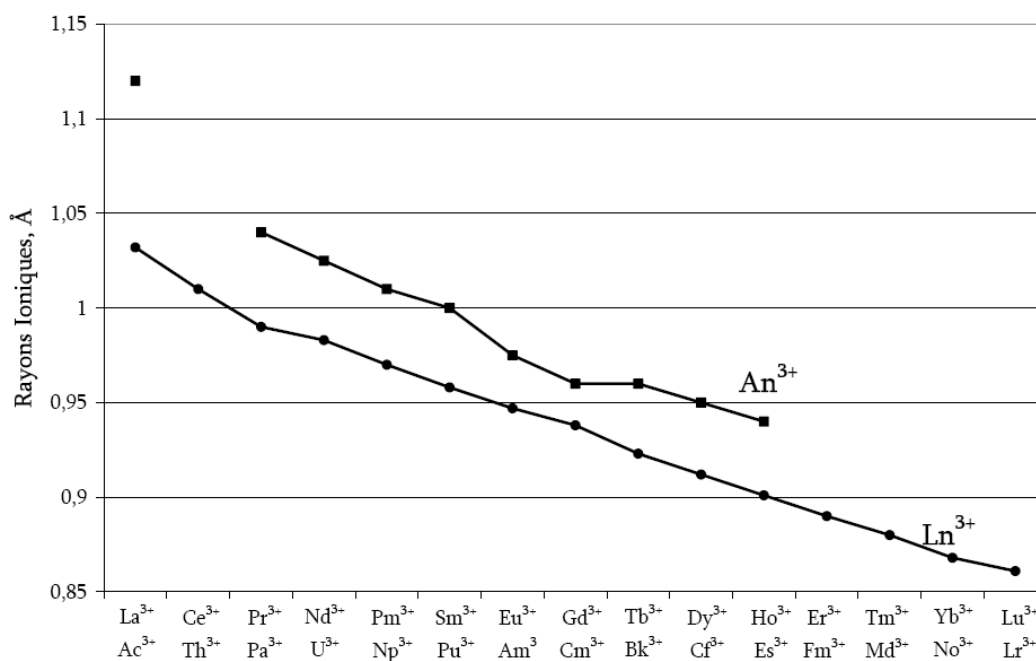
Les actinides présentent une gamme de degré d'oxydation bien plus riche que les

lanthanides [6, 7] (voir tableau 1.1) qui n'est pas sans rappeler la diversité des degrés d'oxydation rencontrée pour les éléments de transition. Les cas du neptunium et du plutonium sont éloquentes, avec cinq degrés d'oxydation possibles. Comme indiqué auparavant, leurs électrons de valence (5f, 6d, 7s) sont en effet moins fortement liés et donc plus disponibles pour la réactivité chimique. Dans le cas de l'américium et du curium, le degré d'oxydation le plus stable est le degré +III. C'est le degré d'oxydation impliqué dans le cadre du procédé SANEX. Ceci explique donc pourquoi, tout au long de ce manuscrit, nous nous limiterons à l'étude de ce degré d'oxydation dans nos complexes.

### 1.3 Contraction lanthanidique et actinidique

La charge élevée du noyau des terres rares affecte fortement leurs propriétés chimiques. Une des conséquences est la contraction progressive des rayons ioniques le long de la série des lanthanides et des actinides, appelée respectivement *contraction lanthanidique* et *contraction actinidique* [6]. La figure 1.2 représente ainsi l'évolution

FIGURE 1.2 – Evolution des rayons ioniques des cations trivalents pour les lanthanides ( $\text{Ln}^{3+}$ ) et les actinides ( $\text{An}^{3+}$ ), d'après ref.[8].



des rayons ioniques des cations trivalents pour les deux familles. Cette contraction orbitale s'explique en fait par deux effets opposés :

- D'une part, les orbitales f, telles que représentées sur la figure 1.1, possèdent de nombreux plans nodaux qui réduisent leur pouvoir d'écrantage. Le remplissage progressif des orbitales f ne réussit donc pas à compenser l'augmentation de la charge effective du noyau. Les orbitales de valence ressentent donc une attraction renforcée, et se contractent en conséquence.
- D'autre part, les effets relativistes, qui augmentent avec la charge du noyau, ont tendance à déstabiliser les orbitales f et d, point que nous détaillerons au paragraphe suivant.

L'écrantage et la relativité ont donc des effets contraires sur les énergies des orbitales f et d dans les éléments f. Comme le montre la figure 1.2, c'est l'écrantage qui est l'effet prédominant, et qui explique la contraction des rayons ioniques le long de la série des lanthanides et des actinides.

## 1.4 Relativité et conséquences orbitales

Les propriétés électroniques des éléments f dépendent fortement des effets relativistes qui agissent sur leurs niveaux orbitales. Dans sa théorie de la relativité restreinte, Albert Einstein établit que la masse d'une particule évoluant à la vitesse  $v$  est reliée à sa masse au repos  $m_0$  par la relation :

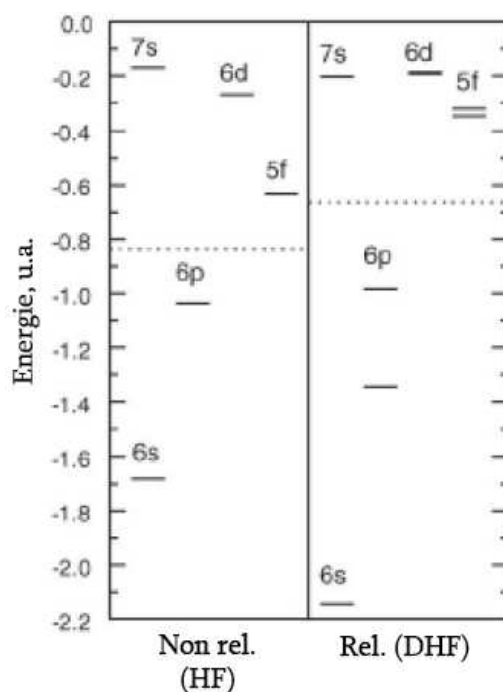
$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (1.1)$$

Dans le cadre du modèle de Bohr, la vitesse moyenne des électrons 1s d'un élément est proportionnelle à la charge  $Z$  de son noyau. Ainsi, plus les noyaux sont lourds, plus la vitesse et donc la masse des électrons 1s est importante. Du point de vue théorique, on estime généralement que ces effets peuvent être négligés jusqu'à l'atome de cuivre ou d'argent [9], et qu'ils deviennent indispensables au-delà, et donc en particulier pour les calculs sur les éléments f. De nombreux articles ont montré que les effets relativistes modifiaient profondément leurs propriétés chimiques (voir par exemple ref.[10, 11, 12] et références cités dans ces articles). Deux effets principaux sont généralement cités [13, 14, 15] :

### CONTRACTION/EXPANSION RELATIVISTE DES ORBITALES

Le rayon de Bohr  $r = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$  des électrons de cœur diminue avec l'augmentation de leur masse, et donc de la charge nucléaire. La conséquence immédiate des effets relativistes est donc une contraction des orbitales s et p situées près du noyau. Afin de respecter l'orthogonalité entre les orbitales de même nombre quantique  $l$ , les énergies de tous les niveaux s et p sont globalement abaissées. Les orbitales d et f, dont le maximum de la densité de probabilité de présence est plus éloigné du noyau, ne sont pas atteintes directement. En revanche, la contraction des orbitales s et p provoque un meilleur écrantage de la charge nucléaire, déstabilisant les orbitales d et f. Ceci explique notamment le caractère plus diffus des niveaux 5f des actinides par rapport aux niveaux 4f des lanthanides. La stabilisation des orbitales s et p, et la déstabilisation des orbitales d et f sont illustrées figure 1.3 dans le cas de l'uranium où les niveaux énergétiques sont comparés pour des calculs relativistes et non relativistes.

FIGURE 1.3 – Niveaux énergétiques des orbitales de valence de l'uranium pour des calculs relativistes (Dirac-Hartree-Fock) et non relativistes (Hartree-Fock), [16].



### COUPLAGE SPIN-ORBITE

Les électrons possèdent tous, de par leur mouvement, un moment magnétique orbitalaire et un moment magnétique intrinsèque lié au spin. Dans la pratique, ces deux moments magnétiques sont couplés, entraînant une levée de dégénérescence des énergies orbitalaires : c'est le *couplage spin-orbite*. L'amplitude du couplage dépend de nombreux facteurs, mais augmente en particulier avec la charge du noyau. Du point de vue théorique, le couplage spin-orbite entre en compétition avec l'interaction électrostatique, et selon que l'un ou l'autre est considéré comme prédominant, l'éclatement des états propres électroniques sera différent. Deux approches limites sont alors possibles (pour plus de détails : ref.[2]) :

- Pour les atomes légers, l'interaction électrostatique est majoritaire. L'interaction spin-orbite est alors traitée selon le formalisme de Russel-Sanders, encore appelé *couplage LS*.
- Pour les atomes lourds, la situation inverse apparaît, désignée sous le nom le *couplage j-j*.

Dans la pratique, même si le couplage spin-orbite est fort pour les éléments f, son traitement selon le schéma j-j n'est pas satisfaisant car l'interaction électrostatique reste importante. Le comportement est en fait souvent intermédiaire entre les deux approches de couplage. Il existe alors une méthode de couplage dite "intermédiaire" dans laquelle on applique d'abord le couplage LS, puis on considère que les états de même valeur de J peuvent à nouveau se mélanger entre eux.

Le traitement des effets relativistes en chimie quantique sera abordé plus en détail au chapitre 3 de la deuxième partie.



TABLEAU 1.1 – Configuration électronique (atome et cation  $M^{3+}$ ) et degrés d'oxydation stables des lanthanides et des actinides.

Lanthanide	Configuration atomique	Configuration $M^{3+}$	Degrés d'oxydation	Actinide	Configuration atomique	Configuration $M^{3+}$	Degrés d'oxydation
Lanthane, La	$[Xe]5d^16s^2$	$[Xe]$	3	Actinium Ac	$[Rn]6d^17s^2$	$[Rn]$	3
Cérium, Ce	$[Xe]4f^15d^16s^2$	$[Xe]4f^1$	3-4	Thorium Th	$[Rn]6d^27s^2$	$[Rn]5f^1$	2-3-4
Praséodyme, Pr	$[Xe]4f^36s^2$	$[Xe]4f^2$	3-4	Protactinium Pa	$[Rn]5f^26d^17s^2$	$[Rn]5f^2$	3-4-5
Néodyme, Nd	$[Xe]4f^46s^2$	$[Xe]4f^3$	2-3-4	Uranium, U	$[Rn]5f^36d^17s^2$	$[Rn]5f^3$	3-4-5-6
Promethium, Pm	$[Xe]4f^56s^2$	$[Xe]4f^4$	2-3	Neptunium, Np	$[Rn]5f^46d^17s^2$	$[Rn]5f^4$	3-4-5-6-7
Samarium, Sm	$[Xe]4f^66s^2$	$[Xe]4f^5$	2-3	Plutonium, Pu	$[Rn]5f^67s^2$	$[Rn]5f^5$	3-4-5-6-7
Europium, Eu	$[Xe]4f^76s^2$	$[Xe]4f^6$	2-3	Américium, Am	$[Rn]5f^77s^2$	$[Rn]5f^6$	2-3-4-5-6
Gadolinium, Gd	$[Xe]4f^75d^16s^2$	$[Xe]4f^7$	3	Curium, Cm	$[Rn]5f^76d^17s^2$	$[Rn]5f^7$	3-4-5-6
Terbium, Tb	$[Xe]4f^96s^2$	$[Xe]4f^8$	3-4	Berkélium, Bk	$[Rn]5f^97s^2$	$[Rn]5f^8$	3-4
Dysprosium, Dy	$[Xe]4f^{10}6s^2$	$[Xe]4f^9$	2-3-4	Californium, Cf	$[Rn]5f^{10}7s^2$	$[Rn]5f^9$	2-3-4
Holmium, Ho	$[Xe]4f^{11}6s^2$	$[Xe]4f^{10}$	2-3	Einsteinium, Es	$[Rn]5f^{11}7s^2$	$[Rn]5f^{10}$	2-3-4
Erbium, Er	$[Xe]4f^{12}6s^2$	$[Xe]4f^{11}$	3	Fermium, Fm	$[Rn]5f^{12}7s^2$	$[Rn]5f^{11}$	2-3
Thulium, Tm	$[Xe]4f^{13}6s^2$	$[Xe]4f^{12}$	2-3	Mendelevium, Md	$[Rn]5f^{13}7s^2$	$[Rn]5f^{12}$	2-3
Ytterbium, Yb	$[Xe]4f^{14}6s^2$	$[Xe]4f^{13}$	2-3	Nobélium, No	$[Rn]5f^{14}7s^2$	$[Rn]5f^{13}$	2-3
Lutetium, Lu	$[Xe]4f^{14}5d^16s^2$	$[Xe]4f^{14}$	3	Lawrencium, Lr	$[Rn]5f^{14}6d^17s^2$	$[Rn]5f^{14}$	3

# Bibliographie

## Partie I - Chapitre 1

- [1] D.L. Clark, *Los Alamos Science* **2000**, 26, 364.
- [2] N. Kaltsoyannis, P. Scott, *The f elements*, Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press, 1999.
- [3] N.E. Topp, *The Chemistry of the Rare-Earth Elements*, Elsevier, 1965.
- [4] J-P. Desclaux, *Atom. Data Nucl. Data* **1973**, 12, 311.
- [5] G.T. Seaborg, *Radiochim. Acta* **1993**, 61, 115.
- [6] N.M. Edelstein, *J. Alloys. Comp.* **1995**, 223, 197.
- [7] S. Cotton, *Lanthanides and Actinides*, Mac Millan ed., Physical Science series, 1990.
- [8] R.D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, A32, 751.
- [9] K.S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 271.
- [10] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563.
- [11] V. Vallet, P. Macak, U. Wahlgren, I. Grenthe, *Theor. Chem. Acc.* **2006**, 115, 145.
- [12] X. Cao, M. Dolg, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 900.
- [13] *Lanthanides and Actinides*, M. Dolg dans *Encyclopedia of Computational Chemistry*, P. Schleyer et al., Wiley VCH, **1998**, 2, 1478.
- [14] P. Pyykkö, J-P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 277.
- [15] V. Vallet, *L'Actualité Chimique* **2003**, 1, 3.
- [16] K.G. Dyall, I.P. Grant, C.T. Johnson, F.A. Parpia, E.P. Plummer, *Comput. Phys. Commun.* **1989**, 55, 425.

## Propriétés spectroscopiques

### 2.1 Absorption électronique

L'absorption électronique correspond au passage d'un électron du niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieure suite à l'interaction du système avec une radiation électromagnétique (photon). Formellement, l'opérateur qui décrit l'interaction entre une onde électromagnétique et les électrons d'un système chimique est un opérateur dipolaire  $\hat{\mu}$ , électrique ou magnétique. Cet opérateur agit sur la fonction d'onde initiale  $\Psi_i$  en faisant passer un électron sur une orbitale d'énergie supérieure, et donner ainsi la fonction d'onde finale  $\Psi_f$ . La transition est permise si le moment de transition  $\mathcal{P} = \langle \Psi_i | \hat{\mu} | \Psi_f \rangle$  est non nul, condition qui impose deux règles de sélection [1, 2] pour les transitions dipolaires électriques :

- La règle de sélection de spin stipule que le nombre quantique de spin total  $S$  ne doit pas changer au cours de la transition électronique. En théorie, seules les excitations singulet-singulet, triplet-triplet, ... sont donc autorisées ( $\Delta S=0$ ).
- La règle de Laporte impose que pour les ions dans un environnement centrosymétrique, la parité des orbitales impliquées dans la transition change, c'est-à-dire que la transition doit avoir lieu entre d'un niveau symétrique  $g$  à un niveau antisymétrique  $u$  ou inversement. Cette règle est souvent décrite sous la forme  $\Delta l = \pm 1$ .

Dans la pratique, ces deux règles peuvent toutefois être relaxées, et des bandes normalement interdites peuvent ainsi apparaître avec une intensité faible. L'origine principale de la relaxation est le couplage vibronique : les parties électroniques et vibra-

tionnelles de la fonction d'onde ne peuvent plus être découplées, et la symétrie des modes de vibration impliqués peut alors relaxer partiellement la centrosymétrie. Le couplage spin-orbite permet également des mélanges entre des états de multiplicité de spin différentes, rendant possibles certaines transitions. Plus rarement, des phénomènes d'"emprunt d'intensité" peuvent intervenir : une transition théoriquement interdite par la règle de Laporte (f-f par exemple) apparaît à une énergie proche d'une transition de transfert de charge et son intensité augmente ainsi grâce au mélange avec cet état. Dans le cas des complexes de terres rares, les spectres d'absorption électronique présentent généralement trois types de bandes [3]-[6] :

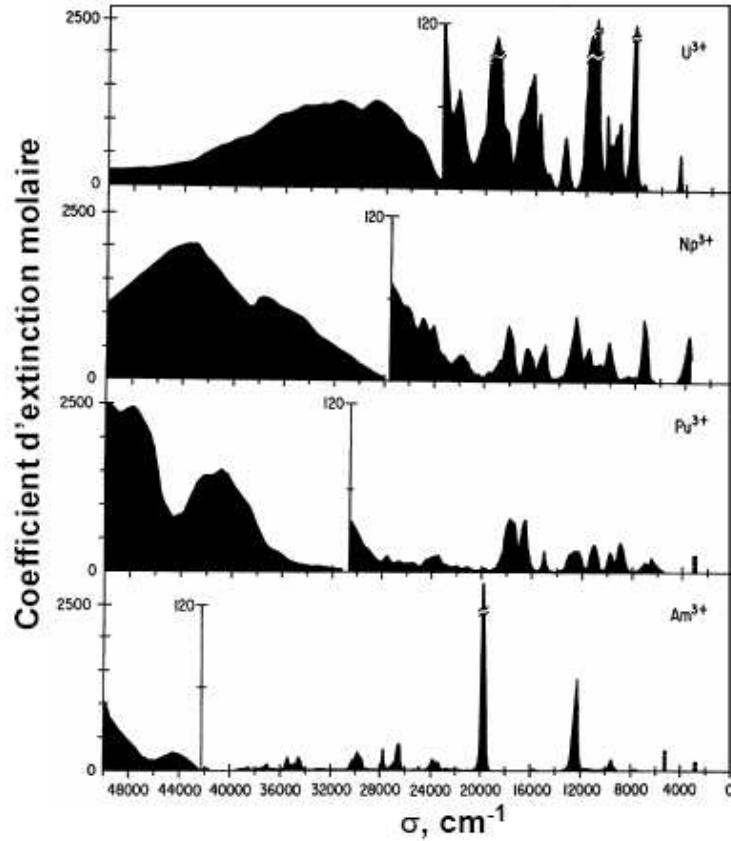
- Les transitions les moins énergétiques sont les transitions intra-configurationnelles f-f. En théorie, la règle de Laporte interdit ces bandes, mais le couplage vibronique explique qu'elles soient néanmoins visibles avec une très faible intensité. Dans certains cas, elles peuvent également être permises par le dipôle magnétique. Les règles de sélection sont alors différentes, mais l'intensité demeure très faible.

Les orbitales f interagissent peu avec leur environnement si bien que les transitions f-f donnent des bandes très fines et caractéristiques de chaque métal. Leur très bonne résolution permet néanmoins de les utiliser pour sonder la sphère de coordination des complexes de terres rares [6].

- Des bandes inter-configurationnelles f-d apparaissent dans l'ultraviolet ou dans le visible. Ce sont des transitions permises par la règle de Laporte, et elles donnent donc généralement des bandes assez intenses et larges.
- Les bandes de transfert de charge interviennent lorsqu'un électron de valence du ligand est transféré sur une orbitale vacante centrée sur l'ion métallique (ou inversement). Elles donnent lieu aux bandes les plus intenses dans le spectre d'absorption des complexes de terres rares et se situent généralement dans l'UV.

A titre d'exemple, la figure 2.1 donne le spectre d'absorption de quelques actinides trivalents. On y distingue clairement les transitions f-f, fines et peu intenses, des transitions f-d et de transfert de charge, beaucoup plus larges et intenses. Notez d'ailleurs le changement d'échelle sur les spectres.

FIGURE 2.1 – Spectre d'absorption électronique de quelques actinides trivalents (ions aquo dans  $\text{HClO}_4$ , ref. [7]).



## 2.2 Paramétrisation des interactions dans l'ion libre

L'analyse des spectres d'absorption des complexes de terres rares, et en particulier des complexes d'actinides, est rendue très difficile à cause de l'éclatement important des niveaux électroniques suite à la superposition des interactions électrostatiques, du couplage spin-orbite, et du champ cristallin. Toutefois, lanthanides et actinides interagissent modérément avec leur environnement si bien que les effets du champ cristallin demeurent assez faibles (quelques centaines de  $\text{cm}^{-1}$ ) et que le formalisme utilisé pour la spectroscopie atomique peut être appliqué [4, 8]. Seuls les électrons f sont alors considérés :

- L'interaction électrostatique est souvent l'effet dominant dans l'éclatement des niveaux électroniques, et le formalisme de Russel-Sanders peut donc être ap-

pliqué. La paramétrisation de ces effets se fait à l'aide du formalisme de Slater-Condon qui suppose que le système a une symétrie sphérique, comme dans l'ion isolé. Les intégrales liées à l'interaction coulombienne sont alors exprimées en fonction de quatre paramètres de Slater-Condon :  $F_0$ ,  $F_2$ ,  $F_4$  et  $F_6$ . Ces paramètres sont les équivalents pour les éléments f des paramètres de Racah pour les métaux de transition. L'Hamiltonien relatif à l'interaction coulombienne s'écrit comme une combinaison linéaire de ces quatre paramètres :

$$H_{elec} = aF_0 + bF_2 + cF_4 + dF_6 \quad (2.1)$$

- Le deuxième effet important est le couplage spin-orbite, tel qu'introduit au chapitre précédent. Sa paramétrisation se fait en fonction d'une seule intégrale notée  $\zeta$  telle que

$$\mathcal{H}_{SO} = \zeta \sum_i^n \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i \quad (2.2)$$

- Lorsqu'un ion f est introduit au sein d'un complexe, les électrons des ligands qui l'entourent interagissent avec les électrons métalliques, et provoque une levée de dégénérescence supplémentaire. Là encore, l'Hamiltonien lié au champ cristallin peut être paramétrisé.

Bien que beaucoup plus faible que les deux interactions précédentes, le champ cristallin n'est pas négligeable et est notamment responsable des *bandes hypersensibles* [9, 10]. Il s'agit de transitions f-f caractéristiques de chaque métal qui présentent une sensibilité accrue à l'environnement, et dont l'intensité varie de manière significative en fonction de la sphère de coordination du métal. Par exemple, l'américium trivalent présente une bande hypersensible caractéristique autour de 500 nm qui permet expérimentalement de déterminer son environnement proche. Jorgensen [11] a étudié en détail les mécanismes de "l'hypersensibilité". Il s'agit en fait de transitions permises par un opérateur quadrupolaire, un quadrupôle étant assimilable à deux dipôles disposés tête-bêche. L'origine de ces dipôles pourrait être liée à l'onde lumineuse incidente, qui induirait une polarisation du système (et donc un premier dipôle). Le vecteur électrique de l'onde lumineuse fournirait lui-même le second dipôle nécessaire à la formation du quadrupôle [12]. L'origine exacte des bandes hypersensibles reste toutefois encore largement débattue.

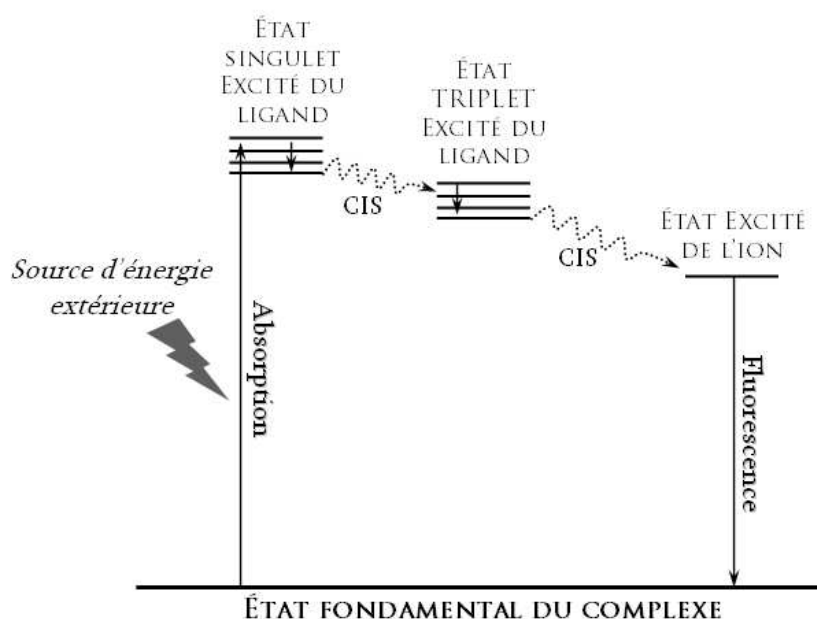
Une autre manière d'appréhender la sphère de coordination des terres rares au travers de leur spectre d'absorption électronique est de comparer les déplacements des tran-

sitions centrées sur le métal entre l'ion libre et l'ion complexé. Dans les complexes, la répulsion interélectronique est en effet plus petite car les électrons du métal peuvent se délocaliser sur les ligands. Cet effet, appelé *effet néphélauxétique*, permet ainsi de mesurer qualitativement l'amplitude de la covalence au sein des complexes. Pour une transition f-f par exemple, plus la covalence augmente, plus les électrons sont délocalisés, plus l'interaction électrostatique entre les électrons f diminue, plus les orbitales f se rapprochent les unes des autres et plus la transition est déplacée vers les basses énergies. Nous reviendrons sur ce point en quatrième partie.

## 2.3 Fluorescence

La fluorescence des éléments f n'est pas exploitée dans cette thèse et nous nous contentons donc d'en rappeler le principe sur la figure 2.2. L'absorption d'un rayonnement extérieur (lumière UV par exemple) permet d'exciter un électron du ligand. Une série de relaxation vers les niveaux vibrationnels inférieurs et de croisements inter-systèmes (CIS) permet au final d'exciter le centre métallique. Celui-ci retourne

FIGURE 2.2 – Principe schématique de la fluorescence, d'après [5]. CIS : croisement inter-systèmes (non radiatif).



à son état fondamental via une transition f-f responsable de la *fluorescence*. Plusieurs terres rares, dont l'euporium trivalent, fluorescent dans le visible. Là encore, certaines de ces bandes sont exploitées expérimentalement pour déterminer la sphère de coordination.



# Bibliographie

## Partie I - Chapitre 2

- [1] C.J. Jones, *d- and f- block chemistry*, RSC, 2001.
- [2] J-C. Bünzli, *Propriétés Optiques*, cours de chimie de coordination, chapitre 4, janvier 2005.
- [3] J.C. Krupa, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 483.
- [4] J.C. Krupa, *J. Alloys Comp.* **1995**, *225*, 1.
- [5] N. Kaltsoyannis, P. Scott, *The f elements*, Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press, 1999.
- [6] J.L. Ryan, *Absorption Spectra of Actinide Compounds*, dans K.W. Bagnall, *Lanthanides and Actinides - MPT International Review of Science*, Butterworths University Park Press, **1972**, *7*, 323.
- [7] W.T. Carnall, *J. Less Common Met.* **1986**, 122.
- [8] J.P. Hessler, W.T. Carnall, *Optical properties in Actinide and Lanthanide Ions*, dans N.M. Edelstein, *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy*, ACS Symposium Series, **1980**, *131*, 349.
- [9] G.R. Choppin, D.E. Henrie, K. Buijs, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1743.
- [10] B.R. Judd, *Hypersensitive Transitions in f-electron Systems*, dans N.M. Edelstein, *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy*, ACS Symposium Series, **1980**, *131*, 267.
- [11] C.K. Jorgensen, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon Press, Londres, 1962.
- [12] S.F.A. Kettle, *Physical Inorganic Chemistry - A Coordination Chemistry Approach*, Oxford University Press, 1996.



# Chapitre 3

## Propriétés de coordination

Dans les deux chapitres précédents, nous avons présenté de manière assez générale les propriétés électroniques et spectroscopiques des éléments f, avec une attention particulière pour le degré d'oxydation III impliqué dans le cadre du procédé SANEX. Nous allons à présent aborder les propriétés de coordination des terres rares. Lanthanides et actinides ont un rayon ionique important qui explique des nombres de coordination assez variés, entre 6 et 12 pour les lanthanides trivalents par exemple. C'est toutefois un sujet très vaste, qui a fait l'objet de nombreuses études. Aussi, pour ne pas perdre de vue le contexte de cette thèse, nous nous limiterons aux propriétés importantes pour la compréhension de la séparation actinide(III)/lanthanide(III). Nous allons voir comment le principe HSAB permet de comprendre l'origine de la séparation actinide(III)/lanthanide(III) et comment il est exploité pour élaborer de nouveaux ligands discriminants.

### 3.1 Le principe HSAB

Le principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) fut établi par R. Pearson en 1963 [1, 2] et fait appel aux concepts des acides A et des bases B de Lewis (accepteur/donneur de doublet électronique respectivement). Pearson fit le constat qu'il n'existait aucune règle rendant compte de l'enthalpie de la réaction de A avec B, c'est-à-dire permettant de classer la force de l'interaction entre A et B. Il introduisit dans ce but le principe HSAB, en se fondant uniquement sur des données expérimentales et sur l'intuition chimique. L'originalité de ce principe vient de l'éta-

blissement d'une classification très générale des espèces chimiques (ions, molécules) selon leur dureté (dur, mou ou intermédiaire) applicable pour la plupart des réactions chimiques. La définition originelle de la dureté (et inversement de la mollesse) est en fait intimement liée au concept de polarisabilité :

- les acides et les bases durs sont des composés peu polarisables. Les acides durs sont généralement des petits ions chargés positivement, comme  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  par exemple. Inversement, les espèces contenant des atomes comme l'oxygène ou le fluor sont des bases dures.
- les acides et les bases mous sont des composés fortement polarisables (volume plus important, charge plus faible) : les thiolates, les thiols ou les phosphines en sont quelques exemples.

Quelques années plus tard, G. Klopman [3] essaya de rationaliser le principe HSAB en faisant le lien avec la théorie des orbitales frontières. Il montra que les acides durs interagissent avec les bases dures pour former une liaison purement ionique, et inversement, que les bases molles réagissent avec les acides mous en donnant des interactions de nature covalente. Le travail de Klopman permit de préciser les critères de dureté, en fonction de la charge des ions, de leur taille ou de leur électronégativité. Malgré tout, le principe HSAB, dans sa forme originelle, pêche par son empirisme, et l'absence de définition quantitative de la dureté. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet de pallier ce problème, en particulier grâce au développement des travaux sur la DFT conceptuelle [4, 5, 6]. Même si les concepts fondateurs de la DFT seront introduits dans la prochaine partie, nous présentons ici quelques notions permettant de mieux comprendre la rationalisation mathématique du principe HSAB. Le second théorème de Hohenberg-Kohn applique le principe variationnel à l'énergie  $E$  exprimée comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$ . La minimisation de l'énergie, avec la contrainte que  $\rho$  intègre pour le nombre total d'électrons  $N$ , s'écrit :

$$\delta(E - \mu\rho(\vec{r})) = 0 \quad (3.1)$$

où  $\mu$  est un multiplicateur de Lagrange. Parr et al. [7] montrèrent qu'il est possible de trouver la signification physique de  $\mu$  en exprimant l'énergie sous la forme de plusieurs différentielles totales. Ils réussirent ainsi à identifier  $\mu$  à la dérivée première partielle de l'énergie par rapport au nombre d'électrons  $N$  :

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_\nu \quad (3.2)$$

c'est-à-dire au potentiel chimique électronique. L'approximation des différences finies permet alors de retrouver l'expression de Mulliken de l'électronégativité  $\chi$  [8] :

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{\nu} = -\chi \simeq -\frac{I + A}{2} \quad (3.3)$$

$I$  est le potentiel d'ionisation, et  $A$  est l'affinité électronique. Le potentiel chimique électronique donne ainsi une mesure directe de la force d'un acide ou d'une base : un acide fort a une forte électronégativité, et donc un potentiel chimique faible.

En 1983, Parr et Pearson [9] appliquèrent le même raisonnement en utilisant cette fois-ci la dérivée seconde de l'énergie par rapport au nombre d'électrons pour donner une définition mathématique de la dureté <sup>1</sup> :

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{\nu} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{\nu} \simeq \frac{I - A}{2} \quad (3.4)$$

$\eta$  reflète la résistance du potentiel chimique lors du changement du nombre d'électrons. La mollesse  $\sigma$  se définit simplement comme l'inverse de la dureté :  $\sigma = \frac{1}{\eta}$ . Quelques années plus tard, Pearson fit également le lien avec la théorie des orbitales moléculaires [10]. En effet, le théorème de Koopmans [11] établit l'égalité d'une part entre le potentiel d'ionisation  $I$  et l'opposé de l'énergie de l'orbitale la plus haute occupée  $-\epsilon_{HOMO}$ , et d'autre part entre l'affinité électronique  $A$  et l'opposé de l'énergie de l'orbitale la plus basse vacante  $-\epsilon_{LUMO}$ . La dureté d'un système chimique se déduit alors de l'énergie de son gap HOMO/LUMO :

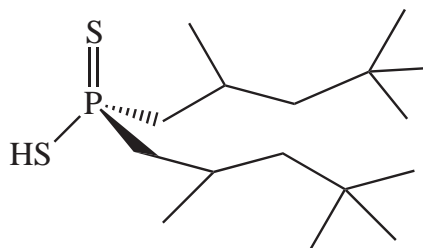
$$\eta \simeq \frac{I - A}{2} \simeq \frac{\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}}{2} \quad (3.5)$$

Au chapitre 1, nous avons montré que les lanthanides et actinides trivalents présentent des propriétés chimiques très proches, en particulier des rayons ioniques tout à fait semblables. Actinides mineurs (Am, Cm) et lanthanides ont qui plus est le même degré d'oxydation stable +III. Il est donc quasi impossible d'extraire sélectivement les actinides (III) des lanthanides (III) en exploitant ces propriétés. Du point de vue de la théorie de Pearson, ce sont des acides durs. Cependant, nous avons vu que les orbitales 5f des actinides étaient légèrement plus diffuses que les orbitales 4f des lanthanides. Les actinides sont donc malgré tout un peu plus mous que les lanthanides. L'idée de départ pour élaborer un ligand capable de complexer sélectivement les actinides est donc d'utiliser des bases plutôt molles, possédant des

<sup>1</sup>Le facteur  $\frac{1}{2}$  est souvent omis.

atomes mous [12]-[15] : N, S, P. L'interaction avec ce type de ligands est bien entendu moins forte qu'avec des bases dures (fluorures, molécules oxygénées), mais permet malgré tout de discriminer les deux séries de métaux. Les atomes de soufre et de phosphore ont montré un très bon pouvoir discriminant, avec notamment le Cyanex 301 dont la formule chimique (constituant principal) est donnée sur la figure 3.1. Ils ont toutefois été peu à peu abandonnés au profit des azotes, moins polluants. C'est le principe CHON tel qu'établi au CEA, et qui impose que les ligands extractants soient uniquement constitués d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote.

FIGURE 3.1 – Formule chimique du principal acide constituant le Cyanex 301.



### 3.2 Comparaison lanthanide(III)/actinide(III) : données expérimentales

Très tôt, l'exploitation du principe HSAB pour la différenciation actinide(III)/lanthanide(III) s'est révélée pertinente. Seaborg et al. [16] sont les premiers dans les années 50 à mettre en évidence une augmentation de la covalence au sein de la liaison entre actinides(III) et ligands mous : les actinides trivalents sont ainsi mieux séparés que les lanthanides par élution sur une résine échangeuse d'ions avec l'acide chlorhydrique concentré,  $\text{Cl}^-$  étant une base plutôt molle. Leurs conclusions seront confirmées par la suite, notamment par Nash [17], Musikas [18] et Choppin [19]. Avec l'essor de la chimie organométallique des terres rares au début des années 60 [20], plusieurs travaux furent consacrés à l'étude de la liaison métal-ligand dans des complexes du type  $\text{Cp}_3\text{UL}$  ( $\text{Cp}$ =cyclopentadienyl substitué) en fonction de la nature du ligand L. Dans les premières études, seules des données cristallographiques étaient disponibles. La différence de distance métal-ligand dans des complexes isostructuraux de lanthanides et d'actinides trivalents fut alors prise comme une mesure

de la covalence [21] : Brennan et al. [22] montrèrent ainsi que l'utilisation de ligands  $\pi$ -accepteurs comme des phosphines ( $\text{PR}_3$ ) ou des isocyanures (CNR) donnait des distances uranium-ligand plus courtes de quelques centièmes d'angström qu'avec des lanthanides de même rayon ionique. Cette différence fut attribuée à un effet de rétrodonation entre l'uranium et le ligand, phénomène inexistant pour des ligands purement donneurs. Le cas du ligand carbonyle permet de confirmer ces résultats, en utilisant cette fois-ci les variations de la fréquence d'élongation du ligand carbonyle  $\nu_{\text{CO}}$ . Expérimentalement [23], la valeur de  $\nu_{\text{CO}}$  est plus faible dans les systèmes  $\text{Cp}_3\text{UCO}$  que pour le ligand libre, ce qui est le signe d'un affaiblissement de la liaison CO dans le complexe. L'interprétation fut donnée [24] par des calculs de chimie quantique : les orbitales 5f de l'uranium sont partiellement remplies (3 électrons célibataires) et sont donc capables de transférer une partie de leur densité électronique sur les orbitales antiliantes vides du carbonyle. C'est donc la rétrodonation qui explique la déstabilisation du ligand dans le complexe, et la diminution de la fréquence  $\nu_{\text{CO}}$ .

Les enjeux du retraitement des déchets nucléaires prenant de l'importance, des études systématiques sur les ligands azotés se multiplièrent à partir du début des années 90 [25, 26, 27]. Dans ces travaux, U(III) est généralement pris comme analogue des actinides plus radiotoxiques (Am, Cm) à cause des difficultés à les manipuler. Des lanthanides de rayon ionique voisin de celui de l'uranium, tels La(III), Ce(III) ou Nd(III) sont alors utilisés comme modèles des lanthanides. Là encore, les premières études évaluent la covalence, et en particulier la rétrodonation, à partir des différences de distances métal-ligand entre l'uranium et les lanthanides [28, 29]. Ces données sont utilisées pour comprendre les différences de sélectivité Am(III)/Eu(III) obtenues lors de tests d'extraction liquide-liquide [14, 25]. Enfin, plus récemment, des études thermodynamiques [30, 31] sont parues. Elles ont mis en relief la plus grande stabilité des complexes d'américium avec des ligands azotés polydentates par rapport aux complexes de lanthanides(III), stabilisation liée notamment à un terme enthalpique plus favorable.

### 3.3 Cas des ligands azotés

#### 3.3.1 Elaboration des ligands et performances relatives

Le procédé SANEX tel qu'envisagé par le CEA doit permettre de séparer sélectivement l'américium(III) et le curium(III) du reste des lanthanides par extraction liquide-liquide. Son principe consiste à mettre en présence deux solutions non miscibles, en l'occurrence une solution aqueuse d'acide nitrique concentrée ( $[\text{HNO}_3] \leq 1$  mol/L) dans laquelle se trouvent les cations métalliques, et une solution organique constituée d'un mélange alcoolique dans laquelle se trouve le ligand extractant. Par agitation des deux solutions, le ligand entre en contact avec les cations métalliques et complexe sélectivement les actinides. Lors du retour à l'équilibre, les deux solutions se séparent à nouveau. Les complexes d'actinides devenus hydrophobes passent en phase organique, tandis que les lanthanides non complexés restent en phase aqueuse. En solution aqueuse, les cations métalliques sont complexés à des molécules d'eau, avec une interaction très favorable puisque les molécules d'eau sont des bases dures. Il est donc difficile pour un ligand azoté de déplacer les molécules d'eau en première sphère de coordination du métal. Deux effets peuvent néanmoins être exploités pour favoriser la complexation :

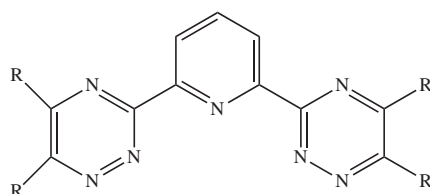
- Dans le cas d'un ligand préorganisé, c'est-à-dire ayant une structure polydentate avec plusieurs atomes mous, l'effet chélate favorise le déplacement des molécules d'eau grâce à une augmentation de l'entropie lors de la formation du complexe. Ainsi, les ligands azotés testés dans le cadre du procédé SANEX sont tous des ligands polydentates, avec deux, trois, voire quatre sites de coordination.
- Lors de l'élaboration des ligands extractants, les divers fragments constitutifs du ligand sont choisis de sorte à accroître au maximum la densité de charge sur les azotes coordinants, afin d'exacerber l'*affinité* pour les acides durs comme les lanthanides et les actinides. En même temps, le ligand doit rester suffisamment mou pour conserver sa *sélectivité* pour les actinides. Il est donc nécessaire de trouver un juste milieu entre *affinité* et *sélectivité*.

A ces deux critères s'ajoutent également des contraintes liées au milieu d'extraction, les ligands devant être résistants à la radiolyse induite par les cations métalliques radioactifs, ainsi qu'à l'hydrolyse à cause des conditions acides de la phase aqueuse. La conception de ligands discriminants est donc très complexe, et seuls des tests



d'extraction peuvent véritablement valider leurs performances. Pour cela, le facteur de séparation entre américium et europium trivalents  $FS_{Am/Eu}$  est généralement calculé. Il représente le rapport des distributions des cations entre les deux phases. Le tableau 3.1 donne quelques exemples de ligands testés, avec leurs facteurs de séparation. La RBTP, 2,6-di(1,2,4-triazin-3-yl)pyridine, est représentée sur la figure 3.2. Elle se distingue nettement des autres extractants par son facteur de séparation très élevé<sup>2</sup>. C'est d'ailleurs à ce jour le ligand azoté avec la meilleure efficacité de séparation jamais obtenue. Les raisons d'une telle efficacité sont néanmoins encore mal identifiées, mais plusieurs explications ont été proposées. C'est l'objet du paragraphe suivant.

FIGURE 3.2 – Représentation de la RBTP (2,6-di(1,2,4-triazin-3-yl)pyridine).

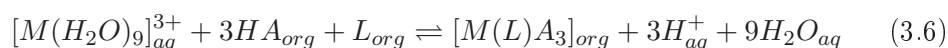


### 3.3.2 Données sur la RBTP

La difficulté majeure pour comprendre l'origine de la sélectivité de la RBTP par rapport aux autres ligands est que de multiples explications sont possibles. Nous résumons ici les principales explications qui concernent à la fois la stabilité, l'affinité et la sélectivité du ligand :

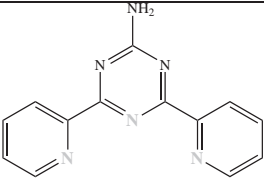
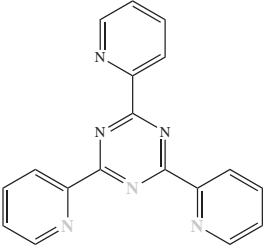
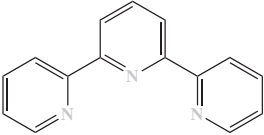
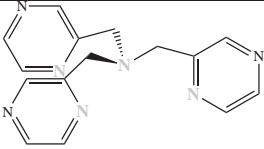
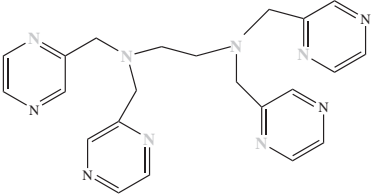
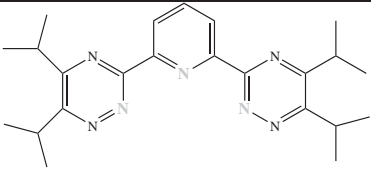
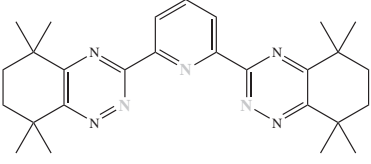
– *stœchiométrie métal-ligand 1 :3*

La majorité des ligands azotés ne peuvent extraire significativement les cations métalliques sans l'ajout d'un agent synergique [32, 37]. Il s'agit d'une molécule acide notée HA (souvent l'acide  $\alpha$ -bromodécanoïque) dont le rôle est d'assurer la neutralité du complexe métallique et de lui conférer un caractère hydrophobe suffisant pour faciliter son passage en phase organique. Le processus d'extraction supposé est donné à l'équation 3.6.

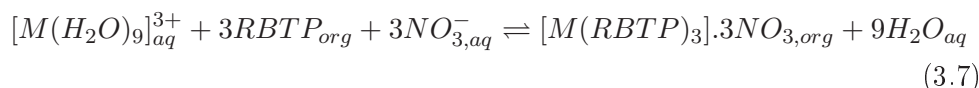


<sup>2</sup>Nous utilisons ici le terme générique RBTP pour désigner l'ensemble des ligands BTP substitués par un groupe alkyl R

TABLEAU 3.1 – Quelques exemples de ligands azotés avec leur facteur de séparation  $FS_{Am/Eu}$ .  $FS_{Am/Eu}$  est très dépendant des conditions d'extraction : nous indiquons donc la gamme de valeurs obtenues. Les sites coordinants sont en gris.

Nom courant	Formule	$FS_{Am/Eu}$	Ref.
ADTPZ		9,5-11,5	[32]
TPTZ		9-14	[32, 27]
Terpy		7-10	[32, 33]
TPZA		10-23	[34, 35]
TPZEN		35-70	[35]
iPr-BTP		50-400	[25, 36]
hexyl-BTP		300-5000	[36]

Dans le cas de la RBTP cependant, le taux de complexation présente une absence parfaite de corrélation avec la concentration en agent synergique [37]. Aucun agent synergique n'est nécessaire à la complexation, la RBTP adoptant une stœchiométrie métal-ligand 1 :3 :



Les ions nitrate assurent la neutralité du complexe. Néanmoins, plusieurs études ont montré qu'aucun contre-ion ni molécule de solvant ne pénétrait en première sphère de coordination du complexe [28, 30, 38]. Le complexe métal-3RBTP présente un extérieur fortement hydrophobe, renforcé par les substituants alkyl, qui favorise son passage en phase organique.

– *Facteurs entropiques favorables.*

Même si un nombre de coordination de 9 est fréquent chez les complexes d'éléments f trivalents, le ratio métal/ligand 1 :3 obtenu avec la RBTP reste assez rare. Il est possible de le rencontrer avec la terpyridine (Terpy dans le tableau 3.1), mais il faut alors procéder en milieu faiblement coordinant [28]. Cette stœchiométrie assez exceptionnelle favorise entropiquement la réaction de complexation de la RBTP par l'effet chélate puisque 9 molécules d'eau sont alors déplacées. Des études thermodynamiques ont été récemment menées [30, 31, 39]. Elles confirment que la réaction de complexation de la RBTP met en jeu un terme entropique fort dès la stœchiométrie 1 :1, et supérieur à celui des autres complexes azotés (ADTPZ, Terpy, TPTZ, ref.[31]).

– *Facteurs enthalpiques favorables... mais mal identifiés*

En fait, le facteur entropique permet d'expliquer l'affinité de la RBTP pour les éléments f, mais n'explique pas sa sélectivité accrue pour les actinides puisque que la coordination métal-3RBTP se retrouve pour les deux séries de métaux. Des travaux non publiés réalisés au CEA de Marcoule [39] ont d'ailleurs montré que l'extraction sélective de Am(III) par rapport à Eu(III) par plusieurs BTP substituées était d'origine enthalpique, suggérant que des différences de covalence entre les deux métaux peuvent exister. A ce jour, aucune donnée expérimentale confirmant ces résultats n'a été publiée. Berthet

et al. ont observé des différences de distances significatives entre les complexes de U(III) et de Ce(III) avec iPrBTP, interprétées comme une augmentation de la covalence, et plus particulièrement de la rétrodonation, avec l'uranium [28]. Dans le cas des métaux impliqués dans le retraitement (Am, Cm), l'étude des complexes  $[M(iPrBTP)_3]^{3+}$ ,  $M=Cm, Eu$  par EXAFS [38] n'a en revanche révélé aucune différence de structure, et en particulier aucune diminution des distances Cm-N par rapport aux distances Eu-N. Rappelons que, dans le cas du Cyanex 301, aucune différence de distance n'a non plus été observée entre les complexes de curium et de samarium, malgré un très bon facteur de séparation et un terme enthalpique plus favorable pour les actinides [13]. Pour autant, ceci ne signifie pas qu'il n'existe aucune différence d'interaction entre les complexes d'actinides et de lanthanides, mais celle-ci n'est pas observable expérimentalement. Nous verrons au chapitre 2 de la partie 3 comment les calculs peuvent ici venir en aide à l'expérience.

– *Liaisons hydrogène défavorables.*

Outre les différents aspects que nous venons d'évoquer, la RBTP possède *intrinsèquement* plusieurs atouts. Le premier est sa faible tendance à former des liaisons hydrogène avec le solvant [37]. Dans la plupart des ligands, le site en ortho de l'azote liant sur les cycles latéraux n'est pas protégé, et possède donc un hydrogène acide qui peut interagir avec les ions nitrates par liaison hydrogène. Dans la RBTP, les cycles latéraux sont des triazines 1,2,4 pour lesquelles l'atome en ortho de l'azote liant est un azote.

– *Groupements alkyl résistants.*

Malgré un très bon facteur de séparation, le ligand iPrBTP présente une trop faible résistance à la radiolyse et à l'hydrolyse pour pouvoir être utilisé à l'échelle industrielle. Des groupes alkyl plus importants furent donc introduits à la place des substituants isopropyl [36], dont le rôle est en fait multiple. Ils renforcent tout d'abord l'hydrophobie du complexe, limitant son passage en phase aqueuse et favorisant donc une réaction de complexation à l'interface. Leur encombrement stérique important ralentit la cinétique de complexation, mais ralentit également la dissociation du complexe, assurant ainsi une meilleure stabilité. Des effets électroniques interviennent enfin : la stoechiométrie des

complexes formés dépend en effet de la nature et de la taille du substituant [30, 40] puisque pour les groupes alkyl plus petits que les propyl, des complexes 1 :1 et 1 :2 peuvent se former. Au tableau 3.1, nous remarquons ainsi que l'hexylBTP présente un facteur de séparation bien supérieur à l'isopropyl-BTP.

### 3.4 Comparaison lanthanide(III)/actinide(III) : données théoriques

La compréhension des différences lanthanide(III)/actinide(III) au niveau expérimental est souvent assez complexe et se fait par des comparaisons de distances, de fréquences ou de grandeurs thermodynamiques. Cependant, ces données expérimentales résultent généralement de la superposition de plusieurs effets (effets stériques, covalence), modulés par des paramètres extérieurs (solvant, contre-ions...). Dans le meilleur des cas, c'est-à-dire quand la différence actinide/lanthanide est assez nette comme avec l'uranium par exemple, l'expérimentateur réussit souvent à mettre en évidence les effets prépondérants. Dans les cas plus complexes comme avec les actinides lourds, les différences sont souvent négligeables voire imperceptibles au niveau expérimental, et le rôle respectif des différents effets devient vite inextricable. Dans les deux cas, le recours au calcul théorique prend tout son sens, soit pour confirmer l'intuition des expérimentateurs, soit pour aider à l'interprétation et à la compréhension des résultats expérimentaux. Dans cette perspective, les calculs théoriques doivent être considérés comme un outil complémentaire aux techniques expérimentales de caractérisation. Les premiers travaux dans ce sens remontent aux études de Bursten et Strittmatter à la fin des années 80 [24]. Leurs calculs par la méthode  $X_\alpha$  sont à l'origine de l'interprétation des résultats de Brennan sur la diminution de la fréquence d'élongation du carbonyle dans le système  $Cp_3UCO$  [23]. Ils montrèrent que la liaison uranium-CO se comporte comme dans le modèle de Dewar-Chatt-Duncanson [41] selon deux modes de liaison complémentaires : donation des électrons  $\sigma$  du ligand sur des orbitales vacantes  $6d$  du métal, et inversement, rétrodonation des électrons  $5f$  de l'uranium sur les orbitales vacantes antiliantes de CO. Plus récemment, Kaltsoyannis et al. ont calculé des effets de rétrodonation similaires dans le cas de complexes binucléaires d'uranium avec le

ligand  $N_2$  [42, 43]. Cette fois-ci en revanche, leurs résultats étaient en contradiction avec les interprétations expérimentales où seuls des phénomènes de donation au sein de la liaison U-N avaient été identifiés.

L'étude théorique de la différenciation Ln(III)/An(III) par des ligands azotés est rendue difficile par la taille importante des systèmes mis en jeu. La plupart des calculs essaient donc de simplifier les systèmes [44], notamment en utilisant des complexes modèles [45]. C'est notamment la démarche adoptée par Valentina Vetere dans une précédente thèse au laboratoire [46]. L'étude de petits ligands (CO,  $NCCH_3$ ,  $NH_3$ ) [47] ou de petits cycles azotés (pyrazine) [29] permet non seulement de bien reproduire les tendances expérimentales sur les distances, mais surtout de mieux caractériser la liaison métal-ligand : alors que la liaison lanthanide-ligand (La, Nd) est de nature très largement électrostatique, des phénomènes de rétrodonation entre les orbitales 5f de l'uranium(III) et les niveaux  $\pi^*$  des ligands apparaissent assez nettement. Peu à peu, les calculs théoriques essayèrent de se rapprocher de plus en plus de systèmes expérimentaux [48, 49, 50]. Récemment, D. Guillaumont [31, 48] étudia ainsi des systèmes modèles du type  $[M(L)(H_2O)_6]^{3+}$ , L= terpyridine, MeBTP, ADTPZ, en prenant en compte le cas des transuraniens Am et Cm. Ses travaux montrent que pour de telles stœchiométries métal-ligand 1 :1, l'effet des contre-ions et du solvant est important et influence notamment les distances métal-ligand. Néanmoins, aucun phénomène de covalence significatif n'apparaît dans le cas de l'américium et du curium, et leur comportement ne se distingue pas de celui des lanthanides. Dans le cadre de la chimie organométallique, plusieurs études théoriques sont récemment parues dans lesquelles la liaison métal-ligand est analysée très précisément, permettant de distinguer le comportement des lanthanides(III) de celui des actinides(III) du point de vue de la covalence [51, 52].

Au début de ma thèse, aucun calcul théorique n'avait pris en compte la stœchiométrie expérimentale 1 :3 obtenue pour la BTP, et n'avait réussi à mettre en évidence des différences entre lanthanides et actinides lourds. En particulier, plusieurs questions restaient à étudier :

- quel est l'impact de la stœchiométrie 1 :3 sur la liaison métal-ligand ?
- existe-t-il des phénomènes de covalence au sein de la liaison actinide lourd-ligand, en particulier avec la RBTP ?
- en quoi les substituants de la RBTP influencent-ils la liaison métal-ligand ?

- quel est l'impact des contre-ions et du solvant ?
- quel est le rôle de la déshydratation sur la différenciation lanthanide(III)/actinide(III) ?

Nous essaierons de répondre à ces différentes questions à la partie 3.

# Bibliographie

## Partie I - Chapitre 3

- [1] R.G. Pearson, *Chemical Hardness*, Wiley-VCH, 1997.
- [2] R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
- [3] G. Klopman, R.F. Hudson, *Theor. Chim. Acta* **1967**, *8*, 165.
- [4] H. Chermette, *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 129.
- [5] P. Geerlings, F. de Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1793.
- [6] P.K. Chattaraj, H. Lee, R.G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1855.
- [7] R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Lévy, W.E. Palke, *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 3801.
- [8] R.P. Iczkowski, J.L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3547.
- [9] R.G. Parr, R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512.
- [10] R.G. Pearson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1986**, *83*, 8440.
- [11] T. Koopmans, *Physica* **1934**, *1*, 104.
- [12] J. Chen, Y. Zhu, R. Jiao, *Sep. Sci. Technol.* **1996**, *31*, 2723.
- [13] M.P. Jensen, A.H. Bond, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9870.
- [14] G.R. Choppin, K.L. Nash, *Radiochim. Acta* **1995**, *70-71*, 225.
- [15] K.L. Nash, *Separation Chemistry for Lanthanides and Trivalent Actinides*, in K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring, G.R. Choppin, G.H. Lander, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, **1994**, *18*, 197.
- [16] K. Street Jr., G.T. Seaborg, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2790 - R.M. Diamond, K. Street Jr., G.T. Seaborg, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1461.
- [17] K.L. Nash, *Solv. Extr. Ion Exch.* **2003**, *11*, 729.
- [18] C. Musikas, C. Cuillerdier, J. Livet, A. Forchioni, C. Chachaty, *Inorg. Chem* **1983**, *22*, 2513.



- [19] G.R. Choppin, *J. Less Comm. Met.* **1983**, *93*, 323.
- [20] B.E. Bursten, R.J. Strittmatter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1069.
- [21] K.N. Raymond, C.W. Eigenbrot Jr., *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 276.
- [22] J.G. Brennan, S.D. Stults, R.A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *139*, 201.
- [23] W.J. Evans, S.A. Kozimor, G.W. Nyce, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13831 - J. Parry, E. Carmona, S. Coles, M. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2649 - J.G. Brennan, R.A. Andersen, J.L. Robbins, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 335.
- [24] B.E. Bursten, R.J. Strittmatter, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6606.
- [25] Z. Kolarik, U. Müllich, F. Gassner, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17*, 23 - Z. Kolarik, U. Müllich, F. Gassner, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17*, 1155.
- [26] T. Medhoui, J-C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Dalton Trans.* **2004**, 579.
- [27] P. Vitorge, *Complexation de lanthanides et d'actinides trivalents par la TPTZ - Application en extraction liquide-liquide*, thèse de doctorat, Université Paris VI, 1984.
- [28] J-C. Berthet, Y. Miquel, P.B. Iveson, M. Nierlich, P. Thuéry, C. Madic, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3265 - P.B. Iveson, C. Rivière, M. Nierlich, P. Thuéry, M. Ephritikhine, D. Guillaneux, C. Madic, *Chem. Commun.* **2001**, 1512.
- [29] M. Mazzanti, R. Wietzke, J. Pécaut, J-M. Latour, P. Maldivi, M. Rémy, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2389.
- [30] S. Colette, B. Amekraz, C. Madic, L. Berthon, G. Cote, C. Moulin, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2215.
- [31] M. Miguirditchian, D. Guillaneux, D. Guillaumont, P. Moisy, C. Madic, M.P. Jensen, K.L. Nash, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1404 - M. Miguirditchian, D. Guillaneux, N. Francois, S. Airvault, S. Ducros, D. Thauvin, C. Madic, M. Illemassene, G. Lagarde, J.C. Krupa, *Nucl. Sci. Engineering* **2006**, *153*, 223.
- [32] N. Boubals, M.G.B. Drew, C. Hill, M.J. Hudson, P.B. Iveson, C. Madic, M.L. Russel, T.G.A. Youngs, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 55.
- [33] P.Y. Cordier, C. Hill, P. Baron, C. Madic, M.J. Hudson, J.O. Liljenzin, *J. Alloys Comp.* **1998**, *271-273*, 738.
- [34] R. Wietzke, M. Mazzanti, J-M. Latour, J. Pécaut, P-Y. Cordier, C. Madic, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6690.
- [35] L. Karmazin, M. Mazzanti, C. Gateau, C. Hill, J. Pécaut, *Chem. Comm.* **2002**, 2892.
- [36] M.J. Hudson, C.E. Boucher, D. Braekers, J-F. Desreux, M.G.B. Drew, M.R. St J. Foreman, L.M. Harwood, C. Hill, C. Madic, F. Marken, T.G.A. Youngs, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1171.

- [37] M.J. Hudson, M.G.B. Drew, M.R. St J. Foreman, C. Hill, N. Huet, C. Madic, T.G.A. Youngs, *Dalton Trans.* **2003**, 1675.
- [38] M.A. Denecke, A. Rossberg, P.J. Panak, M. Weigl, B. Schimmelpfennig, A. Geist, *Inorg Chem.* **2005**, *44*, 8418.
- [39] M-C. Charbonnel, N. Boubals, S. Giroux, D. Guillaumont, C. Hill, M.T. Presson, C. Roube, C. Madic, travaux non publiés.
- [40] C. Boucher, M.G.B. Drew, P. Giddings, L.M. Harwood, M.J. Hudson, P.B. Iveson, C. Madic, *Inorg. Chem. Comm.* **2002**, *5*, 596.
- [41] M.J.S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C71 - J.Chatt, L.A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.
- [42] N. Kaltsoyannis, P. Scott, *Chem. Comm.* **1998**, 1665.
- [43] N. Kaltsoyannis, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 9.
- [44] L. Maron, O. Eisenstein, *New. J. Chem.* **2001**, *25*, 255.
- [45] S. Tobisch, T. Nowak, H. Bögel, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *619*, 24.
- [46] V. Vetere, *Analyse de la structure électronique des complexes contenant des éléments f par des méthodes de la chimie quantique*, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2002.
- [47] V. Vetere, P. Maldivi, C. Adamo, *Int. J. Quantum Chem.* **2003**, *91*, 321.
- [48] D. Guillaumont, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6893 - D. Guillaumont, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2006**, *771*, 105.
- [49] F. Gutierrez, C. Rabbe, R. Poteau, J-P. Daudey, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4325.
- [50] G. Ionova, C. Rabbe, R. Guillaumont, S. Ionov, C. Madic, J-C. Krupa, D. Guillauneux, *New. J. Chem.* **2002**, *26*, 234.
- [51] M. Roger, N. Barros, T. Arliguie, P. Thuéry, L. Maron, M. Ephritikhine, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8790.
- [52] M. Roger, L. Belkhiri, P. Thuéry, T. Arliguie, M. Fourmigué, A. Boucekkine, M. Ephritikhine, *Organomet.* **2005**, *24*, 4940.

Deuxième partie

Théorie et méthodologie



Cette partie vise à rappeler quelques notions fondamentales de chimie quantique utilisées dans nos travaux. Bien que toutes nos études aient été effectuées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous ne nous limiterons pas à cet aspect. La DFT fait en effet largement appel aux principes de la méthode Hartree-Fock (HF) qui est présentée au chapitre 1. Un bref rappel sur les méthodes post-HF y est également proposé. Ces bases nous permettront d'aborder la théorie de la fonctionnelle de la densité (chapitre 2). Nous nous pencherons ensuite (chapitre 3) sur les méthodes permettant de traiter les effets relativistes. Enfin, nous justifierons au dernier chapitre le choix des méthodes de calcul appliquée dans nos travaux. Les autres méthodes et théories nécessaires à la compréhension des résultats seront présentées dans les chapitres où elles sont utilisées.

Toutes les méthodes présentées dans cette partie ont un objectif commun : résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps, dont les solutions permettent de décrire les propriétés électroniques des systèmes chimiques :

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (8)$$

Le vecteur  $\vec{x}_i$  regroupe les trois coordonnées d'espace  $\vec{r}_i$  et la coordonnée de spin  $s_i$  des électrons. Les vecteurs  $\vec{R}_i$  sont les coordonnées spatiales des noyaux.  $\hat{H}$  est l'Hamiltonien du système moléculaire constitué de N électrons et de M noyaux. C'est un opérateur représentant l'énergie totale du système, soit, en l'absence de champ extérieur (en u.a.) :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_A^M \Delta_A - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (9)$$

Dans l'équation 9, les différents termes représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons, l'énergie cinétique des noyaux, l'interaction coulombienne électron/noyau, l'interaction noyau/noyau et l'interaction électron/électron. La résolution exacte de l'équation de Schrödinger est impossible dans le cas de systèmes polyélectroniques. Les méthodes de chimie quantique visent donc à résoudre au mieux cette équation en mettant en place un certain nombre d'approximations. La plus simple d'entre elles, commune à toutes les méthodes présentées dans cette deuxième partie, est l'approximation de *Born-Oppenheimer* [1]. Elle utilise le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds, et donc leur mouvement beaucoup plus lent que celui des électrons. Il semble alors naturel de négliger l'énergie cinétique des noyaux

par rapport à celle des électrons. Les noyaux étant supposés fixes dans l'espace, l'interaction coulombienne noyau/noyau devient une constante ( $E_{NN}$  ci-après). Calculer l'énergie totale du système revient donc à calculer l'énergie de ses électrons :

$$E_{TOT} = E_{elec} + E_{NN} \quad (10)$$

Dans toute la suite, nous nous placerons dans le cadre de cette approximation et ne considérerons donc que l'équation de Schrödinger électronique. L'Hamiltonien noté  $\hat{H}$  représentera implicitement l'Hamiltonien électronique :

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \Delta_i - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (11)$$

Cette partie a été rédigée à l'aide des ouvrages cités aux références [2] à [7]. Nous y renvoyons le lecteur pour plus de détails.

# Table des Matières

---

<b>1</b>	<b>La méthode Hartree-Fock</b>	<b>55</b>
1.1	Le principe variationnel . . . . .	55
1.2	Approximation de Hartree et déterminant de Slater . . . . .	56
1.3	Les équations Hartree-Fock . . . . .	56
1.4	Résolution : les équations de Roothan-Hall . . . . .	58
1.5	Méthodes post-HF . . . . .	59
1.5.1	L'Interaction de Configurations (CI) . . . . .	60
1.5.2	Les méthodes multiconfigurationnelles . . . . .	61
1.5.3	Les méthodes perturbatives . . . . .	61
1.5.4	Coupled Cluster . . . . .	62
<b>2</b>	<b>La théorie de la fonctionnelle de la densité</b>	<b>65</b>
2.1	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn . . . . .	66
2.2	L'approche Kohn-Sham . . . . .	68
2.2.1	Principe . . . . .	68
2.2.2	Les équations de Kohn-Sham . . . . .	69
2.2.3	Signification physique des orbitales de Kohn-Sham . . . . .	71
2.3	Les différentes classes de fonctionnelles . . . . .	72
2.3.1	Les fonctionnelles LDA . . . . .	73
2.3.2	Les fonctionnelles GGA . . . . .	75
2.3.3	La connexion adiabatique . . . . .	76
2.3.4	Les fonctionnelles hybrides . . . . .	77

---

<b>3</b>	<b>Les effets relativistes</b>	<b>81</b>
3.1	Formalisme de Dirac . . . . .	81
3.1.1	Solutions de l'équation de Dirac pour l'électron libre . . . . .	81
3.1.2	Equation de Dirac polyélectronique . . . . .	84
3.2	Traitement des effets relativistes en chimie quantique . . . . .	85
3.2.1	Réduction de l'Hamiltonien à deux composantes . . . . .	85
3.2.2	Les pseudopotentiels . . . . .	87
<b>4</b>	<b>Choix de la méthodologie des calculs</b>	<b>95</b>
4.1	Choix de la DFT . . . . .	95
4.2	Choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation . . . . .	98
4.3	Traitement des effets relativistes . . . . .	99

---



# Chapitre 1

## La méthode Hartree-Fock

### 1.1 Le principe variationnel

Le principe variationnel permet de trouver une solution approchée à l'équation de Schrödinger sans avoir besoin de la résoudre directement. Il établit que l'énergie d'un système chimique  $E_i$  calculée par n'importe quelle méthode d'approximation sera toujours supérieure ou égale à la véritable énergie  $E_0$  de l'état fondamental :

$$\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_i \rangle = E_i \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (1.1)$$

La qualité d'une fonction d'onde est appréciée en fonction de l'énergie du système qu'elle décrit : plus cette énergie est faible, meilleure est la fonction d'onde. On recherche donc la fonction d'onde pour laquelle la dérivée  $\delta E$  de l'énergie vaut zéro, tout en vérifiant en même temps la condition de normation. Le formalisme des multiplicateurs de Lagrange est pour cela tout à fait adapté, et conduit au fameux déterminant séculaire, que nous ne redémontrons pas ici.

Dans la pratique, il est bien entendu impossible de tester toutes les fonctions d'onde envisageables. Le principe variationnel n'est donc appliqué que sur un sous-espace de l'espace des fonctions d'onde. Comme nous le verrons au paragraphe suivant, l'approximation de Hartree réduit ce sous-espace à l'espace des produits antisymétriques. Il faut donc avoir bien conscience que le recours au principe variationnel suppose déjà une approximation, puisqu'il n'y a quasiment aucune chance que la fonction d'onde exacte se trouve dans le sous-espace sélectionné.

## 1.2 Approximation de Hartree et déterminant de Slater

Le problème central dans l'équation de Schrödinger est que, sauf pour quelques systèmes simples, nous ne savons pas la résoudre analytiquement, et des solutions approchées (ou numériques) doivent être utilisées. Qui plus est, l'existence de l'interaction coulombienne entre les électrons rend considérablement plus difficile sa résolution. L'approximation de Hartree consiste alors à décrire notre système à  $N$  électrons en interaction en prenant pour référence le même système dans lequel la répulsion électronique est négligée. Les électrons évoluant de manière indépendante, la fonction d'onde peut s'écrire comme le simple produit des fonctions d'onde mono-électronique  $\phi$  :

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \phi_1(\vec{x}_1)\phi_2(\vec{x}_2)\dots\phi_n(\vec{x}_n) \quad (1.2)$$

Cette écriture est connue sous le nom de *produit de Hartree*. Les fonctions  $\phi$  sont appelées spin-orbitales et se décomposent comme le produit direct d'une fonction d'espace  $\varphi(\vec{r})$  par une fonction de spin  $\sigma(s)$  ( $\sigma = \alpha, \beta$ ) :

$$\phi(\vec{x}) = \varphi(\vec{r}) \otimes \sigma(s) \quad (1.3)$$

Cette fonction d'onde ne respecte cependant pas le principe de Pauli, le produit 1.2 n'étant pas antisymétrique par échange de deux électrons. Slater proposa donc de réécrire le produit de Hartree sous la forme d'un déterminant, le *déterminant de Slater* :

$$\Psi_{SD} = \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \dots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \dots & & & \\ \dots & & & \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (1.4)$$

C'est cette écriture qui est adoptée pour la fonction d'onde dans le cadre de la théorie Hartree-Fock.

## 1.3 Les équations Hartree-Fock

La forme de la fonction d'onde étant connue, nous devons à présent identifier les spin-orbitales du déterminant de Slater qui minimisent l'énergie du système, et donnent donc la meilleure approximation possible de l'énergie de l'état fondamental.

Comme introduit au paragraphe 1.1, nous appliquons pour cela le principe variationnel, tout en s'assurant que les spin-orbitales restent bien orthonormales<sup>1</sup> :

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (1.5)$$

Cette contrainte est maintenue en utilisant le formalisme des multiplicateurs de Lagrange. Au lieu de simplement minimiser l'énergie  $E$ , nous minimisons en plus la contrainte de l'équation 1.5 multipliée par le multiplicateur de Lagrange  $\lambda_{ij}$  :

$$\delta E + \delta \sum_i \sum_j \lambda_{ij} S_{ij} = 0 \quad (1.6)$$

L'équation 1.6 est développée en utilisant les règles de Slater, qui permettent aisément de passer de l'écriture déterminantale à son expression en fonction des spin-orbitales  $\phi_i$ . Nous renvoyons le lecteur à l'ouvrage de Szabo et Ostlund [2] pour le détail des calculs et ne donnons ici que leurs résultats :

$$\left[ -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \phi_i = \sum_j \lambda_{ij} \phi_j \quad (1.7)$$

L'opérateur  $\hat{J}$  est appelé *opérateur coulombien* :

$$\hat{J}_j(\vec{x}_1) = \int \phi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 = \int |\phi_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2 \quad (1.8)$$

La répulsion biélectronique instantanée  $\frac{1}{r_{12}}$  y est remplacée par un potentiel mono-électronique obtenu en faisant la moyenne de l'interaction électronique sur toutes les coordonnées de spin et d'espace de l'électron 2, pondérée par la probabilité  $|\phi_j(\vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_2$  de trouver l'électron 2 dans le volume  $d\vec{x}_2$ . La somme sur  $j$  (équation 1.7) permet ainsi d'obtenir le potentiel moyen total agissant sur l'électron 1 de la part des  $N-1$  autres électrons.

L'opérateur  $\hat{K}$  vient corriger le terme de répulsion coulombienne en tenant compte de l'antisymétrie de la fonction d'onde. Il n'a aucun équivalent classique, et se définit par son action sur la spin-orbitale  $\phi_i$ .

$$\hat{K}_j(\vec{x}_1) \phi_i(\vec{x}_1) = \int \phi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \phi_j(\vec{x}_1) \quad (1.9)$$

Il apparaît clairement que  $\hat{K}$  conduit à l'échange des deux spin-orbitales  $\phi_i$  et  $\phi_j$ , d'où son nom d'*opérateur d'échange*. Opérateur coulombien et opérateur d'échange

---

<sup>1</sup> $\delta$  est le symbole de Kronecker

sont généralement regroupés sous l'écriture  $V_{HF}$ , potentiel Hartree-Fock représentant l'interaction moyenne des électrons entre eux. Cependant, sous sa forme 1.7, les équations Hartree-Fock ne sont pas très utiles : alors qu'à gauche les différents opérateurs agissent sur la spin-orbitale  $\phi_i$ , on ne retrouve pas à droite uniquement  $\phi_i$  mais toute une série de spin-orbitales  $\phi_j$ . Il est alors possible de se ramener par transformation unitaire à des spin-orbitales dites 'canoniques' qui diagonalisent la matrice des multiplicateurs de Lagrange. L'équation 1.7 est ainsi réécrite sous la forme plus simple d'une équation aux valeurs propres appelé *équations Hartree-Fock* :

$$\hat{f}_i \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (1.10)$$

$\hat{f}$  est appelé opérateur de Fock :

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (1.11)$$

Les  $\epsilon_i$  représentent les énergies associées aux orbitales moléculaires décrites par les spin-orbitales  $\phi_i$ .

## 1.4 Résolution : les équations de Roothan-Hall

Roothan [8] et Hall [9] proposèrent en 1951 une méthode de résolution des équations Hartree-Fock basée sur la théorie des orbitales moléculaires, et qui est aujourd'hui largement utilisée. Son intérêt est qu'elle permet *in fine* d'obtenir les équations Hartree-Fock sous forme matricielle, dont la résolution est alors beaucoup plus facile. Pour des raisons de simplicité, nous ne présentons ici cette méthode que dans le cas d'un système à couches fermées. Dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires, chaque orbitale (fonction d'espace)  $\varphi_i$  est écrite comme une combinaison linéaire de  $L$  orbitales atomiques  $\chi_\nu$  :

$$\varphi_i = \sum_{\nu=1}^L c_{i\nu} \chi_\nu \quad (1.12)$$

Rappelons qu'il s'agit là d'une approximation dans la mesure où la base de fonctions  $\chi_\nu$  est finie, alors qu'une expression exacte des orbitales  $\varphi_i$  demanderait d'avoir  $L \rightarrow \infty$ . L'équation 1.10 devient alors :

$$\hat{f}_i(\vec{x}_1) \sum_{\nu=1}^L c_{i\nu} \chi_\nu(\vec{x}_1) = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^L c_{i\nu} \chi_\nu(\vec{x}_1) \quad (1.13)$$

En multipliant à gauche par  $\chi_\mu^*$ , et en introduisant les éléments matriciels

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^*(\vec{x}_1)\chi_\nu(\vec{x}_1)d\vec{x}_1 \quad (1.14)$$

$$F_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^*(\vec{x}_1)\hat{f}(\vec{x}_1)\chi_\nu(\vec{x}_1)d\vec{x}_1 \quad (1.15)$$

nous obtenons finalement les équations de Roothan-Hall :

$$\sum_\nu F_{\mu\nu}C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_\nu S_{\nu\mu}C_{\nu i} \quad (1.16)$$

ou plus simplement sous forme matricielle :

$$FC = SCE \quad (1.17)$$

C est la matrice des coefficients  $c_{i\nu}$  et E la matrice des énergies orbitales. Par orthogonalisation des fonctions de base atomiques, nous pouvons nous ramener à une équation aux valeurs propres  $FC = CE$ . Au paragraphe précédent, nous avons introduit l'opérateur de Fock (équation 1.11), à partir notamment des opérateurs coulombien et d'échange. Or, ces opérateurs dépendent intrinsèquement des spin-orbitales  $\phi_i$  (équations 1.8 et 1.9), si bien que  $F$  lui-même dépend de ses propres solutions. La résolution doit alors se faire de manière itérative. A partir d'un jeu d'orbitales moléculaires initial, nous calculons la valeur du potentiel Hartree-Fock ( $\hat{J}$  et  $\hat{K}$ ), et partant celle de l'opérateur de Fock. Les équations aux valeurs propres sont alors résolues, et donnent à la fois les énergies  $\epsilon_i$  et un nouveau jeu amélioré d'orbitales moléculaires. Une nouvelle itération peut alors commencer. Le processus s'achève lorsque le critère de convergence (variation des énergies inférieure à une certaine limite) est atteint. Cette procédure itérative porte le nom de procédure SCF, pour *Self Consistent Field* (méthode du champ auto-cohérent).

## 1.5 Limites de l'approche Hartree-Fock : vers les méthodes post-HF

Le principe variationnel nous indique que la fonction d'onde calculée (déterminant de Slater) a toujours une énergie supérieure à la fonction d'onde exacte de l'état fondamental. La différence entre ces deux énergies correspond donc à l'erreur commise du fait des différentes approximations du calcul. Elle est couramment appelée

*énergie de corrélation* en cela que 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 Hartree-Fock, la répulsion inter-électronique n'est en effet traitée que par une moyenne de l'effet sur un électron des N-1 autres.
- 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 peuvent en effet présenter des énergies comparables.

Des méthodes prenant en compte la corrélation électronique ont donc été proposées par la suite. Nous ne les avons pas utilisées dans nos études et nous contentons donc d'en rappeler brièvement le principe.

### 1.5.1 L'Interaction de Configurations (CI)

L'interaction de configurations consiste à écrire la fonction d'onde de l'état fondamental  $\Psi_0$  comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater. Ces déterminants sont définis par la manière dont ils diffèrent de la fonction d'onde Hartree-Fock  $\Psi_{HF}$  :

- $\Psi_a^r$ , obtenue en remplaçant la spin-orbitale occupée  $\phi_a$  par la spin-orbitale virtuelle  $\phi_r$ , est appelée configuration monoexcitée.
- $\Psi_{ab}^{rs}$  est une configuration biexcitée où les deux spin-orbitales occupées a et b ont été remplacées par deux spin-orbitales virtuelles r et s.
- $\Psi_{abc}^{rst}$  est une configuration triexcitée

Les configurations excitées sont utilisées comme base de la fonction  $\Psi_0$  :

$$\Psi_0 = c_{HF} \Psi_{HF} + \sum_{a,r} c_a^r \Psi_a^r + \sum_{a<b,r<s} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \sum_{a<b<c,r<s<t} c_{abc}^{rst} \Psi_{abc}^{rst} + \dots \quad (1.18)$$

La méthode *full CI* consiste à poursuivre le développement jusqu'à avoir remplacé les N spin-orbitales occupées du déterminant Hartree-Fock par des spin-orbitales virtuelles. Dans la pratique, un tel calcul n'est pas envisageable sauf pour de très petits systèmes. L'expansion CI est donc généralement tronquée : SDCI lorsqu'on ne considère que les mono et les bi-excitations par exemple. La résolution se fait par un

calcul variationnel visant à déterminer les coefficients  $c$  du développement 1.18. Les fonctions de base étant orthogonales, cela revient en fait à diagonaliser la matrice de l'Hamiltonien.

### 1.5.2 Les méthodes multiconfigurationnelles

Les méthodes multiconfigurationnelles (MCSCF : Multi-Configuration Self-Consistent Field) utilisent le même principe que l'expansion CI : la fonction d'onde de l'état fondamental est développée sur une base de déterminants de Slater, en optimisant non seulement leurs coefficients dans le développement, mais également les spin-orbitales utilisées pour construire ces déterminants. On choisit pour cela un *espace actif*, c'est-à-dire les orbitales qui vont être considérées pour construire les différents déterminants de Slater du développement. Au sein de cet espace actif, si toutes les excitations possibles sont envisagées dans le développement, on parle de *Complete Active Space SCF*, notée CASSCF. Ceci devient bien entendu assez difficile à mettre en œuvre dans le cas où l'espace actif contient un grand nombre d'orbitales et/ou beaucoup d'électrons. On peut alors restreindre le développement à certaines excitations (mono et bi-excitations par exemple). On obtient alors la méthode *Restricted Active Space SCF* RASSCF.

Interaction de configurations et méthodes multiconfigurationnelles présentent l'avantage de traiter les problèmes de quasi-dégénérescence. Malgré tout, dès lors que le développement est tronqué, le problème de *size consistency* (consistance en taille) apparaît : l'énergie d'une supermolécule A-B où les systèmes A et B n'interagissent pas doit normalement être égale à la somme des énergies de A et de B. Ce n'est pas le cas si le développement CI est tronqué. Par exemple, si on se limite au traitement des simples et doubles excitations dans les monomères, il en va de même pour le dimère alors qu'il faudrait alors prendre en compte toutes les possibilités jusqu'aux quadruples excitations.

### 1.5.3 Les méthodes perturbatives

Une autre approche pour traiter la corrélation électronique consiste à utiliser un traitement perturbatif : nous ajoutons à l'Hamiltonien de référence  $\hat{H}_0$  un terme perturbatif  $\lambda\hat{V}$  rendant compte des effets de la corrélation électronique. L'équation

de Schrödinger  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  est alors développée en série de Taylor en fonction des puissances croissantes du paramètre  $\lambda$ . Suivant l'ordre de la perturbation, c'est-à-dire l'ordre du développement, nous obtenons de nouvelles relations reliant  $\hat{H}$ ,  $E$ ,  $\Psi$  et  $\hat{V}$ .

Dans le cas où l'Hamiltonien de référence correspond à la somme des opérateurs de Fock  $\hat{f}_i$  (méthode Hartree-Fock), la théorie des perturbations porte le nom de méthode *Moller-Plesset* [10]. Le développement s'arrêtant au deuxième ordre est noté MP2, mais il est possible de prendre en compte des corrections perturbatives d'ordre supérieur : MP3 au troisième ordre, MP4 au quatrième ordre...

#### 1.5.4 Coupled Cluster

L'approche Coupled Cluster (Cizek, 1966 [11]) reprend le concept de la méthode CI tout en proposant une nouvelle manière de développer la fonction d'onde de l'état fondamental :

$$\Psi_0 = e^T \Psi_{HF} \quad (1.19)$$

L'opérateur T est défini comme :

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_N \quad (1.20)$$

où chaque  $T_i$  est l'opérateur générant tous les déterminants possibles ayant  $i$  excitations par rapport au déterminant Hartree-Fock. L'avantage significatif de cette approche est qu'elle permet d'éviter le problème de consistance en taille. Ainsi, si nous nous limitons aux doubles excitations ( $T=T_2$ , noté CCD), le développement en série de l'exponentielle nous donne :

$$\Psi_0 = e^T \Psi_{HF} = \left(1 + T_2 + \frac{T_2^2}{2} + \frac{T_2^3}{3!} + \dots\right) \Psi_{HF} \quad (1.21)$$

Ainsi, même en ne considérant que les doubles excitations, des excitations d'ordre supérieur apparaissent : excitations quadruples pour  $T_2^2$ , hexuple pour  $T_2^3$ ..., et le problème de consistance en taille est donc écarté. En revanche, une telle méthode suppose une résolution non variationnelle, ce qui peut amener d'autres inconvénients. La méthode la plus utilisée est CCSD(T) où les doubles excitations sont considérées ( $T_1$  et  $T_2$ ) tandis que les excitations triples sont introduites de manière perturbative. Cette méthode est cependant très lourde, et seuls les petits systèmes peuvent donc être décrits ainsi.



# Bibliographie

*Partie II - Chapitre 1*

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, *84*, 457.
- [2] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, 5e ed., 1996.
- [3] A.R. Leach, *Molecular Modelling : Principles and Applications*, Pearson Prentice Hall, 2e ed., 2001.
- [4] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley, 2000.
- [5] I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, 5e ed., 1999.
- [6] R. Yang, W. Parr, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, reprint 1994.
- [7] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, 2001.
- [8] J.C.C. Roothan, *Rev. Modern Phys.* **1951**, *23*, 69.
- [9] G.G. Hall, *Proceedings of the Royal Society (London)* **1951**, *A205*, 541.
- [10] C. Moller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *34*, 618.
- [11] J. Cizek, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4256.



# Chapitre 2

## La théorie de la fonctionnelle de la densité

Au chapitre précédent, nous avons discuté des fondements de la méthode Hartree-Fock. Nous présentons ici la DFT (Density Functional Theory), théorie qui s'en inspire largement tout en dépassant les limites intrinsèques à la méthode Hartree-Fock. L'idée directrice de la théorie de la fonctionnelle<sup>1</sup> de la densité est que l'énergie d'un système électronique peut être décrite à partir de sa seule densité. La première tentative dans ce sens remonte aux travaux de Thomas et Fermi en 1927 [1], complétés par la suite par la formule de l'échange de Dirac [2] pour donner le modèle de Thomas-Fermi-Dirac. Ce modèle pêche toutefois par des résultats médiocres, prédisant systématiquement que les molécules sont moins stables que les atomes qui la constituent. Dans les années 50, Slater proposa une expression approchée de l'échange Hartree-Fock [3], sous une forme analogue à l'échange de Dirac :

$$E_x[\rho] = C_x \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} \quad (2.1)$$

où  $C_x$  est une constante numérique. Initialement, cette formule fut introduite indépendamment de la DFT. Toutefois, elle fut utilisée par la suite pour construire la méthode  $X_{\alpha}$  ( $\alpha$  est un paramètre semi-empirique introduit dans la constante  $C_x$ ), souvent considérée comme "l'ancêtre" de la DFT.

---

<sup>1</sup>Une fonctionnelle est une *fonction de fonction*, c'est-à-dire une fonction dont la variable est elle-même une fonction : l'énergie est une fonction de la densité, elle-même fonction des trois coordonnées d'espace.

Il faut cependant attendre 1964 pour qu'une véritable théorie soit construite autour de la densité électronique, avec la publication par Hohenberg et Kohn de leurs fameux théorèmes [4]. Ces théorèmes trouvent dès l'année suivante un cadre d'application grâce à l'approche de Kohn-Sham [5]. La DFT, et son application par Kohn et Sham, sont en théorie des méthodes exactes. Dans la pratique, le recours à des approximations est toutefois nécessaire. Après avoir rappelé les travaux de Hohenberg et Kohn, puis de Kohn et Sham, nous discuterons donc des approximations utilisées dans le cadre de la DFT. Les ouvrages et articles [6] à [11] ont servi de base à la rédaction de ce chapitre. Nous y renvoyons le lecteur pour plus de détails.

## 2.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

### PREMIER THÉORÈME : *preuve d'existence*

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn montre très simplement que la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système : *le potentiel extérieur  $V_{ext}$  d'un système électronique est, à une constante près, une fonctionnelle unique de la densité  $\rho(\mathbf{r})$ .*<sup>2</sup> La densité électronique fixe également le nombre d'électrons  $N$  du système via la condition de normation :

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.2)$$

$V_{ext}$  et  $N$  déterminent à leur tour l'Hamiltonien  $\mathcal{H}$ , qui est lui-même relié à l'énergie du système par l'équation de Schrödinger. L'état fondamental est donc une fonctionnelle unique de la densité électronique dont l'énergie peut alors s'écrire :

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{eN}[\rho_0] \quad (2.3)$$

où  $T$  et  $E_{ee}$  représentent respectivement l'énergie cinétique et la répulsion électronique tandis que  $E_{eN}$  correspond à l'interaction électron/noyau<sup>3</sup>. Il est alors pratique de séparer les termes dépendants du système ( $E_{eN}$ ), de ceux dits "universels" ( $T$  et  $E_{ee}$ ) en cela que leur expression est indépendante de  $N$  (nombre d'électrons),  $R$  (dis-

<sup>2</sup>Ce théorème n'est valable que pour les systèmes dont l'état fondamental n'est pas dégénéré.

<sup>3</sup>Dans la pratique, le potentiel attractif électron/noyau  $V_{eN}$  peut être remplacé par un potentiel extérieur regroupant, outre  $V_{eN}$ , les différentes perturbations externes (champ électrique, etc.)

tances électron/noyau) et  $Z$  (numéro atomique) :

$$E_0[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{eN} d\vec{r} \quad (2.4)$$

La fonctionnelle  $F_{HK}$ , appelée '*fonctionnelle universelle*', regroupe ainsi l'énergie cinétique et la répulsion interélectronique. Notez bien qu'elle ne repose sur aucune approximation, si bien que l'énergie de l'état fondamental est a priori accessible de manière exacte. Rappelons à ce stade que la densité de l'état fondamental, et elle seule, détermine de manière unique l'Hamiltonien du système qui caractérise à son tour tous les états, fondamental et excités. Elle donne donc formellement accès à toutes les propriétés de tous les états. Ainsi, il est important de pouvoir la déterminer, ce qui fait l'objet du second théorème de Hohenberg et Kohn.

#### SECOND THÉORÈME : *application du principe variationnel à la DFT*

La fonctionnelle  $F_{HK}$  donne l'énergie de l'état fondamental si et seulement si la densité utilisée correspond à celle de l'état fondamental  $\rho_0$ . Ce théorème est l'application directe du principe variationnel à la DFT, soit, pour une densité d'essai  $\tilde{\rho}$  :

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] + E_{eN}[\tilde{\rho}] \quad (2.5)$$

A noter que ce théorème n'est rigoureusement valable que si  $\rho$  satisfait aux conditions aux limites et est  $\nu$ -représentable, c'est-à-dire associée à un potentiel extérieur. En fait, la  $\nu$ -représentabilité peut être remplacée par une condition moins stricte, puisqu'il suffit que la densité provienne d'une fonction d'onde antisymétrique (N-représentabilité) pour être valide. A une fonction d'onde donnée, on peut en effet associer sans difficulté la densité électronique correspondante. La réciproque est fautive puisqu'un grand nombre de fonctions d'onde peuvent correspondre à la même densité. Levy, Lieb et Perdew [12] ont proposé un moyen d'isoler celle correspondant à l'état fondamental, technique connue sous la nom de *contrainte de Lévy* (Levy Constrained Search). Dans la pratique, le recours aux fonctions d'onde est inutile si bien que cette méthode n'a jamais été utilisée. Nous ne la détaillerons donc pas.

## 2.2 L'approche Kohn-Sham

### 2.2.1 Principe

L'absence d'approximations performantes pour évaluer la fonctionnelle universelle  $F_{HK}$  explique que la DFT n'ait pas été utilisée pour des prédictions quantitatives avant 1965, date à laquelle Kohn et Sham propose une approche éponyme permettant de pallier ce problème [5]. Jusqu'alors, seule la méthode de Thomas-Fermi [1] (puis celle de Dirac) permettait de résoudre l'équation de Schrödinger à partir de la densité électronique. Comme nous l'avons précisé en introduction à ce chapitre, cette méthode fournit des résultats médiocres du fait de la mauvaise description de l'énergie cinétique des électrons. L'idée de Kohn et Sham est donc de traiter le terme cinétique de manière aussi précise que possible. Ils exploitent pour cela une démarche semblable à celle utilisée dans les calculs Hartree-Fock en se plaçant dans une hypothèse de champ moyen : les électrons évoluent indépendamment les uns des autres dans un potentiel effectif  $V_s$  généré par les noyaux et les autres électrons :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \Delta_i + \sum_i^N V_s(\vec{r}_i) \quad (2.6)$$

L'intérêt d'une telle approche est que l'énergie cinétique d'un système à  $N$  électrons sans interaction est connue de manière exacte en utilisant ses spin-orbitales  $\phi_i$  :

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \Delta_i | \phi_i \rangle \quad (2.7)$$

Qui plus est, elle contient l'essentiel de l'énergie cinétique du système réel [13, 14]. De même, les mouvements électroniques étant décorrélés les uns des autres, la fonction d'onde exacte peut s'écrire comme un produit antisymétrique de fonctions d'onde monoélectroniques (spin-orbitales  $\phi_i$ ) sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi_{SD} = \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \dots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \dots & & & \\ \dots & & & \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

Par stricte analogie avec la méthode Hartree-Fock, les spin-orbitales  $\phi_i$  sont déterminées par résolution de l'équation aux valeurs propres :

$$\hat{f}^{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.9)$$

où l'opérateur monoélectronique de Kohn-Sham,  $\hat{f}^{KS}$ , est défini par :

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\Delta + V_s(\vec{r}) \quad (2.10)$$

Les spin-orbitales  $\phi_i$  sont alors appelées *orbitales de Kohn-Sham*, ou orbitales KS. La connexion entre ce système fictif et le système réel (c'est-à-dire où les mouvements électroniques sont corrélés) se fait en choisissant un potentiel effectif  $V_s$  pour lequel la densité électronique définie à l'équation 2.11 est égale à celle du système réel.

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\phi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (2.11)$$

### 2.2.2 Les équations de Kohn-Sham

L'originalité de la méthode de Kohn et Sham est d'avoir pris conscience que, dans la mesure où le calcul de l'énergie cinétique exacte est très difficile, la meilleure solution reste encore de s'en rapprocher le plus possible en séparant la partie connue (énergie cinétique classique  $T_s$ , équation 2.7) de la partie inconnue. Cette logique est appliquée à l'expression de la fonctionnelle universelle :

$$F_{HK}[\rho_{\vec{r}}] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.12)$$

$T_s$ , énergie cinétique du système sans interaction, et  $J$ , interaction coulombienne classique, sont connues de manière exacte. Tous les termes inconnus sont regroupés dans l'expression de l'*énergie d'échange-corrélation*  $E_{XC}$  :

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (2.13)$$

Contrairement à son nom,  $E_{XC}$  rassemble en fait toutes les corrections qui ne sont pas dans les autres termes : correction à l'énergie cinétique réelle ( $T - T_s$ ), effets non classiques liés à l'échange et à la corrélation, et corrections éventuelles à l'erreur de self-interaction contenue dans l'expression de  $J$  <sup>4</sup>. Ces considérations étant faites, reste à présent à trouver l'expression du potentiel effectif  $V_s$  tel que le déterminant de Slater solution du système sans interaction soit caractérisé par la même densité que le système réel. Réécrivons pour cela l'expression de l'énergie totale du système

<sup>4</sup>J ne s'annule pas pour un système monoélectronique. Chaque électron interagit donc artificiellement avec lui-même, d'où le nom de *self-interaction*.

réel :

$$\begin{aligned}
E[\rho] &= T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{eN}[\rho] & (2.14) \\
&= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \Delta_i | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_j(\vec{r}_2)|^2 \\
&+ E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1
\end{aligned}$$

Par analogie avec la méthode Hartree-Fock, nous appliquons le principe variationnel à l'expression de  $E[\rho]$  avec pour contrainte que les spin-orbitales  $\phi$  soient orthonormées ( $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ ). Les équations résultantes (voir ref.[7] pour le détail des calculs) nous permettent de retrouver l'équation aux valeurs propres 2.9 :

$$\left[ -\frac{1}{2} \Delta + V_{eff}(\vec{r}_i) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.15)$$

et d'identifier le potentiel effectif  $V_s$  au potentiel  $V_{eff}$  :

$$V_s \equiv V_{eff} = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.16)$$

Les équations 2.15 sont appelées *équations de Kohn-Sham*. Elles dépendent intrinsèquement des spin-orbitales  $\phi_i$  par l'intermédiaire de  $J$  et doivent donc être résolues de manière autocohérente. Il faut noter qu'elles ne reposent sur aucune approximation et permettent donc en théorie de déterminer l'état fondamental d'un système de manière exacte. Dans la pratique, le terme d'échange-corrélation est inconnu. Des approximations sont donc nécessaires afin d'en trouver une forme explicite. L'objectif principal des recherches actuelles en DFT est ainsi de développer des fonctionnelles d'échange-corrélation de plus en plus performantes, point que nous détaillerons au paragraphe 2.3.

Les équations Kohn-Sham étant très semblables aux équations Hartree-Fock, leur résolution se fait selon le même schéma. Les spin-orbitales sont développées sur une base de fonctions atomiques comme introduit par Roothan pour la méthode HF, et les pseudo-équations aux valeurs propres obtenues sont résolues de manière autocohérente. Toutefois, l'évaluation des intégrales diffère légèrement. Contrairement à la méthode Hartree-Fock où l'interaction coulombienne  $J$  doit être traitée de la même manière que le terme d'échange  $K$ ,  $J$  est ici totalement décorrélée de la façon



dont l'échange-corrélation est évalué. Les codes de calcul utilisent donc des techniques plus performantes pour calculer la partie coulombienne, et gagner ainsi en temps de calcul. Le terme d'échange-corrélation est généralement approché par des fonctions mathématiques assez complexes. Une évaluation analytique de l'intégrale correspondante est donc exclue et les codes de calcul effectuent plutôt une intégration par *quadrature numérique*. Elle consiste à remplacer l'intégrale par une somme finie sur une grille de points, où la valeur en chaque point est pondérée par un coefficient noté ici  $W_p$ <sup>5</sup> :

$$\int \chi_\mu^*(\vec{r}_1) V_{XC}(\vec{r}_1) \chi_\nu(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \approx \sum_p^P \chi_\mu^*(\vec{r}_p) V_{XC}(\vec{r}_p) \chi_\nu(\vec{r}_p) W_p \quad (2.17)$$

La grille la plus utilisée est celle proposée par Becke en 1988 [15] qui divise l'espace moléculaire en contributions atomiques.

### 2.2.3 Signification physique des orbitales de Kohn-Sham

Les orbitales moléculaires représentent un outil conceptuel très important en chimie car elles permettent d'interpréter de manière assez intuitive les phénomènes électroniques d'un système. Dans le cadre de la méthode Hartree-Fock, le théorème de Koopmans [16] permet de donner aux énergies et aux orbitales moléculaires HF une signification physique en montrant que l'énergie HF de la plus haute orbitale occupée (HOMO) est égale au potentiel de première ionisation. Il faut toutefois noter que ce théorème contient intrinsèquement deux erreurs, car il ne tient pas compte de la relaxation du système chimique après l'excitation électronique, ni des effets de corrélation. Ces deux effets se compensent partiellement, si bien que le théorème de Koopmans fournit généralement une bonne approximation des potentiels d'ionisation.

La validité du théorème de Koopmans dans le cadre de la DFT a été, et est encore, le sujet de nombreux articles [17]-[24]. Pendant longtemps, on a considéré que les orbitales de Kohn-Sham (KS) n'avait aucune signification physique, mis à part que la somme de leurs carrés permettait de retrouver la densité électronique. Cependant, Stowasser et Hoffman [18] ont souligné que les formes et la symétrie des orbitales KS étaient très proches de celles des orbitales HF. Les travaux de Baerends et Parr ont

---

<sup>5</sup>Les  $\chi$  représentent les fonctions de base (orbitales atomiques)

plus généralement permis de montrer que les orbitales de Kohn-Sham étaient tout à fait pertinentes pour des études qualitatives [25, 26]. Sous réserve de connaître de manière exacte la fonctionnelle d'échange-corrélation, le théorème de Koopmans est en effet applicable à l'orbitale la plus haute occupée (HOMO), dont l'énergie doit être égale au potentiel de première ionisation [19] :

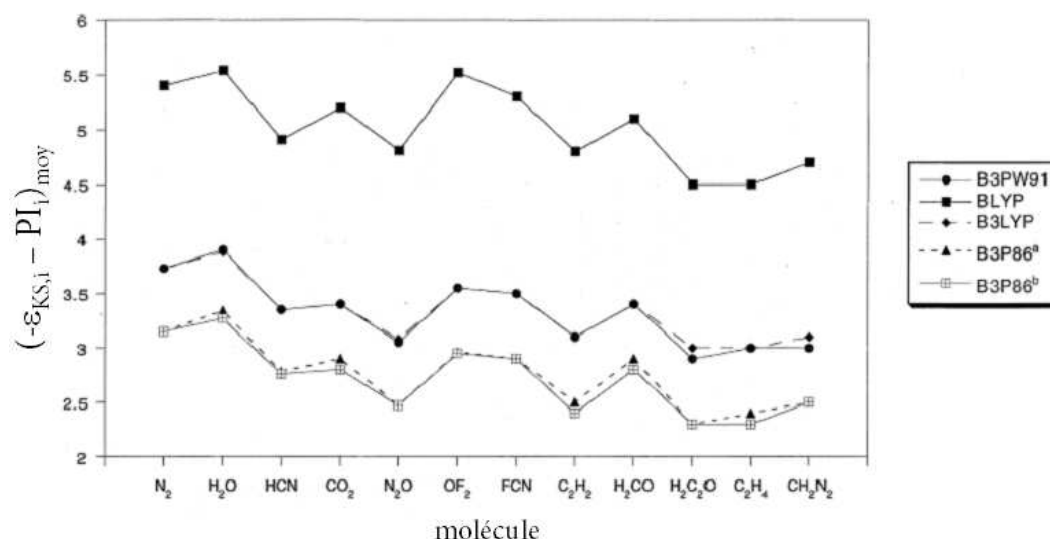
$$\epsilon_{HOMO}^{DFT} = -PI_1 \quad (2.18)$$

L. Kleinman [21] a toutefois récemment remis en question l'équation 2.18 en soulignant des lacunes dans la démonstration de Perdew et al. [19]. Dans la pratique, la plupart des tests comparatifs montrent que la DFT sous-estime de plusieurs eV l'opposé du potentiel d'ionisation expérimental [17, 18, 24]. Par exemple, pour l'atome d'hydrogène, la DFT prévoit un potentiel d'ionisation de 7 eV environ, contre 13,6 eV expérimentalement. Cette erreur tient largement au problème de la "self-interaction" [18, 27] et du mauvais comportement asymptotique des fonctionnelles d'échange-corrélation qui diminuent trop rapidement à longue distance électron-noyau, et sur-estime donc l'énergie de la HOMO [18, 27, 28]. Cette erreur peut être améliorée en utilisant une fonctionnelle hybride dont la part d'échange exact corrige partiellement le problème de la self-interaction. Plusieurs études ont toutefois mis en évidence que l'évolution de l'erreur sur l'énergie  $\epsilon_{HOMO}$  pour différents systèmes chimiques était remarquablement homogène d'une fonctionnelle d'échange-corrélation à une autre [17, 24], comme cela est illustré sur la figure 2.1. Ceci souligne que le théorème de Koopmans est qualitativement correct dans le cadre de la DFT, mais qu'une erreur systématique intervient lors du calcul de l'énergie de la HOMO.

### 2.3 Les différentes classes de fonctionnelles

Le problème central de la DFT est que la fonctionnelle d'échange-corrélation est inconnue dans la pratique et oblige donc les théoriciens à mettre en place des approximations. Il n'existe cependant aucune méthode systématique permettant de l'approcher au mieux. Quelques critères physiques ont pu être suggérés [29] mais ils ne garantissent en rien les performances des fonctionnelles ainsi obtenues. Dans la pratique, le meilleur test reste encore de confronter les fonctionnelles d'échange-corrélation approchées à des bases de données expérimentales servant de référence. Citons la plus connue d'entre elles, la base de données thermodynamiques G2 [30] qui

FIGURE 2.1 – Evolution de la différence  $(-\epsilon_{KS,i} - PI_i)_{moy}$  en fonction de la méthode de calcul pour différentes molécules. Les exposants a et b se réfèrent à la base utilisée, soit 6-31+G(d,p) pour (a) et 6-311++G(3df,3pd) pour (b). Reproduit d'après [17].



rassemblent des valeurs de potentiel d'ionisation, d'énergies libres et d'atomisation pour des systèmes bien caractérisés. Reste que les bons résultats d'une fonctionnelle peuvent toujours être le fait de compensations d'erreur, et c'est là l'une des difficultés dans l'élaboration de nouvelles fonctionnelles.

### 2.3.1 Les fonctionnelles LDA

L'approximation locale de la densité (Local Density Approximation, LDA) fut proposée par Kohn et Sham parallèlement à l'établissement de leurs équations [5]. Là encore, leur idée est d'exploiter un système de référence pour lequel des données exactes sont connues. A l'époque, de nombreux travaux s'étaient intéressés à l'étude du gaz homogène d'électrons<sup>6</sup> et avaient déterminé ses propriétés sur une large gamme de densités, dont notamment les énergies d'échange et de corrélation. C'est donc naturellement sur ce modèle que la LDA s'appuie. L'idée de base est qu'il est

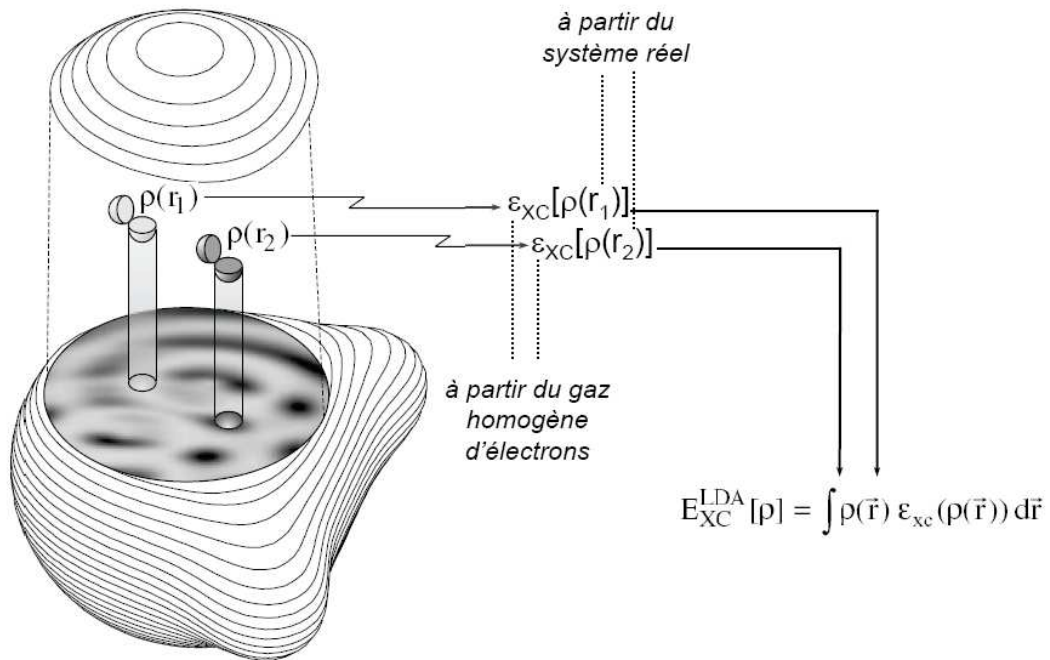
<sup>6</sup>Le gaz homogène d'électrons se caractérise par des électrons évoluant au sein d'une distribution de charge positive de sorte que la charge de l'ensemble est nulle. On suppose que  $N$ , le nombre d'électrons, et  $V$ , le volume, sont infiniment grands si bien que la densité  $\rho = \frac{N}{V}$  est constante en tout point du système.

possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant, sur des portions infinitésimales, les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système réel. La figure 2.2 illustre le principe de la LDA : en chaque point du système, l'énergie d'échange-corrélation par particule pour le gaz homogène d'électrons,  $\epsilon_{XC}$ , est pondérée par la probabilité que l'électron se trouve effectivement en  $\vec{r}$ . La somme de toutes les contributions ponctuelles permet d'obtenir l'énergie d'échange-corrélation selon l'équation :

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.19)$$

Dans un second temps,  $\epsilon_{XC}$  est divisée respectivement en contributions d'échange

FIGURE 2.2 – Représentation schématique de l'approximation LDA (d'après [6], reproduit avec l'autorisation de l'éditeur).



et de corrélation :

$$\epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_X[\rho(\vec{r})] + \epsilon_C[\rho(\vec{r})] \quad (2.20)$$

Cette division, même si elle n'a pas de sens physique, permet de simplifier grandement les calculs. L'énergie d'échange d'un électron dans un gaz uniforme est en effet connue

de manière exacte grâce à la formule de l'échange de Dirac [2] :

$$\epsilon_X[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}} \quad (2.21)$$

L'énergie de corrélation  $\epsilon_C$  n'est en revanche pas connue de manière exacte. L'approximation de Vosko, Wilk et Nussair (VWN) [31] est pour cela la plus couramment utilisée. Elle exploite des calculs Monte-Carlo poussés sur le gaz homogène d'électrons pour en donner une expression approchée. Le traitement des systèmes à couches ouvertes se fait formellement comme dans la méthode Hartree-Fock, en distinguant les électrons de spin  $\alpha$  et  $\beta$  ( $\rho(\vec{r}) = \rho_\alpha(\vec{r}) + \rho_\beta(\vec{r})$ ) dans les équations précédentes. Cette approche, notée généralement LSD (Local Spin Density) présente l'avantage de donner au système une flexibilité supplémentaire, et fournit donc de meilleurs résultats. Dans la pratique, l'approche LDA représente une amélioration par rapport aux résultats Hartree-Fock mais pêche encore par de lourds écarts par rapport à l'expérience (énergie d'échange sous-estimée de 10 à 15 % environ). Les énergies de liaison sont généralement trop élevées, tandis que les barrières d'activation sont largement sous-estimées. En principe, l'approximation LDA n'est en effet valable que pour des systèmes dont la densité varie peu et dans les régions où le trou d'échange est plus ou moins sphérique<sup>7</sup>. Des fonctionnelles plus élaborées ont donc été développées par la suite.

### 2.3.2 Les fonctionnelles GGA

L'idée directrice de l'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation) est de mieux tenir compte de l'inhomogénéité de la densité en introduisant sa dérivée première  $\nabla\rho$  dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation :

$$E_{XC}(\rho) = \int \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.22)$$

La forme de  $\epsilon_{XC}$  est extrêmement variable d'une fonctionnelle à l'autre mais dans la plupart des cas, les contributions d'échange et de corrélation sont traitées séparément puis combinées pour former la fonctionnelle totale.

La partie d'échange est exprimée à partir de l'énergie d'échange LDA à laquelle une correction est apportée pour tenir compte de l'hétérogénéité de la densité. Ce terme utilise soit des données empiriques sur l'énergie d'échange des gaz rares (Becke

<sup>7</sup>Pour un gaz homogène d'électrons, le trou d'échange est de symétrie sphérique.

1988 [32]), soit s'exprime à partir de considérations physiques (fonctionnelle PBE par exemple, ref.[33]). La partie de corrélation n'a bien souvent pas de signification physique immédiate, et comme pour l'énergie d'échange, est fittée sur des données expérimentales (P86, ref.[34]), ou est fondée sur des raisonnements physiques (PW91, ref.[35]). Dans la pratique, seules quelques combinaisons des termes d'échange et de corrélation sont utilisées. Citons notamment la fonctionnelle BP86 (échange de Becke dans sa forme de 1988, corrélation de Perdew dans sa forme de 1986) [32, 34] qui est celle appliquée dans nos travaux. Les fonctionnelles de type GGA améliorent sensiblement les résultats LDA concernant les longueurs et les énergies de liaison. Elles ne tiennent cependant jamais compte de la corrélation statique si bien que les effets à longue distance sont souvent mal décrits.

### 2.3.3 La connexion adiabatique

Le modèle de Kohn-Sham fait apparaître une correction cinétique dans la fonctionnelle d'échange-corrélation que la théorie de la *connexion adiabatique* (voir notamment [36, 37, 38]) permet d'inclure dans l'expression du trou d'échange-corrélation, pourtant prévu pour ne tenir compte que des termes potentiels. Pour cela, on "connecte" un système sans interaction au système réel en augmentant graduellement la valeur du paramètre de force du couplage  $\lambda$ . Les systèmes en interaction partielle admettent alors pour Hamiltonien :

$$\hat{\mathcal{H}}_\lambda = \hat{T} + \hat{V}_{ext,\lambda} + \lambda \sum_i \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.23)$$

Le paramètre  $\lambda$  fait évoluer graduellement l'intensité de la répulsion coulombienne interélectronique. Pour  $\lambda=0$ , les électrons n'interagissent pas et seul l'échange est pris en compte, tandis que pour  $\lambda=1$ , on retrouve le système réel. Pour chaque valeur de  $\lambda$ , le potentiel  $V_{ext}$  s'adapte de sorte à conserver une densité constante égale à celle du système réel. Le développement de l'équation 2.23 pour une variation infinitésimale de  $\lambda$  permet de montrer que la correction à l'énergie cinétique peut être incluse dans le trou d'échange-corrélation intégré sur  $\lambda$ , noté  $\bar{h}_{XC}$  :

$$E_{XC}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \bar{h}_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.24)$$

$$\bar{h}_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int_0^1 h_{XC,\lambda}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\lambda \quad (2.25)$$

Il "suffit" donc de trouver des fonctionnelles décrivant correctement le trou d'échange-corrélation intégré pour obtenir une bonne approximation de  $E_{XC}$ , sans avoir besoin de se préoccuper des corrections cinétiques.

### 2.3.4 Les fonctionnelles hybrides

Afin d'améliorer la forme du potentiel d'échange-corrélation, une nouvelle génération de fonctionnelle fut introduite. Ces fonctionnelles, appelées *meta-GGA*, dépendent non seulement du gradient de la densité, mais également de son laplacien. Malgré cette amélioration, ces fonctionnelles pèchent encore par une mauvaise prise en compte de l'échange, contribution qui plus est largement supérieure aux effets de la corrélation. L'idée germa alors d'adopter un nouveau schéma de construction pour la fonctionnelle d'échange-corrélation, basé sur la prise en compte de l'échange via son expression exacte telle qu'utilisée dans le modèle Hartree-Fock. Une première tentative dans ce sens fut de remplacer la contribution d'échange dans les fonctionnelles précédentes par sa valeur exacte, et de ne conserver ainsi d'approximations que sur le terme de corrélation, que l'on sait par ailleurs assez faible [39]. Malheureusement, une telle fonctionnelle fournit des résultats médiocres, le terme d'échange exact n'étant pas adapté aux approximations faites sur les effets de corrélation. Par exemple, si les effets de corrélation à longue portée sont mal voire pas décrits, les contributions d'échange à longue distance ne seront pas compensées, et les résultats seront globalement faux. Une alternative possible est alors de n'introduire qu'une fraction d'échange exact dans la fonctionnelle d'échange-corrélation en se basant sur le formalisme de la *connexion adiabatique*. En faisant l'hypothèse que la fonctionnelle d'échange-corrélation variait linéairement avec  $\lambda$ , Becke a ainsi tout d'abord proposé la fonctionnelle *half-half*  $E^{HH}$ <sup>8</sup> :

$$E_{XC}^{HH} = \frac{1}{2}E_{XC}^{\lambda=0} + \frac{1}{2}E_{XC}^{\lambda=1} \quad (2.26)$$

où la valeur de  $E_{XC}$  pour  $\lambda=0$  coïncide avec l'échange exact Hartree-Fock tandis que l'approximation LSD est utilisée pour le terme  $E_{XC}^{\lambda=1}$ . Par la suite, afin d'en améliorer les performances, Becke introduisit dans sa fonctionnelle trois paramètres semi-empiriques ( $a_{x0}$ ,  $a_{x1}$  et  $a_c$ ) ajustés sur la base de données G2 [30] :

$$E_{XC}^{hybride} = a_{x0}E_x^{LSD} + (1 - a_{x0})E_x^{HF} + a_{x1}\Delta E_x^{GGA} + E_c^{LSD} + a_c\Delta E_c^{GGA} \quad (2.27)$$

<sup>8</sup>il s'agit d'une formulation simplifiée de l'équation 2.24 vue au paragraphe précédent

$\Delta E_x^{GGA}$  et  $\Delta E_c^{GGA}$  sont les contributions GGA à l'échange et à la corrélation,  $E_x^{LSD}$  et  $E_c^{LSD}$  leurs équivalents pour une fonctionnelle LSD. Les fonctionnelles admettant une part d'échange exact dans leur expression sont couramment appelées *fonctionnelles hybrides*. Parmi les nombreuses fonctionnelles hybrides disponibles, citons la plus populaire, B3LYP [40], qui inclue 20% d'échange Hartree-Fock, ainsi que la fonctionnelle PBE0 [33, 41] (25% d'échange exact) qui présente l'intérêt de ne pas être paramétrée sur des données expérimentales et d'être donc en principe plus largement applicable. Les fonctionnelles hybrides sont aujourd'hui largement utilisées, avec une très bonne précision sur un grand nombre de grandeurs chimiques (grandeurs de réaction, déplacements chimiques, etc.). Le comportement asymptotique du potentiel d'échange-corrélation, bien qu'imparfait, est nettement amélioré par rapport aux générations de fonctionnelles précédentes, ce qui justifie leur utilisation pour le calcul des spectres d'excitation électronique (voir partie 4). L'erreur de self-interaction reste malgré tout une source importante d'erreur.



# Bibliographie

*Partie II - Chapitre 2*

- [1] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei* **1927**, 6, 602 - L.H. Thomas *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1927**, 23, 542.
- [2] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc* **1930**, 26, 376.
- [3] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, 81, 385.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev* **1964**, 136, B864.
- [5] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev* **1965**, 140, A1133.
- [6] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2e ed., Wiley, 2001.
- [7] R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1989.
- [8] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2e ed., Wiley, 2001.
- [9] E.J. Baerends, O.V. Gritsenko, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 5383.
- [10] C.J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, Wiley, 2002.
- [11] *Recent Advances in Density Functional Theory*, D.P. Chong, Ed. World Scientific, 1995.
- [12] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1979**, 76, 6062.
- [13] C-O. Almbadh, A.C. Pedroza, *Phys. Rev. A* **1984**, 29, 2322.
- [14] A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1986**, 70, 407.
- [15] A.D. Becke, *J. Chem. Phys* **1988**, 88, 2547.
- [16] T. Koopmans, *Physica* **1934**, 1, 104.
- [17] P. Politzer, F. Abu-Awwad, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, 99, 83.
- [18] R. Stowasser, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3414.

- [19] J.P. Perdew, R.G. Parr, M. Levy, J.L. Balduz, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 23.
- [20] J.P. Perdew, M. Levy, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *51*, 1884.
- [21] L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 12042.
- [22] P. Bour, *J. Comput. Chem.* **2000**, *21*, 8.
- [23] M.J. Allen, D. Tozer, *J. Mol. Phys.* **2002**, *100*, 433.
- [24] G. Zhang, C.B. Musgrave, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1554.
- [25] E.J. Baerends, O.V. Grisenko, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5383.
- [26] W. Kohn, A.D. Becke, R.G. Parr, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974.
- [27] J.P. Perdew, M.R. Norman, *Phys. Rev. B* **1982**, *26*, 5445.
- [28] M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casida, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439  
- M.E. Casida, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 8918.
- [29] C. Adamo, A. di Matteo, V. Barone, *Adv. Quantum Chem.* **1999**, *36*, 45.
- [30] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7221.
- [31] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 1200.
- [32] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [33] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865, *ibid* **1997**, *78*, 1396.
- [34] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [35] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1996**, *33*, 8822.
- [36] O. Gunnarson, B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 4274.
- [37] R.A. Harris, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 2403.
- [38] R.O. Jones, O. Gunnarson, *Rev. Mod. Phys.* **1989**, *61*, 689.
- [39] G.C. Lie, E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 1275.
- [40] P.J. Stephens, J.F. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [41] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.

# Chapitre 3

## Les effets relativistes

Dans les deux chapitres précédents, nous avons présenté les théories Hartree-Fock et DFT de manière assez générale. Nous allons à présent nous intéresser au cas plus spécifique des éléments f. Comme nous l'avons vu en première partie, les électrons dans les complexes de terres rares ont un comportement relativiste à cause de la forte charge du noyau. Ces effets sont pris en compte dans les calculs de DFT sur nos complexes, grâce au formalisme mis en place par P.A.M. Dirac en 1928. Les équations de Dirac seront tout d'abord présentées, mais nous verrons que leur résolution est très demandeuse en temps de calcul. Des simplifications ont donc été proposées; nous les détaillerons dans un second temps.

Outre les références citées dans le texte, ce chapitre a été réalisé à l'aide des ouvrages de F. Jensen [1] et de K. Balasubramanian [2].

### 3.1 Formalisme de Dirac

#### 3.1.1 Solutions de l'équation de Dirac pour l'électron libre

Dans le cas de systèmes non relativistes, les coordonnées d'espace et de temps sont traitées indépendamment les unes des autres. L'équation de Schrödinger présente ainsi une dérivée seconde par rapport aux coordonnées d'espace, alors que le temps n'est dérivé qu'une seule fois :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right) + V\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (3.1)$$

Toutefois, lorsque nous nous intéressons à des particules de haute énergie, comme c'est le cas pour des systèmes relativistes, les coordonnées d'espace et de temps doivent être traitées au même ordre, afin de respecter l'invariance par transformation de Lorentz [3, 4]. En se basant sur les précédents travaux de Klein et Gordon sur les particules de spin nul [5], Dirac proposa en 1928 une équation respectant cette invariance (dérivée première pour le temps et l'espace) et applicable à l'électron libre [6, 7] :

$$[-i\hbar c(\alpha_x \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_y \frac{\partial}{\partial y} + \alpha_z \frac{\partial}{\partial z}) + \beta mc^2]\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (3.2)$$

Pour les systèmes relativistes, cette équation remplace l'équation de Schrödinger qui n'est alors plus valable. Le détail de la résolution de l'équation 3.2 est hors du propos de ce manuscrit, et nous ne discutons ici que ses solutions [1, 8].  $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$  et  $\beta$  sont des matrices  $4 \times 4$ .  $\alpha$  peut s'écrire en fonction des matrices  $\sigma$   $2 \times 2$  de Pauli :

$$\alpha_{\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z}} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_{x,y,z} \\ \sigma_{x,y,z} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_{\mathbf{x}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_{\mathbf{y}} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_{\mathbf{z}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$\beta$  s'exprime à partir de la matrice identité  $2 \times 2$   $I$  :

$$\beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}$$

L'équation de Dirac est donc une équation à quatre dimensions, si bien que la fonction d'onde  $\Psi$  elle-même est un vecteur à quatre composantes :

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_{\alpha}^L(\vec{r}, t) \\ \psi_{\beta}^L(\vec{r}, t) \\ \psi_{\alpha}^S(\vec{r}, t) \\ \psi_{\beta}^S(\vec{r}, t) \end{pmatrix}$$

La force et l'originalité des équations de Dirac viennent de cette solution : d'une part, elle introduit naturellement la notion de spin (indices  $\alpha$  et  $\beta$ ) alors qu'en l'absence d'effets relativistes, le terme de spin doit être artificiellement ajouté à l'Hamiltonien. D'autre part, elle prédit avant leur découverte dans les années 30 l'existence des antiparticules de l'électron, les positrons [8]. Dans l'expression de  $\Psi$ , les exposants L et S symbolisent ainsi respectivement les solutions électroniques, appelées 'grandes

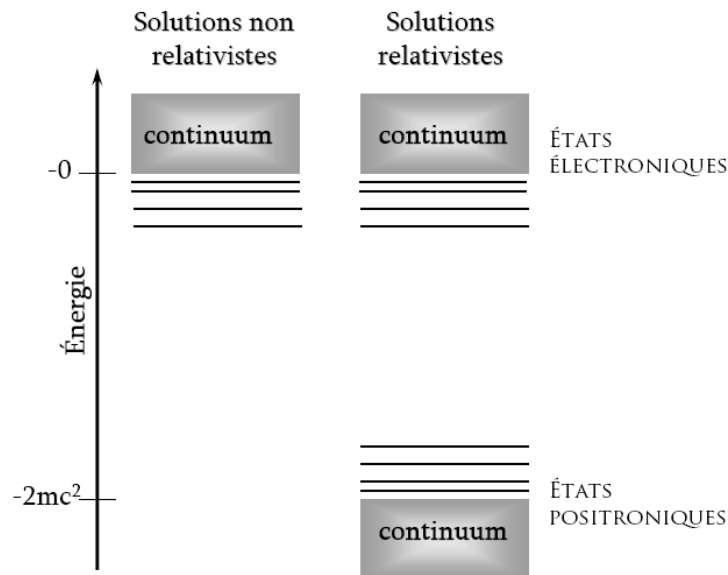
composantes' (Large en anglais), et les solutions positroniques, appelées 'petites composantes' (Small en anglais).

La plupart des propriétés qui nous intéressent sont supposées être indépendantes du temps, et nous nous limiterons donc à l'équation de Dirac indépendante du temps. Elle s'écrit sous la forme d'un système d'équations couplées dans lequel les fonctions  $\psi_S$  et  $\psi_L$  représentent les vecteurs à deux dimensions des petites et des grandes composantes respectivement :

$$\begin{cases} V\psi_L + c\vec{\sigma} \times \vec{p}\psi_S = E\psi_L \\ c\vec{\sigma} \times \vec{p}\psi_L + (V - 2c^2)\psi_S = E\psi_S \end{cases}$$

$\vec{\sigma}$  est l'opérateur de spin,  $\vec{p}$  est l'impulsion et  $V$  est le potentiel extérieur (équation exprimée en u.a.). Le spectre des valeurs propres de l'équation de Dirac indépendante du temps est donné figure 3.1, tel qu'il est usuellement représenté. Les solu-

FIGURE 3.1 – Représentation des solutions non relativistes et relativistes, d'après [1].



tions d'énergie positive décrivent le continuum électronique, identique à celui trouvé par résolution de l'équation de Schrödinger (non relativiste). En plus de ces solutions, l'équation de Dirac prévoit l'existence de solutions d'énergie négative, avec un continuum aux énergies inférieures à  $-2mc^2$  [9]. Lors de leur découverte, ces solutions posèrent bien entendu un problème majeur puisqu'elles signifiaient que les

électrons pouvaient avoir des énergies infiniment négatives, et qu'il était donc impossible d'identifier un état fondamental. Dirac résolut ce problème en postulant que le continuum d'énergie négative était occupé par des électrons, formant une "mer" infinie. Dans ces conditions, les électrons d'énergie positive ne peuvent plus tomber dans les niveaux d'énergie inférieure car cela est interdit par le principe de Pauli. En revanche, l'excitation d'un électron de la mer vers un état d'énergie positive est possible et s'accompagne de la création d'un "trou" : l'absence d'un électron de charge  $-e$  et d'énergie  $-E$  est ainsi interprété par la présence d'une antiparticule de charge  $+e$  et d'énergie  $+E$ , d'où le nom de continuum positronique donné aux solutions d'énergie négative.

### 3.1.2 Equation de Dirac polyélectronique

L'équation de Dirac telle que nous venons de la voir est valable pour l'électron libre et n'inclut donc les effets relativistes que pour l'énergie cinétique. Pour généraliser ces équations au cas des systèmes polyélectroniques, il faut rajouter un terme d'énergie potentielle, et en particulier l'interaction coulombienne entre les électrons. Toutefois, le terme  $1/r_{ij}$  tel que nous l'utilisons dans le cas non relativiste n'est pas utilisable ici car il est indépendant du temps et qu'il ne respecte donc pas l'invariance par transformation de Lorentz. Il est cependant possible d'obtenir une correction exacte à l'interaction coulombienne en utilisant le formalisme de l'électro-dynamique quantique sous la forme d'un développement de Taylor. Généralement, la troncature au deuxième ordre apporte une précision suffisante :

$$V_{ij}^{Breit} = \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2r_{ij}} \left[ \alpha_i \cdot \alpha_j + \frac{(\alpha_j \times r_{ij})(\alpha_i \times r_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \quad (3.3)$$

Cette expression est connue sous le nom de *potentiel de Coulomb-Breit*. Le premier terme entre crochets correspond à l'interaction de Gaunt [10], et contient l'interaction spin-spin, orbite-orbite et spin-orbite. Le second terme représente l'interaction de jauge connue sous le nom d'effet retard. L'interaction coulombienne entre deux électrons correspond à un transfert de photons ; la vitesse de la lumière étant finie, la transmission de l'interaction n'est donc pas instantanée mais est légèrement *retardée*. Les corrections relativistes relatives à l'interaction électron-noyau sont généralement négligées.

La résolution des équations de Dirac indépendantes du temps s'effectue par la méthode du champ auto-cohérent, comme pour les équations Hartree-Fock (méthode

Dirac-Hartree-Fock, DHF). Toutefois, l'application du principe variationnel peut s'avérer problématique puisque l'état fondamental électronique n'est plus l'état de plus basse énergie, les solutions positroniques ayant une énergie plus faible. Le choix de la base sur laquelle la fonction d'onde est développée est déterminant pour éviter ce problème. On oblige donc la base des petites composantes à respecter le principe de la *balance cinétique* [1], afin d'assurer un bon équilibre entre les bases des grandes et des petites composantes de la fonction d'onde (voir équations 3.4, 3.5 et 1.11). Ce principe impose que les fonctions de base des petites composantes soient des dérivées des fonctions de la base des grandes composantes. Ainsi, si des orbitales f sont utilisées pour décrire les électrons, des orbitales de type g devront être introduites pour la partie positronique. La résolution des équations de Dirac à quatre composantes oblige donc à utiliser des jeux de bases très étendus. Dans la pratique, les temps de calcul nécessaires sont rédhibitoires, et seuls des systèmes de quelques atomes peuvent être traités par cette méthode.

## 3.2 Traitement des effets relativistes en chimie quantique

Les solutions positroniques sont importantes pour la description des électrons de cœur. Dans la mesure où les propriétés chimiques du système sont essentiellement dépendantes des électrons de valence, une approche possible pour simplifier la résolution des équations de Dirac indépendantes du temps consiste à éliminer les composantes positroniques. Les petites et les grandes composantes étant couplées, il est pour cela nécessaire de diagonaliser l'Hamiltonien en appliquant des transformations unitaires. Nous décrivons dans ce paragraphe les deux principales méthodes permettant d'obtenir un Hamiltonien à deux composantes. Une approche alternative, les pseudopotentiels, est également présentée. Une classification détaillée des différentes méthodes de calcul relativiste est disponible dans la revue de Pepper et Bursten [11].

### 3.2.1 Réduction de l'Hamiltonien à deux composantes

Dans les années 50, Foldy et Wouthuysen (FW) [12] proposèrent d'exprimer les petites composantes  $\psi_S$  en fonction des grandes composantes  $\psi_L$  afin de les éliminer

des équations de Dirac indépendantes du temps<sup>1</sup> :

$$V\psi_L + c\vec{\sigma} \times \vec{p}\psi_S = E\psi_L \quad (3.4)$$

$$c\vec{\sigma} \times \vec{p}\psi_L + (V - 2c^2)\psi_S = E\psi_S \quad (3.5)$$

$\vec{\sigma}$  est l'opérateur de spin,  $\vec{p}$  est l'impulsion et  $V$  est le potentiel extérieur. Pour exprimer  $\psi_S$  en fonction de  $\psi_L$ , nous réécrivons l'équation 3.5 sous la forme :

$$\psi_S = \frac{1}{2c^2 + E - V} c\vec{\sigma} \times \vec{p}\psi_L \quad (3.6)$$

Dans le formalisme de Pauli, l'expression de  $\psi_S$  est factorisée par  $1/2c^2$  de sorte à faire apparaître le facteur  $(1 + \frac{E-V}{2c^2})^{-1}$  [13]. Ce dernier est développé selon le développement en série de la fonction inverse, en s'arrêtant au premier ordre :

$$\psi_S = \frac{1}{2c} (1 + \frac{E-V}{2c^2})^{-1} c\vec{\sigma} \times \vec{p}\psi_L \simeq \frac{1}{2c} (1 - \frac{E-V}{2c^2}) c\vec{\sigma} \times \vec{p}\psi_L \quad (3.7)$$

L'expression de  $\psi_S$  ainsi obtenue est réinjectée dans l'équation 3.4, et permet finalement d'obtenir l'*Hamiltonien de Pauli* [13, 14] :

$$H_{Pauli} = -\frac{p^4}{8c^2} + \frac{\nabla^2 V}{8c^2} + \frac{1}{4c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} V \times \vec{p}) \quad (3.8)$$

$$\equiv H_{MV} + H_D + H_{SO} \quad (3.9)$$

Le terme de masse-vélocité  $H_{MV}$  correspond à l'augmentation de la masse de l'électron avec sa vitesse et corrige ainsi l'énergie cinétique non relativiste. Le terme de Darwin  $H_D$  est un effet quantique lié au déplacement très rapide des électrons autour de leur position moyenne. Il agit comme une correction à l'énergie potentielle non relativiste. Enfin, le couplage spin-orbite  $H_{SO}$  est dû à l'interaction entre le moment magnétique de l'électron et le champ magnétique généré par son propre mouvement orbital. C'est un terme assez difficile à évaluer, d'une part car contrairement aux deux termes scalaires précédents, il fait intervenir un produit vectoriel, d'autre part parce qu'il requiert de changer le groupe de symétrie du système, est de passer dans le groupe double. On se limite donc souvent aux effets scalaires, en les ajoutant à l'Hamiltonien non relativiste. L'Hamiltonien de Pauli est assez peu utilisé aujourd'hui car il présente un inconvénient majeur : le potentiel  $V$  tend vers  $-\infty$  près de noyau, et l'équation 3.8 diverge alors.

On lui préfère généralement l'expansion développée par Chang et Pelissier [15], puis

<sup>1</sup>les équations sont exprimées en unités atomiques.



reprise par Van Lenthe et al. lors du développement du code ADF [16, 17]. Dans l'expression de  $\psi_S$  (équation 1.11), le terme  $(1 + \frac{E}{2c^2 - V})^{-1}$  est mis en facteur, puis développé de manière analogue au formalisme de Pauli. A l'ordre zéro du développement, on obtient l'*Hamiltonien de ZORA* (Zero Order Regular Approximation) qui contient déjà les principaux termes relativistes (couplage spin-orbite et contributions scalaires) :

$$H_{ZORA} = V + \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \quad (3.10)$$

$$= V + \vec{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \vec{p} + \frac{c^2}{(2c^2 - V)^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} V \times \vec{p}) \quad (3.11)$$

Dans cette thèse, les calculs réalisés avec le code ADF utilisent tous cette approximation, mais seuls les effets relativistes scalaires sont le plus souvent considérés. Des développements à des ordres supérieurs sont toutefois possibles : FORA (premier ordre), SORA (deuxième ordre)... L'avantage par rapport au formalisme de Pauli est que les approximations ZORA, FORA... ne divergent pas près du noyau.

L'approximation de Douglas-Kröll-Hess [18] est une autre méthode permettant de découpler les petites et les grandes composantes de la fonction d'onde, via une série de transformations unitaires. Elle permet d'obtenir un Hamiltonien scalaire ou à deux composantes si le couplage spin-orbite est pris en compte.

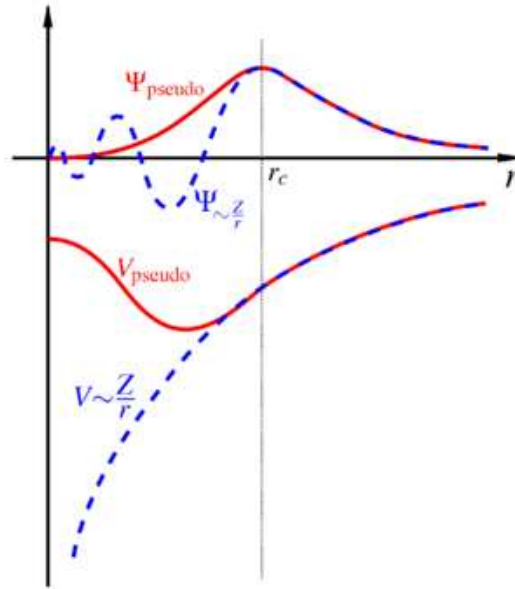
### 3.2.2 Les pseudopotentiels

#### DÉFINITION

Le traitement des systèmes ayant des atomes lourds est souvent assez fastidieux à cause du grand nombre de fonctions de base à prendre en compte. Dans la pratique pourtant, les électrons de cœur ont une influence assez faible sur les propriétés chimiques, et sont par ailleurs difficiles à traiter car les orbitales de cœur présentent de fortes oscillations près du noyau. Tout comme pour les méthodes semi-empiriques, il serait intéressant de pouvoir les négliger, ou tout au moins de les décrire moins précisément que les électrons de valence [19]. Dès 1935, Hellman [20] proposa une solution sous la forme des *pseudopotentiels* (indice *ps* ici). Le développement des pseudopotentiels s'intensifiera cependant à partir des années 70, avec les travaux d'Hamman [21], de Durant et Barthelat [22] ou de Ermler et Pitzer [23] par exemple. Dans cette approche, les orbitales de cœur ne sont plus décrites individuellement

mais globalement, via l'utilisation d'un potentiel. Ce potentiel doit mimer les effets de l'interaction coulombienne et du principe de Pauli sur les niveaux de valence. Qui plus est, à l'extérieur de la région de cœur, c'est-à-dire au-delà d'un certain rayon de coupure  $r_c$ , la fonction d'onde des électrons de valence et la pseudo fonction d'onde doivent coïncider (voir figure 3.2). Dans ces conditions, il est plus pratique de

FIGURE 3.2 – Représentation schématique des potentiels et des fonctions d'onde tous électrons (en pointillés) et pseudo (trait plein), d'après [24].



raisonner directement sur l'Hamiltonien monoélectronique des électrons de valence :

$$\begin{aligned} H_V &= T + V_{coeur} + V_{nuc} + V_{val} \\ &= T + V_{ps} + V_{val} \end{aligned} \quad (3.12)$$

$T$  est l'énergie cinétique et  $V_{val}$  est l'interaction avec les autres électrons de valence.  $V_{coeur}$  et  $V_{nuc}$  sont les interactions avec les électrons de cœur et le noyau respectivement, et sont regroupées dans le pseudopotentiel  $V_{ps}$ . Originellement, le but des pseudopotentiels était donc de réduire le nombre de fonctions de base. Très vite, un second intérêt est apparu avec la nécessité de prendre en compte les effets relativistes dans les atomes les plus lourds. Dans le cadre des pseudopotentiels, la majorité des effets relativistes peuvent en effet être inclus dans le potentiel décrivant les électrons de cœur. On considère communément que les électrons de valence peuvent alors être

traités par un calcul non relativiste [19]. Les contributions de masse-vélocité et de Darwin sont alors introduites dans le potentiel  $V_{ps}$  :

$$V_{ps} = V_{coeur} + V_{nuc} + V_{rel} \quad (3.13)$$

Le plus souvent, la forme mathématique du pseudopotentiel est ajustée sur des calculs atomiques pour chaque élément chimique, chaque pseudopotentiel atomique étant ajouté à ceux des autres atomes pour former un pseudopotentiel moléculaire. Par exemple, le pseudopotentiel atomique  $V_{ps}(i)$  peut se construire à partir d'un modèle de charges ponctuelles représentant les électrons de coeur, auquel sont ajoutées des corrections  $\Delta V_{ps}$  tenant compte de la répulsion de Pauli, de l'orthogonalité entre les orbitales de valence et les orbitales de coeur de même moment angulaire et des effets relativistes [25]. Pour chaque électron de valence  $i$  d'un système à  $N$  atomes d'indice  $\lambda$ , le pseudopotentiel s'écrit alors [19] :

$$V_{ps}(i) = \sum_{\lambda}^N \left[ -\frac{Q_{\lambda}}{r_{\lambda i}} + \Delta V_{ps}^{\lambda}(\vec{r}_{\lambda i}) \right] \quad (3.14)$$

$Q$  est la charge du coeur associé à l'atome  $\lambda$ . Si la correction  $\Delta V_{ps}$  est identique quelle que soit la valeur du moment angulaire  $l$ , on parle de pseudopotentiel local. Lorsque la dépendance au moment angulaire est prise en compte, on a au contraire un pseudopotentiel non local. Les pseudopotentiels non locaux sont bien entendu de meilleure qualité, mais ils augmentent également la complexité des calculs. Plus généralement, les performances d'un pseudopotentiel sont évaluées sur deux critères : sa transférabilité, c'est-à-dire sa capacité à reproduire correctement le comportement d'un atome quel que soit son environnement, et sa "mollesse", c'est-à-dire le nombre de fonctions de base nécessaires à la description de la valence. Un pseudopotentiel est d'autant plus mou que le nombre de fonctions de base est petit, et les calculs sont donc moins coûteux. Dans la pratique, ces deux critères sont contradictoires et il faut donc trouver un équilibre. Il existe de très nombreuses manières de créer un pseudopotentiel ; selon le type de fonctions de base, différentes classifications sont utilisées. Dans le cas d'un traitement en ondes planes, on distingue souvent deux catégories :

- les *pseudopotentiels ultra-mous* comme ceux de Vanderbilt notamment [26]. Il s'agit de pseudopotentiels qui ne conservent pas la norme (voir ci-après), ce qui permet d'élargir leur rayon de coupure  $r_c$  pour optimiser leur forme. Le

nombre de fonctions de base à utiliser est ainsi réduit. Citons également dans cette catégorie les pseudopotentiels de Goedecker [27] ("dual-space gaussian") utilisant des fonctions gaussiennes pour décrire le coeur, et la méthode PAW ("projector augmented wave") [28].

- les ***pseudopotentiels à norme conservée*** dont ceux de Hamann [21] et Troullier-Martins [29] par exemple.

L'idée directrice des pseudopotentiels à norme conservée est que les fonctions d'onde pseudo et réelle doivent s'accorder au-delà du rayon de coupure ( $r > r_c$ ), tandis que la charge doit être similaire pour  $r < r_c$  [24]. La condition de normation s'écrit alors :

$$\int_0^{r_c} |\psi_{n,l}^{ae}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |\psi_{n,l}^{ps}(r)|^2 r^2 dr \quad (3.15)$$

D'autres conditions doivent également être vérifiées, comme :

- les valeurs propres réelles et les valeurs propres issues du pseudo doivent être égales :  $\epsilon_{ps} = \epsilon_{ae}$
- la pseudo fonction d'onde ne doit pas avoir de nœuds dans la région de coeur ( $r < r_c$ )
- le pseudopotentiel doit être continu dérivable en  $r_c$ , c'est-à-dire que les dérivées premières et secondes des fonctions d'onde réelles et pseudo doivent être égales.

Les pseudopotentiels à norme conservée ont une très bonne transférabilité, et sont tout à fait adaptés pour décrire des éléments très lourds comme les terres rares. C'est pourquoi nous les avons utilisés dans cette thèse.

## PSEUDOPOTENTIELS DANS NOS CALCULS

Dans cette thèse, les pseudopotentiels utilisés sont tous à norme conservée : pseudopotentiels quasi-relativistes de Stuttgart [30] pour les calculs effectués avec Gaussian [31], pseudopotentiels de Troullier-Martins [29] pour les calculs de dynamique moléculaire ab initio. Toutefois, dans le cas d'un traitement en bases gaussiennes, on préfère généralement distinguer les pseudopotentiels en fonction de la manière dont ils sont générés : les pseudopotentiels sont dits *energy-consistent* lorsqu'ils sont paramétrés de sorte à reproduire les énergies de spectres atomiques calculés par la méthode Dirac-Hartree-Fock [32]. Par opposition, les pseudopotentiels *shape-consistent* reproduisent la forme des spin-orbitales de valence obtenues là encore par un calcul

tous électrons sur l'atome [33]. Les pseudopotentiels de Stuttgart [30] utilisés dans cette thèse appartiennent à la première catégorie, tandis que les pseudopotentiels de Los Alamos, comme LANL2DZ [34], sont *shape-consistent*.

Le code de calcul ADF [35] utilise une autre approche : l'*approximation des cœurs gelés*. L'idée de départ est également de réduire la taille des bases en simplifiant le traitement des électrons de cœur, mais est toutefois plus 'correcte' dans son principe. Il s'agit non plus de remplacer le potentiel de cœur par un pseudopotentiel, mais tout simplement de geler les orbitales de cœur en négligeant leur modification lors de la formation des liaisons au sein d'un système [14]. Formellement, tous les électrons sont donc pris en compte. Les électrons de cœur sont alors traités de manière complètement relativiste, par un calcul Dirac-Slater sur l'atome.

# Bibliographie

*Partie II - Chapitre 3*

- [1] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2e ed., Wiley, 2001.
- [2] K. Balasubramanian, *Relativistic Effects in Chemistry - Part A : Theory and Techniques*, Wiley, 1997.
- [3] C. Grossetête, *Relativité restreinte et structure atomique de la matière*, Ellipses, 1998.
- [4] D. Gratias, *Introduction à la Physique Quantique*, Cours de première année de l'ENSCP, 2001.
- [5] O. Klein, *Z. Phys.* **1927**, *41*, 407 - W. Gordon, *Z. Phys.* **1926**, *40*, 117 - W. Gordon, *Z. Phys.* **1928**, *50*, 630.
- [6] P.A.M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1928**, *A117*, 610 - P.A.M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1928**, *A118*, 351.
- [7] P.A.M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, Clarendon Press, Oxford, 1958.
- [8] N. Kaltsoyannis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1.
- [9] F. Halzen, A.D. Martin, *Quarks and Leptons : An introduction Course in Modern Particle Physics*, Wiley, 1984.
- [10] J.A. Gaunt, *Proc. Roy. Soc.* **1929**, *A122*, 513.
- [11] M. Pepper, B.E. Bursten, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 719.
- [12] L.L. Foldy, S.A. Wouthuysen, *Phys. Rev.* **1950**, *78*, 29.
- [13] E. van Lenthe, E.J. Baerends, J.G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597.
- [14] G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S.J.A. van Gisbergen, J.G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.
- [15] C. Chang, M. Pelissier, P. Durand, *Phys. Scr.* **1986**, *34*, 394.
- [16] E. van Lenthe, *The Zora Equation*, thèse de doctorat, Université Vrije, Amsterdam, 1996 (disponible sur le site internet d'ADF : [www.scm.com](http://www.scm.com)).

- [17] E. van Lenthe, J.G. Snijders, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6505.
- [18] M. Douglas, N.M. Kröll, *Ann. Phys.* **1974**, *82*, 89.
- [19] M. Dolg, *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Wiley VCH, 1998.
- [20] H. Hellman, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 61.
- [21] D.R. Hamann, M. Schülter, C. Chang, *Phys. Rev. Lett* **1979**, *43*, 1494.
- [22] P. Durand, J.C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta* **1975**, *38*, 1346.
- [23] W.C. Ermler, Y.S. Lee, K.S. Pitzer, N.W. Winter, *J. Chem. Phys* **1978**, *69*, 976 - Y.S. Lee, W.C. Ermler, K.S. Pitzer, *J. Chem. Phys* **1977**, *67*, 5861.
- [24] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64*, 1045.
- [25] X. Ciao, M. Dolg, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 900.
- [26] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892.
- [27] S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 1703.
- [28] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953.
- [29] N. Troullier, J.L. Martins, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1993.
- [30] [www.theochem.uni-stuttgart.de](http://www.theochem.uni-stuttgart.de) et références citées sur le site.
- [31] Gaussian 03, Revision C.02, M.J. Frisch et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [32] H. Stoll, B. Metz, M. Dolg, *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*,
- [33] T.R. Cundari, W.J. Stevens, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5555 - P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [34] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- [35] E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros *Chem. Phys.* **1993**, *2*, 42 - P.M. Boerrigter, G. te Velde, E.J. Baerends *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, *33*, 87 - G. te Velde, E.J. Baerends *Comput. Phys.* **1992**, *99*, 84.





# Chapitre 4

## Choix de la méthodologie des calculs pour les complexes d'éléments f trivalents

Dans les précédents chapitres, nous nous sommes volontairement restreints aux méthodes appliquées dans cette thèse : théorie de la fonctionnelle de la densité, approximation ZORA et pseudopotentiels. Le choix de telles méthodes n'est toutefois pas évident, et de nombreuses études utilisent des approches différentes. Ce chapitre propose donc une discussion sur la méthodologie suivie dans cette thèse.

### 4.1 Choix de la DFT

Le principal attrait de la DFT vient de son coût informatique faible, avec un temps de calcul de l'ordre de  $N^2$  à  $N^3$  ( $N$  : nombre de fonctions de base), contre  $N^5$  à  $N^7$  pour la plupart des méthodes post-Hartree-Fock [1]. En même temps, elle donne de très bons résultats sur des systèmes variés, ce qui explique l'engouement important pour cette approche [2]. Le traitement des terres rares est en revanche plus complexe car ces systèmes combinent plusieurs difficultés : effets relativistes significatifs, forte corrélation électronique, nombreux électrons célibataires. Le cas des effets relativistes sera traité au paragraphe 4.3. Choisir une méthode pour traiter au mieux la corrélation est assez difficile. Comme l'ont notamment montré Vallet et al. [3], l'utilisation de méthodes décorréelées entraîne des erreurs significatives sur les

distances, proches du dixième d'angström. Si la corrélation dynamique est bien prise en compte par la théorie de la fonctionnelle de la densité, la corrélation statique est en revanche mal traitée. Dans les terres rares cependant, les moments angulaires sont souvent couplés, de même que les premiers états électroniques sont très proches en énergie. La corrélation statique y est donc importante, et justifie l'utilisation de méthodes multiconfigurationnelles [4, 5] (CASPT2 par exemple), perturbatives (MP2) ou de l'approche Coupled-Cluster. Malgré tout, ces méthodes sont très demandeuses en temps de calcul, et sont donc souvent limitées par le nombre d'atomes qu'elles peuvent décrire. Il devient alors nécessaire de faire un compromis entre temps de calcul et précision. Dans l'approche CASPT2 par exemple, on diminue le temps de calcul en choisissant un espace actif réduit aux orbitales impliquées dans les effets que l'on souhaite étudier. Toutefois, cela suppose de faire des hypothèses *a priori* sur les systèmes chimiques. En DFT, aucune hypothèse n'est faite et toutes les orbitales moléculaires sont considérées, au prix d'une moins bonne prise en compte de la corrélation électronique. Dans la pratique, la méthode de calcul doit être choisie en fonction du système chimique, des propriétés que l'on souhaite étudier et de la précision voulue. Le tableau 4.1 résume les principales caractéristiques de nos calculs. Un des objectifs de cette thèse était de se rapprocher des systèmes expérimentaux utilisés pour l'extraction liquide-liquide, qui comptent autour d'une centaine d'atomes. L'utilisation de méthodes multiconfigurationnelles est dans ce cas exclue, et nous avons logiquement choisi la DFT. Ce choix repose sur de nombreuses études préalables qui ont montré qu'elle était une méthode tout à fait adaptée pour décrire les propriétés de l'état fondamental des complexes de terres rares, géométries et fréquences [6]-[12]. L'erreur sur les distances est minime, de l'ordre de 1% pour les systèmes de type  $\text{AmX}_3$ ,  $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$  [6]. En particulier, les phénomènes de covalence métal-ligand qui sont au centre de nos travaux sont très bien décrits. Vetere et al. ont ainsi réalisé des calculs sur des systèmes du type  $\text{F}_3\text{MCO}$ ,  $\text{M}=\text{La}, \text{Nd}, \text{U}$ , modèles des systèmes expérimentaux  $\text{Cp}_3\text{UCO}$  [13]. Il ont clairement mis en évidence des phénomènes de rétrodonation uranium $\rightarrow$ carbonyle, inexistant dans le cas du lanthane et du néodyme. Ces calculs ont par ailleurs été confirmés par une approche multiconfigurationnelle [7]. L'application de la DFT au calcul des énergies et de grandeurs thermodynamiques pour des complexes d'éléments f est en revanche moins évidente. Gagliardi et al. [14] ont montré que les méthodes multiconfigurationnelles donnaient des résultats quantitatifs avec une bonne précision alors que les énergies

TABLEAU 4.1 – Résumé de notre méthodologie de calcul.

	<b>Gaussian 03</b>	<b>ADF 2004</b>
Fonctionnelles	BP86 ou PBE0 (selon propriétés)	VWN + BP86
Traitement des électrons de cœur	Pseudopotentiel petit cœur de Stuttgart	cœur gelé
Traitement des effets relativistes	Pseudopotentiel quasi-relativiste	Approximation ZORA
Electrons de cœur pour les lanthanides	[1s-3s,2p-3p,3d]/	[1s-4s,2p-4p,3d-4d]/
Electrons de cœur pour les actinides	1s-4s,2p-4p,3d-4d,4f	1s-5s,2p-5p,3d-5d,4f
Bases de valence	Base de valence associée au pseudopotentiel pour le métal 6-31G(d) au minimum pour les autres atomes	Fonctions de Slater, base TZP pour les éléments f, TZ2P pour les autres atomes <sup>1</sup>

calculées par DFT déviaient fortement des valeurs obtenues au niveau post-Hartree-Fock. Vallet et al. [3] ont confirmé ce problème en comparant les performances de différentes méthodes pour décrire la réduction de l'uranyle. Néanmoins, il semble que lorsque la réaction ne modifie pas trop la distribution électronique, la DFT donne des tendances énergétiques correctes [5, 15] sous réserve que des paramètres de calculs adaptés (fonctionnelles, bases) soient utilisés. Malgré tout, la DFT ne saurait se passer des méthodes multiconfigurationnelles, notamment pour déterminer la nature de l'état fondamental [16]. Dans l'approche courante, c'est en effet une méthode mono-déterminantale, et il est donc nécessaire avant de l'appliquer de s'assurer que le système étudié puisse être correctement décrit à l'aide d'un seul déterminant de Slater [4, 8]. Par ailleurs, si les propriétés de l'état fondamental sont bien reproduites en DFT, il n'en est pas de même pour les états excités [8]. Des précautions supplémentaires doivent alors être prises, comme nous le verrons à la partie 4.

---

<sup>1</sup>TZ2P : triple zeta avec deux fonctions de polarisation.

## 4.2 Choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation

Un autre problème inhérent à l'utilisation de la DFT est le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Il est important de rappeler que beaucoup de ces fonctionnelles sont paramétrées sur des données expérimentales. Or, assez peu d'expériences ont été menées sur les terres rares, si bien que la paramétrisation des fonctionnelles ne tient pas compte de ces composés. Plusieurs travaux proposent des comparaisons des performances relatives des fonctionnelles LDA, GGA et hybrides sur des complexes d'éléments f, mais les résultats sont souvent assez contradictoires. Les halogénures de lanthanides et d'actinides ont fait l'objet de plusieurs séries de calcul [10, 11, 17, 18]. Adamo et Maldivi [11] ont étudié les géométries, les fréquences vibrationnelles et les énergies d'atomisation des systèmes  $\text{LnX}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$ ;  $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) avec plusieurs fonctionnelles mais n'ont noté aucune différence significative selon le niveau d'approximation (LDA, GGA et hybride). Dans le cas des halogénures d'actinides, les fonctionnelles hybrides (B3LYP, ref.[19] et PBE0, ref.[20]) semblent toutefois donner des résultats en meilleur accord avec l'expérience, ou avec des calculs plus poussés comme MP2 [10, 18]. Maron et Eisenstein ont confirmé ces résultats dans le cas de complexes de lanthanides  $\text{Ln}(\text{NR}_2)_3$ ,  $\text{R}=\text{H}, \text{SiH}_3$  [21]. Hernandez et al. [22] ont également comparé les performances de plusieurs fonctionnelles pour la description des géométries et des fréquences dans  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{UF}_6$ ,  $\text{NpO}_2^{2+}$  et  $\text{NpF}_6$ . Si B3LYP fournit de bons résultats, les auteurs soulignent néanmoins que les meilleures performances sont obtenues avec l'approximation locale de la densité (fonctionnelle VWN, ref.[23]), tandis que la fonctionnelle GGA BP [24] tend à sous-estimer la force des liaisons. La situation reste en fait assez confuse car, parallèlement, plusieurs études placent les fonctionnelles GGA parmi les plus fiables pour le calcul des propriétés des terres rares [12, 15, 25, 26]. Vetere et al. ont proposé une explication à cette apparente contradiction en comparant l'effet des fonctionnelles sur la liaison métal-ligand dans les complexes  $\text{I}_3\text{ML}$ ,  $\text{M}=\text{La}, \text{Nd}, \text{U}$  et  $\text{L}=\text{NH}_3, \text{CH}_3\text{CN}, \text{CO}$  [12]. Dans le cas des lanthanides où la liaison métal-ligand est essentiellement électrostatique, la méthode de calcul n'a qu'une influence limitée. Les fonctionnelles hybrides et GGA donnent alors des distances métal-ligand comparables. Dans le cas de l'uranium, de la rétrodonation peut intervenir si le ligand a un caractère  $\pi$ -accepteur. Ce phénomène met en jeu un transfert électronique entre les orbitales  $5f$  occupées de l'uranium, et les orbitales  $\pi^*$  vacantes du ligand. Lorsque les orbitales f

sont ainsi impliquées dans la liaison chimique, les fonctionnelles GGA donnent des structures conformes à l'expérience, tandis que les fonctionnelles hybrides ont au contraire tendance à sous-estimer la force de la liaison métal-ligand. Vetere et al. ont alors étudié l'évolution énergétique des orbitales  $5f$  de l'uranium et  $\pi^*$  du ligand en fonction du pourcentage d'échange exact introduit dans la fonctionnelle hybride [12] : l'échange exact tend logiquement à stabiliser les orbitales occupées, et en particulier les orbitales  $f$  impliquées dans la rétrodonation, diminuant donc la part de covalence entre le métal et le ligand. Les fonctionnelles hybrides sont connues pour présenter un meilleur comportement asymptotique que les fonctionnelles GGA, qui ont au contraire tendance à surestimer les énergies des orbitales occupées les plus élevées. Malgré tout, la correction apportée par l'échange exact est ici pénalisante, ce qui suggère donc que les performances des fonctionnelles GGA sont dues à des compensations d'erreur. Dans cette thèse, nous avons essentiellement utilisé la fonctionnelle GGA BP86, mais à chaque fois sa validité a été vérifiée en comparant nos calculs aux données expérimentales disponibles.

### 4.3 Traitement des effets relativistes

L'influence des effets relativistes sur les propriétés des complexes de terres rares est forte [27, 28], et ne saurait donc être négligée. La question ici est plutôt de savoir dans quelle mesure il est possible de simplifier l'Hamiltonien relativiste, et notamment si le couplage spin-orbite, qui requiert le plus de temps de calcul, peut être négligé. Globalement, la plupart des études sur le sujet s'accordent à dire que le couplage spin-orbite n'a qu'une influence faible sur les géométries et les fréquences, et que les calculs moléculaires sur ces grandeurs peuvent donc se faire en ne tenant compte que des effets relativistes scalaires (contributions de masse-vélocité et de Darwin) [5, 6, 8, 22, 26]. Ceci est largement accepté lorsque tous les électrons sont appariés, et reste souvent vrai pour les systèmes à couches ouvertes [4, 5, 29]. En revanche, dès lors que d'autres propriétés, énergies ou états excités, sont recherchées, le couplage spin-orbite est plus difficilement négligeable car il provoque une levée de dégénérescence. Néanmoins, pour les calculs énergétiques, lorsque le nombre et la nature des couches ouvertes n'évoluent pas, les effets du couplage spin-orbite se compensent alors à peu près [5]. Dans nos réactions de complexation par exemple ( $M^{3+} + nL \longrightarrow ML_n^{3+}$ ), nous considérons généralement que le couplage spin-orbite

dans l'ion libre et dans l'ion complexé est à peu près identique, et s'annule donc dans l'énergie de complexation.

La plupart des calculs présentés dans cette thèse négligent donc les effets du couplage spin-orbite (tableau 4.1). Seuls les termes scalaires sont pris en compte, soit via l'approche ZORA + cœur gelé [30] présentée au chapitre précédent, soit via un pseudopotentiel quasi-relativiste. L'approche des cœurs gelés fournit de très bons résultats [13, 31, 32, 33]. Toutefois, comme elle est rarement implémentée dans les codes de calculs, elle est assez peu utilisée. L'approche la plus populaire est sans conteste les pseudopotentiels quasi-relativistes, même si la partition cœur/valence reste discutée. Comme pour l'approche ZORA+cœur gelé, sa validité a été démontrée à plusieurs reprises [3, 6, 18, 34, 35]. Dans le cas des actinides, la situation est assez claire : P. Pykkö a montré que les orbitales 6s et 6p étaient déjà actives dans la liaison chimique [36], et qu'il convenait donc de les inclure dans l'espace de valence. Dans cette thèse, pour les calculs sur des complexes d'actinides avec le code Gaussian, nous utilisons le pseudopotentiel de Stuttgart à 60 électrons de cœur [37], c'est-à-dire avec une coupure cœur/valence au niveau des orbitales 5s. Par ailleurs, des calculs sur des complexes de neptunium et de plutonium hexavalents ont montré que les fonctions g de la base de valence pouvaient avoir un effet non négligeable sur les énergies réactionnelles [38]. Plus généralement, elles décrivent la polarisation des orbitales f, et nous les avons donc le plus souvent incluses dans les fonctions de base de la valence (pseudopotentiels dits "segmented"). Dans le cas de nos systèmes trivalents, leur influence reste toutefois très limitée.

Le cas des lanthanides reste beaucoup plus débattu [39]. Il est en effet possible d'inclure les orbitales 4f des lanthanides dans l'espace de cœur du fait de leur faible participation à la liaison chimique. L'avantage en est bien entendu un gain en temps de calcul, un inconvénient étant que toutes les réactions faisant intervenir les électrons f, comme l'oxydation par exemple, ne peuvent pas être décrites. Mais l'inconvénient majeur, qui est la cause des débats actuels, est bien entendu que les orbitales 4f peuvent participer à la liaison chimique. Maron et Eisenstein ont montré dans le cas des systèmes  $\text{Ln}(\text{NR}_2)_3$ ,  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{SiH}_3$  que les orbitales 4f ne participaient pas à la liaison métal-ligand [21]. Pour cela, ils ont comparé les résultats de calculs petit et large cœurs sur des données structurales, et sur le calcul des rayons ioniques des lanthanides trivalents. Aucune différence significative n'a été observée, justifiant l'utilisation d'un pseudopotentiel large cœur. Les orbitales 4f peuvent malgré tout influencer indirectement

---

tement les propriétés du métal, notamment via les effets de corrélation électronique [28]. Soulignons également que les orbitales 4f du cérium sont moins contractées que pour les autres lanthanides, et qu'elles peuvent donc participer à la liaison chimique. Dans notre cas, les calculs sur les complexes de lanthanides sont toujours envisagés dans le cadre d'une comparaison avec des homologues actinidiques. Afin d'assurer une comparaison rigoureuse, nous devons appliquer strictement les mêmes conditions de calcul pour tous les complexes, et nous avons donc utilisé des pseudopotentiels de Stuttgart petit cœur (28 électrons dans le cœur, ref.[40]), ou une limite cœur/valence au niveau des orbitales 4d lorsque les électrons de cœur sont gelés.

# Bibliographie

## Partie II - Chapitre 4

- [1] R.J. Meier, *Faraday Discuss.* **2003**, *124*, 405.
- [2] H. Chermette, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 699.
- [3] V. Vallet, B. Schimmelpfennig, L. Maron, C. Teichtel, T. Leininger, O. Gropen, I. Grenthe, U. Wahlgren, *Chem. Phys.* **1999**, *244*, 185.
- [4] L. Gagliardi, *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *116*, 307.
- [5] V. Vallet, P. Macak, U. Wahlgren, I. Grenthe, *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *115*, 145.
- [6] V. Vetere, B.O. Roos, P. Maldivi, C. Adamo, *Chem. Phys. Lett* **2004**, *396*, 452.
- [7] V. Vetere, B. Roos, P. Maldivi, C. Adamo, résultats non publiés.
- [8] C. Clavaguéra-Sarrio, V. Vallet, D. Maynau, C.J. Marsden, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 5312.
- [9] N. Kaltsoyannis, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 9.
- [10] L. Joubert, P. Maldivi, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9068.
- [11] C. Adamo, P. Maldivi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6812.
- [12] V. Vetere, P. Maldivi, C. Adamo, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 850.
- [13] V. Vetere, P. Maldivi, C. Adamo, *Int. J. Quantum Chem.* **2003**, *91*, 321.
- [14] L. Gagliardi, C.J. Cramer, *Inorg. Chem* **2006**, *45*, 9442.
- [15] J. Wiebke, A. Moritz, X. Cao, M. Dolg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 459.
- [16] B.O. Roos, P-A. Malmqvist, L. Gagliardi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 17000.
- [17] L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, *Faraday Discuss.* **2003**, *124*, 25.
- [18] E.R. Batista, R.L. Martin, P.J. Hay, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 11104 - E.R. Batista, R.L. Martin, P.J. Hay, J.E. Peralta, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 2144.



- 
- [19] P.J. Stephens, J.F. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [20] C. Adamo, V. Barone *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- [21] L. Maron, O. Eisenstein, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7140.
- [22] M. Garcia-Hernandez, C. Lauterbach, S. Krüger, A. Matveev, N. Rösch, *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 834.
- [23] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 1200.
- [24] A.D. Becke *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098 - J.P. Perdew *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [25] L. Andrews, B. Liang, J. Li, B.E. Bursten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4565.
- [26] C. Clavaguéra-Sarrio, N. Ismail, C.J. Marsden, D. Bégué, C. Pouchan, *Chem. Phys.* **2004**, *302*, 1.
- [27] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563.
- [28] J.K. Laerdahl, K. Faegri Jr., L. Visscher, T. Saue, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 10806.
- [29] L. Gagliardi, B.O. Roos, P-A. Malmqvist, J.M. Dyke, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10602.
- [30] E. van Lenthe, E.J. Baerends, J.G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597.
- [31] M. Roger, L. Belkhiri, P. Thuéry, T. Arliguie, M. Fourmigué, A. Boucekkine, M. Ephritikhine, *Organomet.* **2005**, *24*, 4940.
- [32] L. Belkhiri, R. Lissillour, A. Boucekkine, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2005**, *757*, 155.
- [33] G. Hong, M. Dolg, L. Li, *Chem. Phys. Lett* **2001**, *334*, 396.
- [34] T. Yang, B.E. Bursten, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5291.
- [35] M. Straka, M. Kaupp, *Chem. Phys.* **2005**, *311*, 45.
- [36] P. Pyykkö, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *139*, 243.
- [37] W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7535 - X. Cao, M. Dolg, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 487 - X. Cao, M. Dolg, *J. Molec. Struct. (THEOCHEM)* **2004**, *673*, 203.
- [38] B. Schimmelpfennig, T. Privalov, U. Wahlgren, I. Grenthe, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 9705.
- [39] C. Clavaguéra, J-P. Dognon, P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett* **2006**, *429*, 8.
- [40] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1730.



## Troisième partie

# Caractérisation de la covalence au sein de la liaison actinide-ligand





## Introduction à la partie 3

En première partie, nous avons introduit les enjeux de la différenciation lanthanides(III)/actinides(III) dans le cadre du procédé SANEX. Des extractants azotés, capables de se lier préférentiellement aux actinides trivalents, sont pour cela utilisés. L'origine d'une telle différenciation a été rationalisée grâce à l'expansion spatiale plus importante des orbitales 5f des actinides qui leur confère une mollesse un peu plus prononcée que les lanthanides trivalents. Toutefois, cette explication n'a pu être confirmée que sur des complexes d'uranium(III). Comme nous l'avons souligné en première partie (chapitre 3), de la rétrodonation apparaît entre les orbitales 5f de l'uranium et les niveaux  $\pi^*$  du ligand. Ce phénomène de covalence est négligeable pour les lanthanides, et explique donc la différenciation U/Ln. Toutefois, l'uranium ne sert ici que de modèle des actinides lourds (Am, Cm) car il est moins radiotoxique et donc plus facilement manipulable. Sa description théorique est également bien maîtrisée. Dans la pratique, les données sur la nature de la liaison actinide lourd (Am, Cm)-ligand sont très rares, et l'origine de la sélectivité vis-à-vis de ces métaux est de ce fait mal connue. En particulier, il n'est absolument pas sûr que de la rétrodonation puisse intervenir avec les actinides lourds, comme cela est le cas avec l'uranium, car leurs orbitales 5f sont plus contractées. A ce jour, le ligand BTP (2,6-di(1,2,4-triazin-3-yl)pyridine) a montré les meilleures performances à l'extraction sélective des actinides lourds, sans pour autant que cette sélectivité soit comprise.

Cette partie a pour objectif d'étudier l'origine de la sélectivité de la BTP, et les différents facteurs favorisant cette sélectivité. Dans un premier temps (chapitres 1 et 2), nous essayons de caractériser au mieux la liaison actinide lourd-ligand, afin

d'identifier d'éventuels phénomènes de covalence. Nous appliquons pour cela des méthodes d'analyse de populations les plus fines possibles, et en particulier des méthodes d'analyse topologique, d'abord à des petits systèmes modèles (chapitre 1) puis aux complexes de la BTP (chapitre 2). Nous nous interrogeons au chapitre 3 sur l'influence de la coordination 1 :3 métal/BTP sur la sélectivité, et plus particulièrement sur l'effet des contre-ions sur la différenciation lanthanide/actinide. Enfin, suite à la publication de données thermodynamiques dans la littérature <sup>1</sup>, les chapitres 5 et 6 s'intéressent au calcul de grandeurs énergétiques afin d'étudier la stabilité relative et l'influence des facteurs enthalpique et entropique sur la formation des complexes de la BTP.

---

<sup>1</sup>M. Miguiditchian, D. Guillaneux, D. Guillaumont, P. Moisy, C. Madic, M.P. Jensen, K.L. Nash, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1404. - M. Miguiditchian, D. Guillaneux, N. Francois, S. Airvault, S. Ducros, D. Thauvin, C. Madic, M. Illemassene, G. Lagarde, J.C. Krupa, *Nucl. Sci. Engineering* **2006**, *153*, 223.

# Table des Matières

---

<b>1</b>	<b>Approches orbitales et topologiques</b>	<b>111</b>
1.1	L'analyse de la liaison chimique par l'approche orbitale . . . . .	113
1.1.1	L'analyse de Mulliken . . . . .	113
1.1.2	L'analyse NPA . . . . .	114
1.1.3	L'analyse APT . . . . .	115
1.2	Les analyses topologiques : AIM et ELF . . . . .	116
1.2.1	Quelques notions d'analyse topologique . . . . .	117
1.2.2	AIM : Atoms In Molecules . . . . .	118
1.2.3	ELF : Electron Localization Function . . . . .	122
1.2.4	Note sur l'indice de délocalisation électronique . . . . .	126
1.3	Méthode de calcul . . . . .	128
1.4	Résultats et discussion . . . . .	128
1.4.1	Systèmes étudiés . . . . .	128
1.4.2	Quantification de la covalence : comparaison des systèmes F <sub>3</sub> MCO	129
1.4.3	Etudes complémentaires . . . . .	137
1.5	Conclusion . . . . .	140
<b>2</b>	<b>Etude théorique de la sélectivité de la BTP</b>	<b>145</b>
2.1	Aspects théoriques . . . . .	147
2.1.1	Méthode de calcul . . . . .	147
2.1.2	L'analyse énergétique ADF . . . . .	148
2.2	Résultats et discussion . . . . .	150
2.2.1	Analyse géométrique . . . . .	150
2.2.2	Analyse énergétique . . . . .	152

---

2.2.3	Analyse des charges NPA . . . . .	154
2.2.4	Analyse orbitalaire . . . . .	155
2.3	Discussion sur les différentes analyses de population . . . . .	158
2.4	Conclusion . . . . .	162
<b>3</b>	<b>Étude de l'influence des contre-ions</b> . . . . .	<b>167</b>
3.1	Effet du nombre d'ions chlorures . . . . .	169
3.2	Effet des molécules d'eau . . . . .	171
3.3	Effet des ligands pyrazine . . . . .	173
3.4	Cas des systèmes F <sub>3</sub> M-HBTP . . . . .	174
3.5	Conclusion . . . . .	176
<b>4</b>	<b>Comparaison des ligands MeBTP et Terpy</b> . . . . .	<b>181</b>
4.1	Présentation des systèmes étudiés . . . . .	182
4.2	Méthodologie de calcul . . . . .	183
4.3	Résultats . . . . .	185
4.3.1	Analyse géométrique . . . . .	185
4.3.2	Analyse énergétique . . . . .	186
4.3.3	Analyse orbitalaire . . . . .	188
4.3.4	Quelques résultats complémentaires . . . . .	189
4.4	Discussion . . . . .	191
4.4.1	Etude de l'affinité relative MeBTP/Terpy . . . . .	191
4.4.2	Etude de la sélectivité relative pour les lanthanides et les actinides . . . . .	194
4.5	Conclusion . . . . .	195
<b>5</b>	<b>Étude Thermodynamique</b> . . . . .	<b>199</b>

---



# Chapitre 1

## Comparaison et unification des approches orbitales et topologiques : cas de la covalence dans la liaison actinide lourd-ligand

L'américium et le curium, actinides impliqués dans l'extraction sélective du procédé SANEX, sont difficiles à étudier, à la fois expérimentalement à cause de leur haute radiotoxicité, mais aussi théoriquement à cause de leur comportement "lanthanidique". Leurs orbitales 5f sont en effet fortement contractées par rapport aux actinides du début de série comme l'uranium, si bien qu'il est très difficile de distinguer des différences dans la nature de la liaison actinide lourd-ligand par rapport à la liaison lanthanide-ligand. Avant cette étude, quelques travaux théoriques avaient été réalisés sur des complexes d'américium ou de curium [1, 2], sans pouvoir toutefois y déceler des phénomènes de covalence significatifs. Cependant, ces études utilisaient des méthodes d'analyse de la liaison chimique assez grossières comme l'analyse de Mulliken. L'idée directrice des calculs présentés dans ce chapitre est donc d'étudier la liaison américium-ligand de manière aussi fine que possible, en appliquant pour cela des méthodes d'analyse de population plus avancées. Depuis quelques années, les approches topologiques, fondées sur l'analyse du gradient de la densité électronique (AIM : Atoms In Molecules) [3] ou de la fonction de localisation électronique (ELF :

Electron Localization Function) [4, 5], ont démontré leur validité sur des systèmes variés [6, 7, 8]. En outre, elles ont offert une analyse très fine de la liaison chimique entre les métaux de transition et le ligand carbonyle [6], laissant espérer des résultats prometteurs sur des systèmes tels que les complexes moléculaires de l'américium. Elles ont toutefois été rarement appliquées à l'étude de la liaison métal-ligand dans les complexes d'éléments f [8]. Contrairement aux analyses de population usuelles qui utilisent une partition orbitale des systèmes chimiques, les méthodes AIM et ELF divisent l'espace sur des critères topologiques issus de la théorie mathématique des *systèmes dynamiques*. Fondées sur des bases théoriques rigoureuses, leur interprétation est toutefois moins aisée pour le chimiste que les analyses de charge basées sur une partition orbitale, comme l'analyse de Mulliken par exemple. Un lien entre approches orbitale et topologique doit alors être établi.

Ce premier chapitre s'intéresse donc à l'application des méthodes topologiques (AIM et ELF) à l'étude des liaisons américium-ligand et curium-ligand, dans le cas particulier du ligand carbonyle CO. Des systèmes modèles de formule générale  $F_3MCO$  avec  $M=Nd, U, Am, Cm$  sont pour cela considérés. Notre objectif est double : il est d'abord méthodologique puisqu'il s'agit de caractériser des phénomènes de covalence très fins par des méthodes d'analyse topologique et de réussir à faire le lien avec les approches orbitales. Il est ensuite "chimique" puisque le ligand carbonyle est fortement  $\pi$ -accepteur. Si aucun phénomène de rétrodonation fort n'est observé au sein des liaisons  $Am(III)-CO$  et  $Cm(III)-CO$ , alors il est peu probable que de la rétrodonation puisse intervenir dans les complexes  $[M(BTP)_3]^{3+}$  où l'absence de contre-ion rend le métal assez pauvre en électrons. Les deux premiers paragraphes sont auparavant consacrés à la présentation des méthodes d'analyse de la liaison chimique utilisées dans cette étude.

Le travail présenté dans ce chapitre a été réalisé en collaboration avec Dr. Laurent Joubert du Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique (UMR 7575) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris.

## 1.1 L'analyse de la liaison chimique par l'approche orbitale

### 1.1.1 L'analyse de Mulliken

L'analyse de Mulliken [9] constitue encore actuellement une méthode largement utilisée de part son extrême simplicité et sa rapidité de calcul. Ses fondements sont toutefois critiquables et conduisent généralement à des résultats très approximatifs. Considérons un système à  $N$  électrons. Dans le cadre de l'approximation LCAO, chaque orbitale moléculaire  $\varphi_i$  du déterminant de Slater est développée sur une base de fonctions atomiques normées  $\chi_\mu$  de dimension  $M$  :

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^M c_{i\mu} \chi_\mu \quad (1.1)$$

La densité électronique du système s'écrit alors :

$$\rho(r) = \sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu=1}^M P_{\mu\nu} \chi_\mu(r) \chi_\nu(r) \quad (1.2)$$

où  $P_{\mu\nu}$  représente un élément de la matrice densité  $\mathbf{P}$  avec :

$$P_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^N c_{i\mu}^* c_{i\nu} \quad (1.3)$$

La condition de normation impose :

$$N = \int \rho(r) dr = \sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu=1}^M P_{\mu\nu} \int \chi_\mu(r) \chi_\nu(r) dr = \sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu=1}^M P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = \sum_{\mu=1}^M (\mathbf{PS})_{\mu\mu} = \text{tr}(\mathbf{PS}) \quad (1.4)$$

La matrice  $\mathbf{S}$  représente la matrice de recouvrement entre orbitales atomiques. Ces orbitales étant normées, on a :

$$S_{\mu\mu} = 1 \quad (1.5)$$

$$N_\mu = P_{\mu\mu} \quad (1.6)$$

où  $N_\mu$  représente la population de l'orbitale atomique  $\mu$ . On peut de même définir la population de recouvrement  $N_{\mu\nu}$  entre les orbitales  $\chi_\mu$  et  $\chi_\nu$  par :

$$N_{\mu\nu} = 2P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (1.7)$$

Dans l'approche de Mulliken, la partition de cette population de recouvrement est effectuée de manière arbitraire en attribuant à chaque orbitale atomique 50% de la densité. La population 'brute' (*gross population*)  $n_\mu$  de chaque orbitale est alors :

$$n_\mu = N_\mu + \frac{1}{2} \sum_{\nu \neq \mu} N_{\mu\nu} \quad (1.8)$$

Le problème fondamental d'une telle approximation est qu'elle néglige totalement l'extension spatiale des orbitales. Comme l'ont souligné Geerlings et al. [10], ceci se traduit par une forte dépendance vis à vis de la base utilisée, et par une absence d'amélioration systématique des résultats lorsque la taille de la base augmente. Par ailleurs, dans le cas des composés fortement ioniques, l'analyse de Mulliken peut donner des charges sans sens physique, de même que lors de l'utilisation de bases non orthogonales.

### 1.1.2 L'analyse NPA

L'analyse NPA [11], *Natural Population Analysis*, fut proposée au milieu des années 80 par Reed, Weinstock et Weinhold et permet de pallier certaines limitations de l'approche de Mulliken. Elle est en effet beaucoup plus robuste au changement de base tout en conservant la plupart des avantages de l'analyse de Mulliken, et notamment sa rapidité de calcul. Elle se fonde sur le procédé d'orthogonalisation symétrique de Löwdin pour diagonaliser la matrice densité monoélectronique mais l'exploite astucieusement pour obtenir des fonctions propres localisées sur les orbitales des atomes du système. Elle procède pour cela en trois temps :

1. La matrice densité est diagonalisée par bloc, chaque bloc étant choisi de sorte à être centré sur un atome et à répondre à une certaine symétrie pour pouvoir ensuite identifier les vecteurs propres à des orbitales atomiques. A ce stade, on parle de *pré-orbitales naturelles*.
2. Ces pré-orbitales naturelles sont réparties entre espace minimal, correspondant aux orbitales normalement occupées dans l'atome, et espace de Rydberg pour les orbitales vacantes.
3. Le recouvrement entre les pré-orbitales naturelles centrées sur des atomes différents n'est pas nul. Il est donc nécessaire de les orthogonaliser tout en préservant leur caractère atomique. Reed et al. ont pour cela mis au point une procédure d'orthogonalisation sur le modèle de celle de Löwdin mais dans laquelle un coefficient

pondérateur est introduit pour respecter au mieux l'occupation des orbitales. De fait, les orbitales naturelles de l'espace de Rydberg ont un rôle mineur dans la description de la densité électronique des atomes et ne doivent donc pas avoir un poids similaire aux orbitales de cœur et de valence.

L'analyse NPA fournit des résultats beaucoup plus cohérents que l'analyse de Mulliken, avec un sens chimique assez pertinent puisqu'elle donne une répartition électronique par orbitale atomique. Elle peut néanmoins souffrir d'une mauvaise partition des orbitales lors de la deuxième étape du processus [12, 13]. Plusieurs études ont néanmoins montré la pertinence de cette approche pour analyser la liaison métal-ligand dans des complexes d'éléments f [14, 15].

### 1.1.3 L'analyse APT

L'analyse APT (Atomic Polar Tensor) [16, 17, 18] est une analyse de charge relativement peu utilisée comparativement aux autres méthodes. Les charges APT sont en effet évaluées à partir d'un calcul de fréquences, ce qui est bien entendu une limitation importante sur la taille des systèmes.

Soit  $\vec{\mu}$  le moment dipolaire :

$$\vec{\mu} = \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} \quad (1.9)$$

Le tenseur atomique polaire  $P^A$  d'un atome A se définit comme la matrice des dérivées premières de son moment dipolaire par rapport aux variations de ses coordonnées cartésiennes :

$$P^A = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mu_x}{\partial x_A} & \frac{\partial \mu_x}{\partial y_A} & \frac{\partial \mu_x}{\partial z_A} \\ \frac{\partial \mu_y}{\partial x_A} & \frac{\partial \mu_y}{\partial y_A} & \frac{\partial \mu_y}{\partial z_A} \\ \frac{\partial \mu_z}{\partial x_A} & \frac{\partial \mu_z}{\partial y_A} & \frac{\partial \mu_z}{\partial z_A} \end{pmatrix} \quad (1.10)$$

Dans leur forme initiale [17], les charges APT sont définies directement à partir de la norme (d'ordre 1) du tenseur  $P^A$  :

$$q_A = \frac{1}{3} \|P^A\| = \frac{1}{3} \text{tr}(P^A) \quad (1.11)$$

où  $q_A$  est la charge de l'atome A. Cioslowski a par la suite proposé une réécriture de l'équation 1.11 sous la forme GAPT (Generalized Atomic Polar Tensor) :

$$q_A = \frac{1}{3} \left( \frac{\partial \mu_x}{\partial x_A} + \frac{\partial \mu_y}{\partial y_A} + \frac{\partial \mu_z}{\partial z_A} \right) \quad (1.12)$$

C'est cette forme que nous avons utilisé dans nos calculs. Comme pour les charges NPA, les charges APT sont assez peu sensibles à la base, mais dépendent en revanche beaucoup de la corrélation électronique, et donc de la méthode utilisée pour les calculer [10]. Elles ont l'avantage considérable de pouvoir être reliées à des données expérimentales puisque qu'il existe une relation entre le tenseur P, le moment dipolaire  $\mu$  et l'intensité des bandes infrarouges [18, 19]. Nous n'avons toutefois pas utilisé cette relation dans nos études.

## 1.2 Les analyses topologiques : AIM et ELF

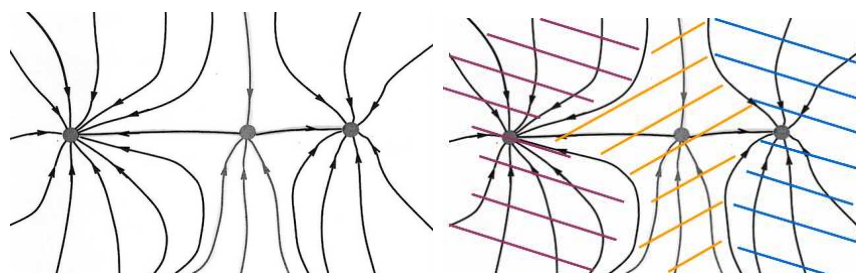
L'analyse topologique prend sa source au début du  $XX^e$  siècle. Lewis propose en 1915 son fameux modèle permettant de décrire la liaison chimique et de donner une représentation aux molécules. Toutefois, ce modèle est purement empirique, ce qui soulève un certain nombre d'objections dans la communauté scientifique de l'époque qui critique plus généralement la chimie du fait de l'absence de théorie rigoureuse permettant d'en rationaliser les principes. Le besoin d'une théorie capable de définir rigoureusement des notions telles que la liaison chimique se fait donc rapidement sentir. En même temps, cette théorie doit utiliser des concepts suffisamment "intuitifs" pour être compréhensible par le chimiste expérimentateur. Il s'agit donc de trouver une théorie permettant de diviser l'espace moléculaire en régions ayant une signification chimique (atome, liaison). Cette entreprise s'avère toutefois difficile. L'Hamiltonien moléculaire se décompose selon des critères énergétiques et non atomiques. La tentative de Mayer d'établir une partition de cet opérateur en contributions atomiques et de liaison fut vouée à l'échec [20]. Le théorème de Berlin [21], qui partageait l'espace moléculaire en zones liantes et antiliantes, fut également invalidé par la suite. De là sont nées les méthodes d'analyse topologique. Leur originalité est d'exploiter la théorie mathématique de la topologie des systèmes dynamiques pour établir des critères de partition de l'espace moléculaire. Il faudra néanmoins attendre les années 70 pour voir apparaître la première méthode d'analyse topologique de la liaison chimique (AIM [3]), puis 1990 pour que la fonction ELF [4] soit à son tour proposée. Dans un premier temps, nous allons introduire très succinctement l'analyse topologique des systèmes dynamiques gradients en ne nous focalisant que sur les aspects utiles à la compréhension des techniques AIM et ELF. Le lecteur pourra trouver des exposés plus détaillés dans les ouvrages d'Abraham et Marsden

et Abraham et Shaw [22]. Les analyses AIM et ELF seront ensuite abordées.

### 1.2.1 Quelques notions d'analyse topologique

L'analyse topologique des systèmes dynamiques gradients permet de donner un critère objectif de séparation de l'espace moléculaire. Elle repose sur le choix d'une fonction potentiel  $V$  caractérisant le système chimique, dont on étudie les variations comme pour n'importe quelle fonction mathématique. Plus spécifiquement, afin d'accéder aux propriétés physiques de ce potentiel, ce n'est pas  $V$  lui-même qui doit être considéré mais le champ obtenu en suivant les trajectoires dessinées par ses vecteurs gradient  $\vec{\nabla}V$ . Ces trajectoires sont obtenues pas à pas : à partir d'un point de départ

FIGURE 1.1 – Trajectoires d'un système dynamique. Partiellement reproduit d'après [23].



donné  $r_0$ , le vecteur  $\vec{\nabla}V(r_0)$  est déterminé. Il s'agit d'un vecteur pointant vers la direction de potentiel  $V$  maximum. On effectue alors un pas infinitésimal dans ce sens et l'on recalcule la valeur du gradient en ce nouveau point pour obtenir la nouvelle direction à suivre. La répétition de ce processus permet de dessiner de proche en proche une trajectoire de  $\vec{\nabla}V$ . Une carte de vecteurs gradients générés de la sorte est donnée sur la figure 1.1 (schéma de gauche). On remarque aisément sur cette figure que les trajectoires commencent et se terminent en des points particuliers correspondants à des extrema du potentiel  $V$ . L'espace s'en trouve ainsi naturellement divisé en différentes régions (figure 1.1, schéma de droite - les différentes régions sont hachurées). Ces points, minimum, maximum ou point selle, sont appelés *points critiques* ( $r=r_c$ ) et se caractérisent par l'annulation du gradient du potentiel  $\vec{\nabla}V(r)_{r=r_c} = 0$ . Si ces points correspondent à des maxima ou des minima est bien entendu indiqué par le signe de la dérivée seconde (courbure) du potentiel  $V$  en  $r_c$ . Il semble donc naturel de classifier les points critiques en calculant la matrice hessienne du potentiel

V correspondante :

$$H_V = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (1.13)$$

La diagonalisation de cette matrice donne alors accès :

- au rang  $r$  de la matrice hessienne, nombre de valeurs propres non nulles
- à la signature  $s$  de la matrice hessienne, différence entre le nombre de valeurs propres positives et négatives.

Le point critique se caractérise par le couple  $(r,s)$ . Le tableau 1.1 résume les différents points critiques de rang 3 envisageables. On remarquera en particulier que la figure 1.1 présente deux attracteurs (points de gauche et droite) ainsi qu'un point selle au centre.

TABLEAU 1.1 – Caractérisation des points critiques de rang  $r=3$

$(r ; s)$	Signe des valeurs propres	Caractérisation du point critique
$(3 ; +3)$	3 valeurs propres positives	Minimum local dit <i>repousseur</i> : toutes les courbures sont positives, les trajectoires qui passent par ce point en divergent
$(3 ; +1)$	2 valeurs propres positives, 1 négative	Point selle
$(3 ; -1)$	1 valeur propre positive, 2 négatives	Point selle
$(3 ; -3)$	3 valeurs propres négatives	Maximum local dit <i>attracteur</i> : toutes les courbures sont négatives, les trajectoires qui passent par ce point y convergent

### 1.2.2 AIM : Atoms In Molecules

La théorie AIM (Atoms In Molecules) a été développée au début des années 70 par Richard. F. W. Bader et a su depuis s'imposer comme une méthode fiable



d'analyse de la liaison chimique [3, 24]. En particulier, elle fournit une description rigoureuse et assez simple de concepts clef et pourtant souvent mal maîtrisés : l'atome et la liaison. Son principe de base repose sur l'utilisation de la densité électronique  $\rho$  comme fonction potentiel  $V(r) = \rho(r)$ , et ce quelle que soit son origine (calcul *ab initio* ou expérience). Les notions du paragraphe précédent s'appliquent donc ici, et nous allons suivre la même démarche : tracé des trajectoires de  $\nabla\rho$ , localisation puis caractérisation des points critiques.

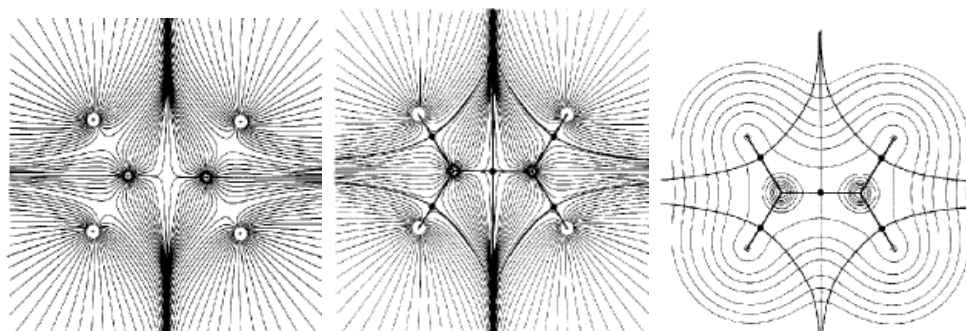
### TOPOLOGIE AIM - DÉFINITIONS DE L'ATOME ET DE LA LIAISON

Intéressons-nous tout d'abord à la caractérisation d'une structure chimique dans la théorie AIM. De manière assez intuitive, les positions nucléaires correspondent à des maxima locaux de la distribution de charge du système, topologiquement représentés par des points critiques (3 ; -3) dits attracteurs de la densité <sup>1</sup>. Comme illustré sur la figure 1.2 (schéma de gauche) dans le cas de l'éthène, les atomes d'hydrogène (points blancs) et de carbone (points plus foncés) se distinguent nettement. Nous remarquons de plus que l'espace moléculaire se trouve alors divisé autour de chaque noyau. Apparaissent ainsi des *bassins*, régions regroupant toutes les trajectoires du gradient de la densité qui se terminent au niveau d'un même noyau. Bader définit la notion d'atome comme l'union d'un attracteur nucléaire et de son bassin correspondant. Si l'atome est isolé, le bassin associé occupe tout l'espace tridimensionnel. Sinon, on introduit la notion de liaison chimique. Des points supplémentaires apparaissent alors entre les noyaux supposés liés chimiquement : sur le schéma central de la figure 1.2, ils correspondent aux petits points noirs situés sur le segment reliant deux atomes. Il s'agit en fait de points selles (3 ; -1) appelés *points critiques de liaison* dans la théorie AIM. Comme l'indique la valeur de sa signature (-1), le point critique de liaison présente une valeur propre positive et deux négatives. La courbure positive indique que la densité au point critique de liaison est minimale le long de l'axe qui le relie aux deux noyaux, nommé *ligne d'interaction atomique*. L'union du point critique de liaison et de la ligne d'interaction atomique constitue ainsi le *chemin de liaison*. Le point critique de liaison présente également deux courbures négatives qui définissent un plan, perpendiculaire à la ligne d'interaction atomique,

---

<sup>1</sup>En réalité, la densité est discontinue au niveau du noyau si bien que la position de l'attracteur ne coïncide jamais parfaitement avec le centre nucléaire. Ceci est directement lié à la limite infiniment négative du potentiel coulombien lorsque noyau et électron se rapprochent.

FIGURE 1.2 – Trajectoires de  $\nabla\rho(r)$  pour la molécule d'éthène. Le schéma central fait apparaître les points critiques de liaison, le schéma de droite donne le graphe moléculaire de l'éthène. Reproduit d'après [3] avec l'autorisation de Oxford University Press.



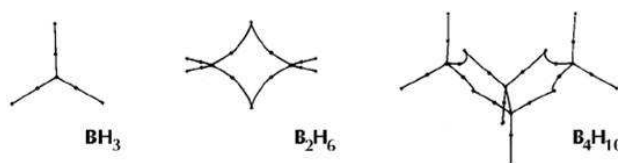
et pour lequel la densité est maximale en  $r=r_c$ . Cette surface interatomique se définit mathématiquement par la relation de flux nul :

$$\nabla\overline{\rho(r)} \cdot \overline{n(r)} = 0 \quad (1.14)$$

Elle traduit le fait qu'aucune trajectoire ne puisse passer d'un bassin à l'autre. Elle délimite donc les bassins atomiques, justifiant le nom de *séparatrice* qui lui est donné. Sur la figure 1.2 (schéma central), la séparatrice est visualisée par une courbe coupant la ligne d'interaction atomique au niveau du point critique de liaison.

L'ensemble de ces concepts (points critiques de liaison et chemin de liaison) permet au final d'obtenir le *graphe moléculaire*, représentation graphique du système chimique. La figure 1.2 (schéma de droite) illustre le graphe moléculaire de l'éthène tandis que quelques exemples supplémentaires sont donnés sur la figure 1.3. Il faut noter que le réseau de liaisons ainsi obtenus correspond parfaitement à celui que l'on

FIGURE 1.3 – Graphes moléculaires des molécules  $BH_3$ ,  $B_2H_6$  et  $B_4H_{10}$ . Reproduit d'après [3] avec l'autorisation de Oxford University Press.



obtiendrait en utilisant la théorie de Lewis. Malgré tout, cette approche ne permet pas de distinguer les liaisons multiples.

### PROPRIÉTÉS ATOMIQUES

AIM permet de caractériser les édifices moléculaires par un certain nombre de propriétés atomiques. La valeur moyenne d'un opérateur  $\mathcal{A}$  est ainsi obtenue en intégrant la densité de propriété correspondante  $\rho_{\mathcal{A}}$  sur le bassin atomique  $\Omega$  :

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{\Omega} = \langle \psi | \mathcal{A} | \psi \rangle = \int_{\Omega} \rho_{\mathcal{A}}(r) d\tau \quad (1.15)$$

Citons par exemple la charge atomique  $q$  ( $Z_{\Omega}$  : charge de l'atome dans le bassin  $\Omega$ ) :

$$q(\Omega) = Z_{\Omega} - \int_{\Omega} \rho(r) d\tau \quad (1.16)$$

### L'ANALYSE DU LAPLACIEN DE LA DENSITÉ

Pour aller plus loin dans la définition de la liaison chimique, Bader proposa également un moyen d'en caractériser la nature (covalente, ionique...). On se souvient que la liaison chimique requiert la présence d'un point critique de liaison (3;-1) caractérisé par une courbure positive et deux courbures négatives. La valeur propre positive correspond à un appauvrissement de la charge le long du chemin de liaison tandis que les deux valeurs propres négatives définissent un plan perpendiculaire appelé séparatrice pour lequel le maximum local de densité se situe en  $r_c$ . La formation de la liaison chimique est donc le résultat de la compétition entre ces deux effets. Pour savoir lequel des deux domine, il est alors nécessaire de calculer la somme de ces trois courbures au point critique de liaison :  $\Delta\rho_{r=r_c}$  [25]. Dans la pratique, on étudie plutôt le signe de la fonction  $L(r) = -\Delta\rho(r)$  dont les maxima coïncident avec les maxima de la densité. Bader a ainsi établi la classification suivante :

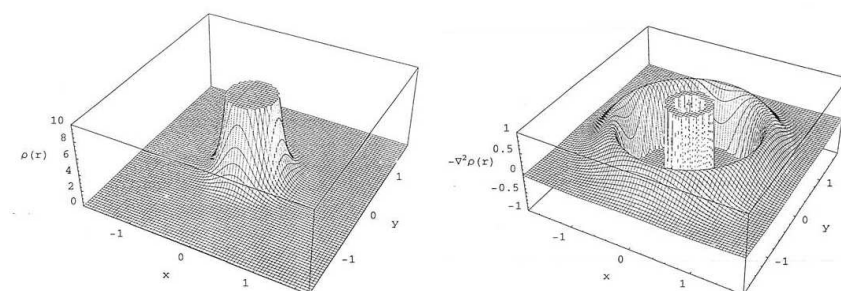
- $L(r = r_c) < 0$  : c'est le phénomène d'appauvrissement (valeur propre positive) qui domine. Il s'agit d'une interaction à couches fermées (liaisons ioniques, liaisons hydrogène, interaction de Van der Waals)
- $L(r = r_c) > 0$  : c'est le phénomène d'enrichissement (valeurs propres négatives) qui domine. Il s'agit d'une interaction avec partage d'électrons (liaison covalente, iono-covalentes)

Par ailleurs, le rapport des valeurs propres négatives  $\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$  de la matrice hessienne de la densité au point critique de liaison renseigne sur l'ellipticité de la liaison, cette

valeur augmentant avec sa multiplicité. Ainsi, l'éthane donne une valeur de 1 contre 1.23 pour le benzène et 1.39 pour l'éthène. Notez que ce rapport est généralement inférieur à 0,3 pour les interactions à couches fermées.

La figure 1.4 permet d'illustrer le cas atomique, c'est-à-dire en l'absence de point critique de liaison. Elle présente le profil en 3 dimensions de la densité  $\rho$  et de l'opposé de son laplacien  $L(r)$  en fonction de  $r$ , distance radiale au noyau, pour l'ion chlorure. Le graphe de gauche illustre parfaitement l'apparition d'un maximum au niveau du noyau, lieu de concentration de la densité de charge. La représentation de  $L(r)$  présente quant à elle une alternance de zones de concentration ( $L(r) > 0$ ) et d'appauvrissement de charge ( $L(r) < 0$ ), reflétant la structure en couches de l'atome. Ainsi, la première couronne correspond à la couche interne de cœur K, la suivante à la couche de valence L. Il faut toutefois noter que cette allure n'est plus respectée pour les atomes lourds ( $Z > 40$ ) comme c'est le cas dans notre étude. En effet, la fonction  $L(r)$  ne change plus de signe pour les couches les plus externes et ne permet donc plus de les distinguer.

FIGURE 1.4 – Représentation à 3 dimensions de  $\rho(r)$  (à gauche) et de  $-\Delta\rho(r) = L(r)$  (à droite) pour l'ion chlorure. Reproduit d'après [26] avec l'autorisation de l'auteur.



### 1.2.3 ELF : Electron Localization Function

#### DÉFINITION

La *fonction de localisation électronique* ELF fut introduite par Becke et Edgecombe en 1990 comme une "mesure simple de la localisation électronique dans les systèmes atomiques et moléculaires" [4]. Savin et Silvi [5] proposèrent par la suite une approche pour utiliser la fonction ELF comme une fonction potentiel dans le cadre

de l'analyse topologique. La construction de cette fonction s'appuie sur le constat que la théorie de Bader, AIM, présente un certain nombre de défauts (représentation géométrique difficile, mauvaise caractérisation des atomes lourds) parmi lesquels l'absence de prise en compte du principe de Pauli est le plus handicapant. La fonction ELF pallie ce problème en introduisant le principe de Pauli dans sa construction mathématique. Dans le cadre du formalisme Hartree-Fock, la probabilité conditionnelle de trouver un électron de spin  $\sigma$  en  $r'$  lorsqu'un électron de même spin se trouve en  $r$  s'exprime par :

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(r, r') = \frac{\Pi^{\sigma\sigma}(r, r')}{\rho_{\sigma}(r)} \quad (1.17)$$

$\Pi^{\sigma\sigma}(r, r')$  est la fonction de paire, probabilité de trouver simultanément deux électrons de spin  $\sigma$  en  $r$  et  $r'$ . Cette probabilité conditionnelle est alors moyennée sur une sphère centrée en  $r$  de rayon  $s=|r'-r|$  suffisamment petit pour pouvoir effectuer un développement de Taylor. On constate alors que le terme au deuxième ordre est prédominant :

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(r, r') = \frac{1}{2}[\tau_{\sigma} - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho_{\sigma}|^2}{\rho_{\sigma}}]s^2 + \dots \quad (1.18)$$

où  $\tau_{\sigma}$  se définit sur la base des spin-orbitales  $\phi_i$  du système par

$$\tau_{\sigma} = \sum_i^{\sigma} |\nabla\phi_i|^2 \quad (1.19)$$

Le terme entre crochets dans l'équation 1.18 est noté  $D_{\sigma}$  et est à la base de la définition de la fonction ELF.  $D_{\sigma}$  rend compte de la localisation électronique : plus  $D_{\sigma}$  est faible, plus la probabilité de trouver deux électrons de même spin proches est faible et plus les électrons sont de ce fait localisés. Becke et Edgecombe y ajoutent quelques constructions mathématiques pour lui donner une allure aisément lisible. La fonction ELF, notée  $\eta(r)$ , devient alors :

$$\eta(r) = \frac{1}{1 + (\frac{D_{\sigma}}{D_{\sigma}^0})^2} \quad (1.20)$$

En particulier,  $D_{\sigma}^0$ , valeur de  $D_{\sigma}$  pour un gaz homogène d'électrons, permet de borner la fonction  $\eta$  entre 0 et 1. Ainsi, lorsque que  $\eta(r)$  tend vers zéro, c'est-à-dire que  $D_{\sigma}$  admet une valeur élevée, la probabilité de trouver des électrons de spins parallèles est forte. Réciproquement, une valeur de ELF proche de l'unité est obtenue lorsque  $D_{\sigma}$  tend à s'annuler. La probabilité de trouver des électrons appariés est alors importante. Savin et al. [27] ont proposé une réinterprétation de cette fonction comme l'excès

d'énergie cinétique locale lié à la répulsion de Pauli. Logiquement, l'excès maximal d'énergie cinétique correspond aux faibles valeurs de ELF.

### TOPOLOGIE ELF

La fonction ELF représente un champ scalaire à 3 dimensions au même titre que la densité électronique exploitée par Bader. L'analyse topologique de ELF est donc techniquement similaire à celle développée pour AIM : tracé des trajectoires de  $\nabla\eta$ , localisation et caractérisation des points critiques. Cependant, alors que la liaison chimique au sens AIM utilise les points critiques de liaison (3;-1), ELF exploite plutôt les attracteurs (3,-3) pour la définir. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne du noyau, c'est-à-dire que la valeur de  $r$  augmente, la fonction ELF passe par divers maxima qui sont autant de différents attracteurs (points critiques (3;-3)). Ces derniers, reliés à leurs bassins respectifs, peuvent être classés en cœur et valence :

- les attracteurs de cœur se caractérisent par la présence d'un noyau (autre que le proton) dans leur bassin et se notent C(A) pour un atome A donné. Ils sont ponctuels pour les couches K, et sphériques pour les couches de cœur plus externes.
- les attracteurs de valence, notés V, perdent en revanche leur sphéricité dans les systèmes moléculaires. Ils se distinguent entre eux par leur connectivité avec les attracteurs de cœur. Cette connectivité se définit selon deux critères : cœur et valence doivent compter une limite commune et le bassin de valence doit complètement entourer celui de cœur.

TABLEAU 1.2 – Caractérisation des attracteurs de valence en fonction de leur ordre synaptique

Ordre synaptique	Nomenclature	Symbole
0	asynaptique	V
1	monosynaptique	V(X)
2	disynaptique	V(X,Y)
>2	polysynaptique	V(X,Y,...)

Le nombre de cœurs connectés à un attracteur de valence définit alors son *ordre synaptique*. Le tableau 1.2 résume la nomenclature associée à cette classi-

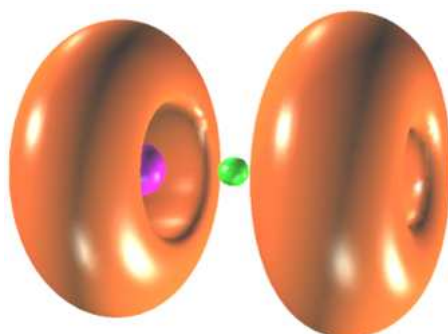
fication. Les bassins monosynaptiques se rencontrent notamment pour des paires d'électrons libres. Les bassins d'ordre supérieur correspondent au cas des liaisons chimiques. En particulier, les bassins de valence disynaptiques dont un des deux atomes est un hydrogène sont dits *hydrogénés*.

Dans la pratique, la visualisation des attracteurs est difficile et on les représente donc plus généralement par l'intermédiaire de leur *domaine de localisation*. Il s'agit d'isosurfaces de ELF, c'est-à-dire de zones de l'espace pour lesquelles  $f < \eta(r) < 1$ ,  $f$  étant une valeur fixée entre 0 et 1. Un code de couleur est alors associé à chaque type de domaine de localisation, donnant lieu à des représentations graphiques très explicites de la liaison chimique. Des exemples sont donnés au paragraphe suivant.

#### CLASSIFICATION DE LA LIAISON CHIMIQUE DANS L'APPROCHE ELF

A l'instar des classifications introduites par Bader dans la théorie AIM, l'étude des attracteurs ELF permet de caractériser la liaison chimique. La présence d'un bassin de valence disynaptique  $V(A,B)$  entre deux atomes A et B caractérise ainsi la mise en commun d'électrons entre ces deux atomes. On parle alors de *liaison à électrons partagés*, rencontrée dans le cas des liaisons covalentes, datives ou métalliques. Des bassins polysynaptiques peuvent parfois même apparaître pour les

FIGURE 1.5 – Domaines de localisation du dichlore obtenus pour  $ELF=0,84$ . La nature des bassins est définie par le code de couleur suivant : cœur en magenta, valence monosynaptique en orange et valence disynaptique en vert. Reproduit d'après [26] avec l'autorisation de l'auteur.

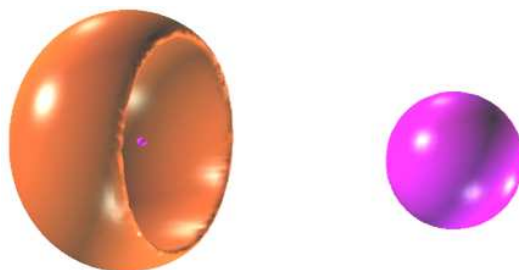


liaisons multicentriques. Un exemple est donné figure 1.5 dans le cas de la molécule de dichlore. Les bassins de cœur sont entourés par les doublets libres du chlore,

ici en orange (valence monosynaptique  $V(\text{Cl})$ ). Le cœur de l'atome de droite est d'ailleurs masqué par le domaine de localisation de ses doublets non liants. Enfin, la nature covalente de la liaison est signifiée par l'apparition d'un bassin de valence disynaptique  $V(\text{Cl},\text{Cl})$  entre les deux atomes (en vert). Notez néanmoins que ce bassin n'est observé que pour des fortes valeurs de ELF, et suggère donc que le degré de covalence est ici relativement faible.

A l'inverse, l'absence de ce bassin rend compte des interactions *sans partage d'électrons*, comme c'est le cas pour les liaisons hydrogène, ioniques ou les interactions de van der Waals. Les domaines de localisation du chlorure de sodium sont représentés sur la figure 1.6. On y distingue clairement l'atome de chlore, semblable à celui de la figure 1.5. Le sodium est lui uniquement constitué par un domaine de cœur (magenta). Aucun bassin de valence disynaptique n'est observé.

FIGURE 1.6 – Domaines de localisation du chlorure de sodium NaCl obtenus pour  $\text{ELF}=0,86$ . La nature des bassins est définie par le code de couleur suivant : cœur en magenta et valence monosynaptique en orange. Reproduit d'après [26] avec l'autorisation de l'auteur.



#### 1.2.4 Note sur l'indice de délocalisation électronique

L'indice de délocalisation électronique [7, 28] entre deux atomes A et B, noté  $\delta(A,B)$ , est couramment utilisé dans les analyses AIM et ELF. Il renseigne sur l'amplitude des fluctuations électroniques entre les atomes A et B, et donc sur le degré de 'covalence' de la liaison A-B. Pour mieux comprendre cet indice, il convient tout d'abord de préciser le concept de localisation électronique, et partant celui du trou de Fermi  $h^{\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ . Ce dernier définit dans quelle mesure la densité d'un électron de spin  $\sigma$  situé en  $\vec{r}_2$  est exclue du voisinage d'un électron de même spin situé en



$\vec{r}_1$ . Le trou de Fermi d'un électron n'est jamais ponctuel mais s'étale au contraire sur une certaine portion de l'espace autour de la position de référence  $\vec{r}_1$ , d'où le nom de 'trou' de Fermi. Dans cette zone, le principe de Pauli proscrit partiellement la présence d'un deuxième électron de même spin (position de référence  $\vec{r}_2$ ) selon la relation :

$$\lim_{\vec{r}_2 \rightarrow \vec{r}_1} h^{\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\rho(\vec{r}_1) \quad (1.21)$$

Ainsi, deux électrons de même spin ne peuvent pas se trouver simultanément à la position  $\vec{r}_1$ . Si cette interdiction radicale se maintient quand bien même  $\vec{r}_2$  s'éloigne de  $\vec{r}_1$ , alors le trou de Fermi est parfaitement localisé. Cette situation se rencontre pour des électrons appariés. Généralement, on observe une grande localisation pour les électrons de cœur tandis que les trous de Fermi des électrons de valence sont plus délocalisés et se superposent partiellement.

Le trou de Fermi, intégrée sur le volume élémentaire  $d\vec{r}_2$ , vaut -1, c'est-à-dire correspond à la densité de l'électron à enlever :

$$\int h^{\sigma\sigma}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -1 \quad (1.22)$$

L'intégration du trou de Fermi sur tout l'espace donne donc logiquement  $-N$  dans le cas d'un système à  $N$  électrons. L'indice de localisation atomique  $F(A, A)$  se définit comme l'opposé du trou de Fermi intégré sur le bassin de l'atome  $A$  (obtenu à la suite des analyses AIM ou ELF). Il donne le nombre d'électrons localisés sur ce bassin. L'égalité  $F(A, A) = N(A)$  est atteinte lorsque tous les électrons sont localisés sur  $A$ . Généralement, cette condition n'est pas remplie ( $F(A, A) < N(A)$ ) et une partie de la population atomique de  $A$  participe à d'autres bassins. D'où l'introduction de l'indice de délocalisation interatomique  $\delta(A, B)$  entre deux atomes  $A$  et  $B$  :

$$F(A, A) + \sum_B F(A, B) = N(A) \quad (1.23)$$

$$F(A, B) + F(B, A) = \delta(A, B) \quad (1.24)$$

La délocalisation électronique correspond donc à l'amplitude de l'échange des électrons d'un atome avec les électrons d'un autre atome. Il est généralement considéré qu'une liaison homoatomique parfaitement covalente correspond à un indice de délocalisation de 1 et que la liaison ionique est obtenue pour  $\delta(A, B) < 0, 2$ .

### 1.3 Méthode de calcul

L'ensemble des calculs présentés dans ce chapitre ont été effectués avec le code Gaussian 03 [29]. La suite de programmes ToPMoD [30] développée par Silvi et al. a permis de réaliser les analyses topologiques AIM et ELF à partir de la fonction d'onde générée avec Gaussian. Comme justifié à la partie précédente (chapitre 4), nous utilisons la théorie de la fonctionnelle de la densité associée à la fonctionnelle GGA BP86 [31]. Dans ce cadre, les métaux sont décrits à l'aide des pseudopotentiels à petits cœurs de Stuttgart [32]. Le même type de pseudopotentiel et sa base de valence associée sont également utilisés pour les halogénures (fluorures et iodures) tandis que les atomes de carbone et d'oxygène restants sont traités avec la base de gaussiennes 6-31G(d). Les complexes d'éléments f présentent généralement des configurations haut spin, soit des états quadruplet pour le néodyme et l'uranium ( $f^3$ ), heptuplet pour l'américium ( $f^6$ ) et octuplet pour le curium ( $f^7$ ). Afin d'assurer un remplissage correct des couches ouvertes, la grille d'intégration numérique a été affinée pour les optimisations. Les géométries optimisées ont par ailleurs été caractérisées comme des minima grâce au calcul de leurs spectres vibrationnels.

### 1.4 Résultats et discussion

#### 1.4.1 Systèmes étudiés

Le choix de systèmes modèles pour une étude à caractère méthodologique comme la nôtre résulte d'un compromis. Les systèmes doivent tout d'abord être suffisamment proches de complexes expérimentaux pour permettre des comparaisons et ainsi valider l'approche théorique. Parallèlement, la taille des systèmes doit rester raisonnable pour limiter le temps de calcul. Nous nous sommes ainsi intéressés à des systèmes de formule générale  $F_3MCO$  ( $M=Nd, U, Am, Cm$ )<sup>2</sup>. Pour l'uranium, nous pourrions comparer nos calculs aux données expérimentales et théoriques disponibles pour le complexe  $Cp'_3UCO$  ( $Cp'$ =cyclopentadienyl substitué) [33]-[39]. Les complexes du carbonyle ont par ailleurs été largement étudiés avec les métaux de transition, et les propriétés du ligand CO sont donc très bien connues [40]. Dans notre étude, les atomes de fluor remplacent avantageusement les groupements cyclopentadienyl car ils requièrent un temps de calcul plus faible tout en gardant de bonnes propriétés

---

<sup>2</sup>Les calculs relatifs au complexe  $F_3CmCO$  ont été effectués ultérieurement aux autres.

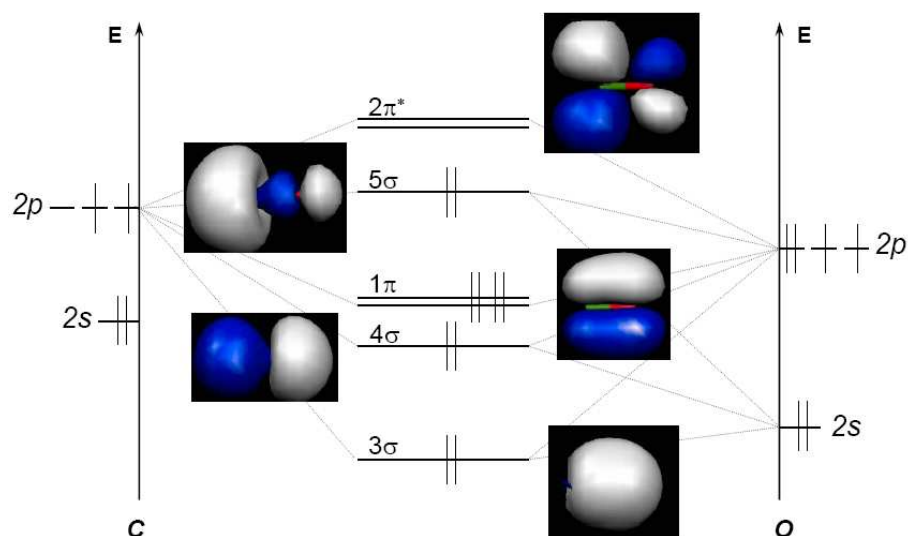
de ligand donneur. L'encombrement stérique est bien sur plus important pour les groupes cyclopentadienyl, mais cela affecte sans doute assez peu un petit ligand comme CO. En revanche, il est à prévoir que l'interaction métal-fluorure soit assez différente de l'interaction métal-cyclopentadienyl. Comme précisé en introduction à ce chapitre, l'uranium et le néodyme, éléments isoélectroniques ( $f^3$ ), sont utilisés comme référence car ils ont été étudiés à plusieurs reprises par chimie quantique et leur description théorique est à présent bien maîtrisée. En particulier, Bursten et Strittmatter ont déjà effectué des calculs  $X_\alpha$  sur le système  $\text{Cp}_3\text{UCO}$  [37, 38]. L'américium et le curium sont au contraire bien moins connus et sont donc au centre de ce travail. L'américium présente un rayon ionique voisin de celui du néodyme, ce qui facilite les comparaisons structurales. Enfin, le ligand carbonyle permet par son fort pouvoir  $\pi$ -accepteur d'étudier les phénomènes de rétrodonation métal-carbonyle. Son diagramme d'orbitales moléculaires est présenté sur la figure 1.7. Sa plus haute orbitale occupée (HOMO  $5\sigma$ ) a un caractère  $\sigma$  légèrement antiliant. La liaison CO est donc stabilisée par  $\sigma$ -donation. Ses premières orbitales vacantes ( $2\pi^*$ ), très proches en énergie de la HOMO, sont responsables des propriétés  $\pi$ -acceptrices du carbonyle. Elles sont antiliantes et expliquent donc la déstabilisation du ligand en cas de rétrodonation du métal. La plupart des études sur les métaux de transition ont conclu que l'amplitude de la rétrodonation était supérieure à celle de la donation [40].

#### 1.4.2 Quantification de la covalence : comparaison des systèmes $\text{F}_3\text{MCO}$

##### ANALYSE GÉOMÉTRIQUE

Le tableau 1.3 rassemble les distances calculées pour les systèmes  $\text{F}_3\text{NdCO}$ ,  $\text{F}_3\text{UCO}$ ,  $\text{F}_3\text{AmCO}$  et  $\text{F}_3\text{CmCO}$ . Afin de mieux mettre en évidence les effets de covalence, les résultats du ligand isolé y figurent également. Comme attendu, la distance U-CO (2,43 Å) est beaucoup plus courte que pour le néodyme (2,88 Å) du fait de la forte rétrodonation entre les orbitales  $5f(\text{U})$  et les  $2\pi^*$  vacantes du carbonyle. Notons en particulier le très bon accord entre nos calculs (2,43 Å) et la gamme de distances (2,38 à 2,48 Å) obtenue expérimentalement pour les systèmes de type  $\text{Cp}'_3\text{UCO}$  [33, 34]. Ces tendances sont d'ailleurs confirmées par les variations de  $\nu_{\text{CO}}$ , fréquence d'élongation de la liaison CO, donnée en dernière colonne du tableau 1.3. Alors que le  $\nu_{\text{CO}}$  du ligand libre est calculé à  $2115 \text{ cm}^{-1}$ , sa valeur croît à 2170

FIGURE 1.7 – Diagramme orbitalaire du carbonyle.



$\text{cm}^{-1}$  lorsqu'il se complexe au néodyme. Le diagramme orbitalaire du carbonyle (figure 1.7) indique en effet que la donation, en dépeuplant l'orbitale  $5\sigma$  légèrement antiliante, stabilise la liaison CO. En accord avec la loi de Hooke, l'augmentation calculée de  $\nu_{\text{CO}}$  dans  $\text{F}_3\text{NdCO}$  suggère donc un léger effet de donation entre CO et Nd. À l'inverse, la fréquence du carbonyle diminue sensiblement dans le complexe de l'uranium, pour atteindre  $1964 \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur, tout à fait conforme aux données expérimentales, indique clairement un phénomène de rétrodonation sur les orbitales antiliantes  $2\pi^*$  du carbonyle, expliquant ainsi la déstabilisation de la liaison CO. Le cas de l'américium est en revanche plus ambigu : bien que son rayon ionique soit voisin de celui du néodyme ( $r_{\text{Am}^{3+}}=0,975 \text{ \AA}$  ;  $r_{\text{Nd}^{3+}}=0,983 \text{ \AA}$ , ref.[41]), la distance Am-CO est calculée  $0,22 \text{ \AA}$  plus courte que dans  $\text{F}_3\text{NdCO}$ , suggérant des effets de covalence légèrement plus importants avec l'américium. Néanmoins, la fréquence d'élongation correspondante ( $2125 \text{ cm}^{-1}$ ) se maintient à une valeur très proche de celle du ligand libre, ce qui laisse donc assez perplexe vis-à-vis des possibles effets de covalence au sein de  $\text{F}_3\text{AmCO}$ . Les paramètres structuraux relatifs aux dérivés iodés  $\text{I}_3\text{AmCO}$  et  $\text{I}_3\text{UCO}$  sont également présentés au tableau 1.3. Comme nous le verrons au paragraphe 1.4.3, nous constatons sur le système de l'uranium que la rétrodonation diminue lorsque les fluorures sont remplacés par les iodures :

TABLEAU 1.3 – Paramètres structuraux des complexes  $F_3MCO$  ( $M = Nd, U, Am, Cm$ ),  $I_3UCO$  et  $I_3AmCO$  (voir les références [33, 34, 35] pour les données expérimentales sur le complexe d’uranium, et références [36] pour le CO libre.)

Complexe, symétrie	M-C, Å	C-O, Å	$\nu_{CO}$ , $cm^{-1}$
Expérience ( $Cp'_3UCO$ )	2,383 ; 2,485	1,13 ; 1,142	1922 ; 1900 ; 1976
CO (exp.)	-	1,128	2145
CO (calc.)	-	1,15	2115
$F_3NdCO$ , $C_{3v}$	2,88	1,14	2170
$F_3AmCO$ , $C_1$	2,66	1,15	2125
$F_3CmCO$ , $C_1$	2,77	1,14	2174
$F_3UCO$ , $C_{3v}$	2,43	1,17	1964
$I_3AmCO$ , $C_{3v}$	2,54	1,15	2104
$I_3UCO$ , $C_1$	2,40	1,16	2007

la fréquence d’élongation  $\nu_{CO}$  augmente ainsi à  $2007\text{ cm}^{-1}$ , contre  $1964\text{ cm}^{-1}$  pour  $F_3UCO$ . La tendance opposée est toutefois observée pour les complexes de l’américium, renforçant de ce fait l’ambiguïté quant à la description de la liaison Am-CO. Enfin, les données structurales pour le curium ne laissent entrevoir aucune différence par rapport au néodyme, avec notamment la fréquence d’élongation du carbonyle qui est identique pour les deux métaux :  $2170\text{ cm}^{-1}$  pour  $F_3NdCO$ ,  $2174\text{ cm}^{-1}$  pour  $F_3CmCO$ . La différence de distance observée est probablement liée au plus petit rayon ionique de  $Cm^{3+}$  ( $r_{Cm^{3+}} = 0,96\text{ Å}$  ;  $r_{Nd^{3+}} = 0,983\text{ Å}$ , ref.[41]).

#### ANALYSE DES POPULATIONS

L’analyse des densités électroniques (charges atomiques et populations de spin) fournit globalement les mêmes résultats. Le tableau 1.4 rassemble les valeurs obtenues à partir des analyses NPA (Natural Population Analysis), AIM (Atoms in Molecules) et ELF (Electron Localization Function). Ces trois méthodologies donnent des résultats comparables et cohérents et ont donc été retenues ici. Une discussion sur la pertinence des différentes analyses de la liaison chimique est toutefois proposée au paragraphe 1.4.3.

TABLEAU 1.4 – Analyses des populations NPA, AIM et ELF : charge du métal ( $q_M$ ), charge du ligand ( $q_{CO}$ ) et population de spin du métal ( $n_M = n_\alpha - n_\beta$ ) en |e-|. Les populations ELF des complexes  $F_3CmCO$ ,  $I_3AmCO$  et  $I_3UCO$  n'ont pas pu être obtenues à cause d'une mauvaise séparation des bassins (bassins de valence communs  $V(M,X)$ ).

	NPA			AIM			ELF		
	$q_M$	$q_{CO}$	$n_M$	$q_M$	$q_{CO}$	$n_M$	$q_M$	$q_{CO}$	$n_M$
$F_3NdCO$	2,32	0,02	3,00	2,07	0,05	3,02	2,29	0,01	3,00
$F_3AmCO$	2,30	-0,02	5,94	2,09	0,00	5,90	2,27	-0,06	5,88
$F_3CmCO$	2,35	0,02	6,85	2,08	0,06	6,85			
$F_3UCO$	2,47	-0,34	2,56	2,40	-0,33	2,48	2,55	-0,48	2,44
$I_3AmCO$	1,73	-0,06	6,38	1,40	-0,07	6,32		-0,10	
$I_3UCO$	1,75	-0,16	2,92	1,59	-0,20	2,82		-0,30	

La rétrodonation au sein des complexes de l'uranium est là encore évidente : charge élevée du métal (2,40 |e-|, AIM), négative sur le ligand CO (-0,33 |e-|, AIM), signe d'un transfert électronique du cation vers le carbonyle. A titre de comparaison, la charge du métal dans le sous-système  $UF_3$  avoisine les 2,15 |e-| (NPA et AIM). La rétrodonation se remarque aussi au travers de la population de spin de l'uranium qui est nettement inférieure à 3. Le cas du néodyme est également en accord avec nos précédentes conclusions. Aucun phénomène de covalence n'est sensible. Nous rencontrons à nouveau des difficultés pour décrire les complexes de l'américium et du curium. Quelle que soit l'analyse considérée, la charge du métal dans  $F_3AmCO$  et  $F_3CmCO$  est en effet sensiblement la même que pour  $F_3NdCO$ . Là encore, alors qu'il est attendu des effets de rétrodonation moindre dans le complexe iodé  $I_3AmCO$ , la charge du carbonyle y devient négative. La population de spin y est au contraire nettement supérieure à 6, preuve que, comme pour l'analyse géométrique, les analyses de population ne parviennent pas à décrire de manière cohérente les complexes de l'américium.

#### ANALYSE ORBITALAIRE

Afin de mieux comprendre les différences observées entre les cations métalliques, la

FIGURE 1.8 – Niveau énergétique des 7 orbitales  $(n-2)f_\alpha$  dans les sous-systèmes  $F_3M$  ( $M=\text{Nd, Am, Cm, U}$ ) par rapport aux  $\pi^*(CO)$ . Les orbitales occupées sont représentées en rouge.

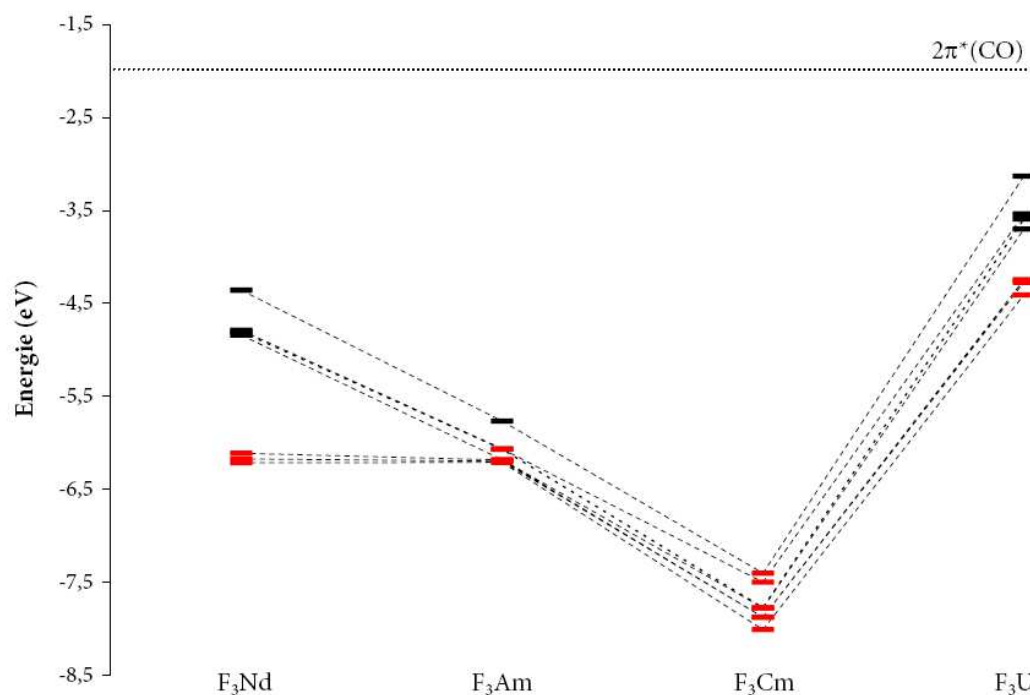
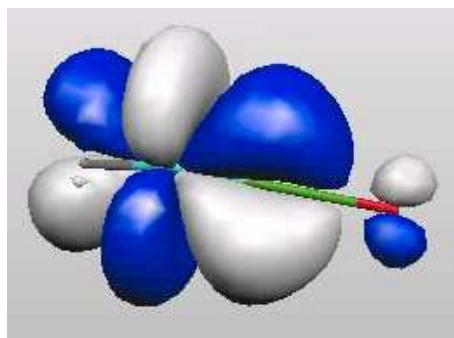


figure 1.8 compare les 7 niveaux  $(n-2)f_\alpha$  des sous-systèmes  $F_3M$  à celui des  $\pi^*$  du carbonyle dans la géométrie du complexe. La rétrodonation met en effet en jeu un transfert électronique entre ces deux types d'orbitales, et leur proximité énergétique peut donc renseigner sur l'amplitude de ce transfert. Logiquement, les orbitales 4f du néodyme sont extrêmement contractées, tandis que les 5f de l'uranium présentent un gap plus petit (2,5 eV) avec les  $\pi^*(CO)$ , favorable aux interactions. La rétrodonation se traduit alors par l'apparition d'une interaction de symétrie  $\pi$  entre l'uranium et le carbone, comme illustré sur la figure 1.9. On y voit la fusion entre la  $\pi^*(CO)$  localisée sur le carbone (la partie sur l'oxygène est d'ailleurs visible) et deux des 6 lobes d'une orbitale 5f de l'uranium. Le cas de l'américium est une fois de plus assez ambigu. Ses orbitales 5f se situent à des niveaux énergétiques comparables à ceux du néodyme, expliquant pourquoi il est si difficile de le distinguer des lanthanides. Enfin, les orbitales 5f du curium sont logiquement les plus profondes en énergie, en

accord avec l'absence d'interaction covalente significative.

FIGURE 1.9 – Orbitale HOMO-2 (Highest Occupied Molecular Orbital),  $F_3UCO$ . L'uranium est en cyan, les fluorés en gris, le carbone en vert et l'oxygène en rouge. Visualisation Molekel (ref.[42]).



#### ANALYSES TOPOLOGIQUES

Pour pallier les lacunes de l'approche orbitale, et obtenir une description plus fine de la liaison métal-ligand, nous avons appliqué les analyses AIM et ELF dont les principaux concepts ont été définis au paragraphe 1.2. Malgré les effets de covalence suggérés précédemment, la liaison métal-ligand, quel que soit le métal, reste majoritairement ionique, ce que confirment ici les deux analyses. Comme mentionné au tableau 1.5, la densité électronique au point critique de la liaison M-C ( $r_c$ ) présente ainsi des valeurs relativement faibles, et s'accompagne d'un appauvrissement local de la densité avec  $L(r=r_c)=-\Delta\rho_{r_c} < 0$ . L'absence de bassin de liaison  $V(M,C)$  dans le schéma de partition ELF soutient cette conclusion. Bien que majoritairement ionique, la liaison présente malgré tout une faible part de covalence (donation et rétrodonation) qu'il est possible de quantifier. Dans ce but, nous avons fait le pont entre l'approche orbitale du modèle de Dewar, Chatt et Duncanson [43] et l'analyse topologique : la contribution  $\pi$  des orbitales f du métal sur les bassins du carbone et de l'oxygène a tout d'abord été isolée, permettant ainsi de quantifier la rétrodonation  $M \rightarrow CO$  (tableau 1.6). La contribution  $\sigma$  liée à la donation ( $CO \rightarrow M$ ) se déduit alors de la différence entre la population totale du bassin du carbonyle et l'amplitude de la rétrodonation. En effet, il n'est pas possible de calculer directement la donation à partir des contributions  $\sigma$  sur les bassins AIM et ELF car les orbitales



TABLEAU 1.5 – Densité et laplacien de la densité au point critique de la liaison M-C (a.u.).

	$\rho(r_c)$	$\Delta\rho(r_c)$
$F_3NdCO$	0,02	0,06
$F_3AmCO$	0,04	0,13
$F_3CmCO$	0,03	0,08
$F_3UCO$	0,07	0,25
$I_3AmCO$	0,05	0,16
$I_3UCO$	0,06	0,23

TABLEAU 1.6 – Donation  $CO \rightarrow M$  et rétrodonation  $M \rightarrow CO$ , |e-|.

Complexe	$CO \rightarrow M$ (AIM)	$M \rightarrow CO$ (AIM)	$CO \rightarrow M$ (ELF)	$M \rightarrow CO$ (ELF)
$F_3NdCO$	0,06	0,01	0,02	0,01
$F_3AmCO$	0,10	0,10	0,03	0,09
$F_3CmCO$	0,11	0,02	-	-
$F_3UCO$	0,17	0,50	0,04	0,52
$I_3AmCO$	0,00	0,07	-	-
$I_3UCO$	0,08	0,28	-	-

mises en jeu sont délocalisées sur tout le complexe.

Une légère donation (0,06 |e-|, AIM) est visible pour  $F_3NdCO$ . Dans le cas de l'uranium, cette donation se renforce et se double d'un important effet de rétrodonation, atteignant 0,52 |e-| (ELF) pour  $F_3UCO$ . Mais il faut surtout noter que ces effets de covalence sont également sensibles pour l'américium, avec une amplitude égale (0,10 |e-|) pour la donation et la rétrodonation dans  $F_3AmCO$ . Pour la première fois, nous parvenons ainsi à distinguer nettement et sans ambiguïté le comportement de l'américium de celui du néodyme. Des effets de covalence apparaissent également avec le curium, mais dans une moindre mesure, et uniquement de la donation  $CO \rightarrow Cm$ . D'un point de vue topologique, il ne faut toutefois pas confondre transfert de charge et covalence. Seule une fraction des électrons transférés est en effet partagée entre les deux atomes, et contribue donc réellement à la covalence, tandis que la partie

TABLEAU 1.7 – Indices de délocalisation  $\delta(M,C)$  entre le métal et le carbone.

Complexe	$\delta(M,C)$ , AIM	$\delta(M,C)$ , ELF
$F_3NdCO$	0,20	0,14
$F_3AmCO$	0,40	0,32
$F_3CmCO$	0,26	-
$F_3UCO$	0,94	0,96
$I_3AmCO$	0,44	-
$I_3UCO$	0,80	-

restante est localisée sur l'un ou l'autre des atomes. Dans cette perspective où la covalence est véritablement considérée comme une *mise en commun d'électrons*, il est intéressant d'analyser l'évolution de l'indice de délocalisation  $\delta(M,C)$  entre le métal et le carbone. Comme défini au paragraphe 1.2, cet indice donne une mesure quantitative du partage des paires électroniques. Les valeurs de  $\delta(M,C)$  pour les différents systèmes figurent au tableau 1.7. Nous y retrouvons des évolutions comparables à celles du tableau 1.6 : la faible donation au sein de la liaison Nd-CO se traduit logiquement par une faible valeur de l'indice  $\delta(Nd,C)$ , respectivement 0,20 et 0,14 avec AIM et ELF. Ces valeurs sont proches de celles obtenues pour une liaison purement ionique. Dans  $F_3UCO$  où la rétrodonation est prédominante,  $\delta(U,C)$  augmente fortement pour atteindre 0,94/0,96 (AIM/ELF). De faibles effets de covalence sont là encore observés pour les complexes de l'américium et du curium. En particulier, les valeurs de  $\delta(Am,C)$  sont au moins deux fois plus importantes qu'avec le néodyme. La partition ELF permet d'aller encore plus loin dans cette analyse en détaillant l'évolution de la distribution électronique (population N) entre les différents bassins de valence, telle que mentionnée au tableau 1.8. Les populations au sein du ligand libre figurent en première ligne afin de faciliter les comparaisons. Il est intéressant de voir que la donation (comme par exemple dans  $F_3NdCO$ ) tend à peupler le bassin de liaison V(C,O), en accord avec la stabilisation globale du ligand. Au contraire, la rétrodonation ( $F_3UCO$ ) voit l'augmentation des populations des valences monosynaptiques V(C) et V(O) aux dépens du bassin de liaison V(C,O). Comme cela a déjà été observé au travers des fréquences d'élongation (tableau 1.3), la rétrodonation déstabilise en effet le ligand. Le cas de l'américium ( $F_3AmCO$ ) est logiquement plus

TABLEAU 1.8 – Populations ( $N[V(X)]$ , |e-|) des bassins de valence ELF du ligand carbonyle.

	$N[V(C)]$	$N[V(O)]$	$N[V(C,O)]$
<i>CO</i>	2,63	4,08	3,09
<i>F<sub>3</sub>NdCO</i>	2,63	3,99	3,20
<i>F<sub>3</sub>AmCO</i>	2,70	4,03	3,13
<i>F<sub>3</sub>UCO</i>	3,12	4,36	2,81

délicat à analyser car donation et rétrodonation s'y superposent avec des amplitudes comparables. Les populations de bassins de valence du carbonyle s'éloignent donc peu de leurs valeurs dans le ligand libre.

### 1.4.3 Etudes complémentaires

#### ETUDE DE L'INFLUENCE DU CONTRE-ION

Il a été observé à plusieurs reprises que, outre le ligand, les contre-ions et molécules présents en première sphère de coordination pouvaient avoir un effet appréciable sur la covalence au sein de la liaison métal-ligand [1, 44, 45]. Nous avons donc étudié cet aspect au travers de la série  $X_3UCO$ ,  $X=F, Cl, Br, I$ . Les analyses précédentes (géométries, populations, orbitales, topologies) ont été appliquées à l'identique. Par souci de concision, nous ne détaillerons pas ici tous ces résultats, et nous contenterons d'en résumer les principales observations :

- Du point de vue géométrique, l'influence des halogénures semble être essentiellement stérique. De  $F^-$  à  $I^-$ , le rayon ionique augmente, et partant l'encombrement. Il est donc logique d'observer un accroissement de la distance U-X le long de la série des halogénures : 2,08 Å dans  $F_3UCO$ , 2,55 Å dans  $Cl_3UCO$ , 2,70 Å dans  $Br_3UCO$  et 2,93 Å dans  $I_3UCO$ . L'angle de pyramidalisation ( $C - \widehat{M} - X$ ) tend également à augmenter. Les conséquences du point de vue orbitalaire semblent a priori plus limitées car les distances M-C et C-O n'évoluent pas d'un halogénure à l'autre. Seule la fréquence d'élongation du carbonyle permet de déceler une légère diminution de la rétrodonation avec la taille de l'halogénure.

- La diminution des effets de rétrodonation est en fait beaucoup plus marquée au travers de l'analyse des populations. La charge de l'uranium décroît ainsi sensiblement du fluor à l'iode, parallèlement à l'augmentation de la charge du carbonyle. La charge de l'halogénure (AIM) passe elle de -0,68 |e-| pour les fluorures, à -0,52 |e-| pour les chlorures, -0,48 |e-| pour les bromures et enfin -0,46 |e-| pour les iodures. Cette évolution suit parfaitement celle de l'électronégativité des halogènes ( $\chi(F) > \chi(Cl) > \chi(Br) > \chi(I)$ ).
- Les analyses topologiques confirment ces tendances, la rétrodonation passant de 25% pour  $F_3UCO$  à 14% pour  $I_3UCO$ .

L'évolution de la covalence d'un halogénure à l'autre résulte en fait d'un équilibre entre deux effets opposés. D'une part, le pouvoir  $\pi$ -donneur des halogénures augmente du fluor à l'iode. Le métal, plus riche en électrons, est alors d'autant plus apte à rétrocéder des électrons au ligand. Dans cette logique, on s'attendrait donc à ce que la rétrodonation soit favorisée avec les iodures. Cependant, comme en témoigne l'augmentation de la distance U-X au fur et à mesure que l'on descend dans la classification, l'encombrement de l'halogénure augmente, l'obligeant à se positionner à une distance de plus en plus grande du métal. Bien qu'ayant un caractère moins donneur que l'iode, le fluor se trouve ainsi plus proche du métal et la donation est donc facilitée. Il n'est a priori pas possible de savoir lequel de ces deux effets est prédominant. Les calculs nous montrent que l'effet stérique l'emporte, favorisant la rétrodonation avec les fluorures.

#### ETUDE COMPARATIVE DES MÉTHODES D'ANALYSE DE CHARGE

L'analyse de la liaison chimique dans les complexes d'éléments f est souvent limitée au modèle de Mulliken, alors qu'il est bien connu que cette approche donne des résultats peu fiables, fortement dépendants de la base [10, 12]. Nous avons donc confronté cinq méthodes d'analyse différentes : Mulliken [9], APT (Atomic Polar Tensor) [16], NPA (Natural Population Analysis) [11], AIM (Atoms In Molecules) [3], et ELF (Electron Localization Function) [4]. Les analyses topologiques (AIM et ELF) présentent notamment l'avantage d'être indépendantes de la méthode de calcul. Le tableau 1.9 donne la charge du métal  $q_M$  dans les complexes  $F_3MCO$ , M=Nd, Am, Cm, U. A l'exception de l'analyse APT, toutes les méthodes donnent des tendances cohérentes, à savoir une augmentation de la charge du métal du néo-

TABLEAU 1.9 – Comparaison de la charge du métal ( $|e^-|$ ) dans les complexes  $F_3MCO$ ,  $M=Nd, Am, U$ .

	Mulliken	APT	NPA	AIM	ELF
$F_3NdCO$	1,06	2,32	2,32	2,07	2,29
$F_3AmCO$	1,14	2,26	2,30	2,09	2,27
$F_3CmCO$	1,17	2,33	2,35	2,08	-
$F_3UCO$	1,19	2,21	2,47	2,40	2,55

dyme à l'uranium. Malgré tout, leur précision est loin d'être comparable. Il est en effet bien connu que le modèle de Mulliken surestime les effets de covalence du fait d'une partition arbitraire de la densité électronique, phénomène illustré ici par des valeurs de  $q_M$  bien inférieures à celles obtenues avec les autres analyses. Ces dernières (NPA, AIM et ELF) présentent des comportements similaires, avec des écarts relativement faibles sur la charge métallique. Notamment, on remarquera qu'AIM et ELF fournissent des résultats cohérents malgré des fonctions potentiel différentes.

L'échec des charges APT à décrire correctement la liaison métal-ligand est difficile à comprendre. Ciolowski [16] puis Geerlings [10] ont mené des études comparatives sur les éléments des deux premières périodes de la classification périodique. Aucune modification significative des charges APT n'a été observée en fonction de la base utilisée. Il semble en revanche que les charges APT soient très sensibles à la corrélation électronique. Ciolowski a notamment constaté une nette diminution de l'amplitude des charges lors de l'inclusion de la corrélation électronique dans les calculs. Cet effet est particulièrement prononcé dans le cas des molécules à liaisons multiples, comme c'est le cas pour le ligand carbonyle. La corrélation électronique est normalement assez bien prise en compte dans les calculs de DFT, mais nous avons malgré tout fait quelques tests avec la méthode MP2. Aucune amélioration n'a cependant été observée, et nous n'avons donc pas réussi à identifier l'origine du problème des charges APT avec nos systèmes.

#### ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TAILLE DU PSEUDOPOTENTIEL

Nous avons vu à la partie précédente (chapitre 4) que la taille des pseudopotentiels pouvait grandement influencer les résultats d'un calcul, et en particulier la

géométrie. Nous avons ici comparé l'évolution des distances métal-ligand avec des pseudopotentiels de Stuttgart petit cœur (28 électrons de cœur pour les lanthanides, 60 électrons de cœur pour les actinides) et grand cœurs (49 électrons de cœur pour les lanthanides, 78 électrons de cœur pour les actinides). Tandis que le complexe du néodyme ne semble pas affecté, la distance uranium-carbonyle dans  $F_3UCO$  s'allonge de 0,34 Å lorsque l'on passe du petit au grand cœur. La fréquence d'élongation du carbonyle augmente également de 1964  $cm^{-1}$  à 2101  $cm^{-1}$  et la charge métallique diminue sensiblement. Tout se passe en fait comme si la rétrodonation n'était pas correctement décrite par le pseudopotentiel à grand cœur. Ceci expliquerait notamment l'absence de modification des paramètres relatifs à  $F_3NdCO$  pour lequel aucun phénomène de rétrodonation n'intervient. Pour mieux comprendre l'origine de cet effet, nous avons comparé les niveaux des orbitales occupées à caractère dominant f dans le système  $UF_3$  pour un calcul avec des pseudopotentiels petit (60 électrons) et grand cœurs (78 électrons). L'énergie des trois orbitales f occupées diminue de 1,6 eV avec le pseudopotentiel grand cœur. Dans le pseudopotentiel à 78 électrons de cœur, les orbitales 5s, 5p et 5d sont incluses dans l'espace cœur. Dans notre cas, ceci entraîne logiquement un abaissement des niveaux f qui ne ressentent alors plus la corrélation électronique correspondante. Les orbitales f de l'uranium interagissent alors moins bien avec les  $\pi^*(CO)$ , entraînant une sévère diminution de la rétrodonation.

## 1.5 Conclusion

Nos résultats montrent globalement que les approches orbitales et topologiques fournissent une vision cohérente de la liaison métal-ligand dans les complexes d'éléments f trivalents. Seuls les cas de l'américium et du curium sont plus problématiques et requièrent des méthodes d'analyse plus fines. Les théories AIM et ELF permettent alors de distinguer clairement le comportement de ces actinides lourds de celui des lanthanides (Nd dans notre cas). Elles témoignent ainsi de la présence d'une faible donation dans le cas du curium, ainsi que de rétrodonation au sein de la liaison Am-CO. Le carbonyle est toutefois connu pour être un ligand à fort caractère  $\pi$ -accepteur. Autant dire que dans le cas réel des extractants azotés multidentates, des tels effets de rétrodonation ne sont pas évidents, ce qui pose bien entendu la question de l'origine de leur sélectivité pour des actinides lourds. Le chapitre suivant est donc consacré à l'étude d'un ligand véritablement utilisé dans

la séparation actinide/lanthanide.

Cette étude a fait l'objet pour partie d'une communication dans le *Journal of the American Chemical Society* : L. Petit, L. Joubert, P. Maldivi, C. Adamo, *J. Am Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2190.

# Bibliographie

*Partie III - Chapitre 1*

- [1] D. Guillaumont, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6893.
- [2] M. Miguiditchian, D. Guillaneux, D. Guillaumont, P. Moisy, C. Madic, M.P. Jensen, K.L. Nash, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1404.
- [3] R.F.W. Bader, *Atoms In Molecules : A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford UK, 1990.
- [4] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.
- [5] B. Silvi, A. Savin, *Nature* **1994**, *371*, 683.
- [6] J. Pilme, B. Silvi, M. E. Alikhani, *J. Phys. Chem. A* **107**, 4506 (2003).
- [7] F. Cortés-Guzman, R.F.W. Bader, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 633.
- [8] L. Joubert, B. Silvi, G. Picard, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 109.
- [9] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.
- [10] F. De Proft, J.M.L. Martin, P. Geerlings, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *250*, 293.
- [11] A.E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735 - J.P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211 - A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [12] A.E. Clark, J.L. Sonnenberg, P. Jeffrey, R.L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 2563.
- [13] F. Maseras, K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *195*, 500.
- [14] L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, *Faraday Discuss.* **2003**, *124*, 25.
- [15] S. Tobisch, T. Nowak, H. Bögel, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *619*, 24.
- [16] J. Cioslowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8333.
- [17] W.B. Person, J.H. Newton, *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 1040.



- [18] J.F. Biarge, J. Herranz, J. Morcillo, *J. An. R. Soc. Esp. Fis. Quim. Ser. A* **1961**, 57, 81.
- [19] W.T. King, G.B. Mast, P.P. Blanchette, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 4440.
- [20] I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* **1983**, 23, 341.
- [21] T. Berlin, *J. Chem. Phys.* **1951**, 19, 208.
- [22] R.H. Abraham, J.E. Marsden, *Foundations of Mechanics*, Perseus, 2<sup>e</sup> ed., 1994 - R.H. Abraham, C.D. Shaw, *Dynamics : the Geometry of Behavior*, Addison Wesley Longman Publishing Co, 1992.
- [23] B. Silvi, *Description topologique de la liaison chimique*, cours de DEA, 2004 (disponible sur internet : [www.lct.jussieu.fr/pagesperso/silvi](http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/silvi)).
- [24] R.F.W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 893.
- [25] P.L.A. Popelier, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 197, 169.
- [26] L. Joubert, *Apport de la Chimie Quantique à la caractérisation fine de structures iono-covalentes appartenant à des systèmes complexes d'intérêt industriel (aluminium et lanthanides)*, Thèse de Doctorat, 1998.
- [27] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O.K. Andersen, H. Preuss, H.G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 187.
- [28] X. Fradera, M.A. Austen, R.F.W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 304.
- [29] Gaussian 03, Revision C.02, M.J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [30] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, *Topmod package*, Université Pierre et Marie Curie, 1997.
- [31] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098 - J.P. Perdew *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- [32] X. Cao, M. Dolg, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2002**, 581, 139 - X. Cao, M. Dolg *J. Mol. Struct.* **2004**, 673, 203 - M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss *Theor. Chim. Acta* **1989**, 5, 173.
- [33] W.J. Evans, S.A. Kozimor, G.W. Nyce, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13831.
- [34] J. Parry, E. Carmona, S. Coles, M. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2649.
- [35] J.G. Brennan, R.A. Andersen, J.L. Robbins, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 335.
- [36] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5<sup>e</sup> ed., John Wiley and Sons, New-York, 1988.
- [37] B.E. Bursten, R.J. Strittmatter, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6606.
- [38] B.E. Bursten, L.F. Rhodes, R.J. Strittmatter, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2758.
- [39] B.E. Bursten, R.J. Strittmatter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1069.

- [40] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717.
- [41] R.D. Shannon, *Acta Cryst. A* **1976**, *32*, 751.
- [42] Molekel version 4.3, Swiss National Supercomputing Centre.
- [43] M.J.S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C71 - J.Chatt, L.A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.
- [44] V. Vetere, P. Maldivi, C. Adamo, *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, *91*, 321.
- [45] D. Guillaumont, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2006**, *771*, 105.

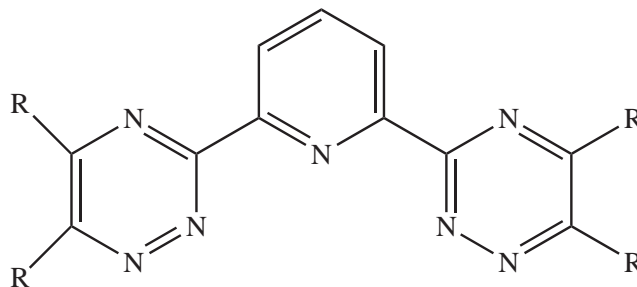
## Chapitre 2

# Etude théorique de la sélectivité de la BTP pour les actinides lourds

Au chapitre précédent, nous avons souligné combien l'étude des actinides lourds mis en jeu dans les effluents nucléaires (américium et curium) représentent encore un véritable challenge pour les chimistes théoriciens. Seules des méthodes avancées d'analyse de la liaison chimique, comme les approches topologiques par exemple, donnent accès aux phénomènes de covalence au sein de la liaison métal-ligand dans les complexes d'actinides mineurs. Bien que tout à fait satisfaisants, nos précédents résultats se sont restreints à des systèmes modèles de petite taille, dont la composition chimique est assez lointaine de celle effectivement rencontrée dans les procédés d'extraction. En outre, nous avons obtenu des effets de covalence assez faibles pour les actinides lourds Am et Cm, alors que le ligand carbonyle est connu pour avoir un caractère  $\pi$ -accepteur assez fort. Qui plus est, les complexes testés pour le procédé d'extraction SANEX sont généralement chargés et l'absence de contre-ions donneurs d'électrons en première sphère de coordination du métal défavorise la rétrodonation dans la liaison métal-ligand. Il nous a donc semblé naturel dans un deuxième temps de nous pencher sur le cas de complexes plus proches des systèmes réellement impliqués dans la séparation sélective actinides/lanthanides.

En première partie (chapitre 3), nous avons présenté en détail les propriétés exceptionnelles de la RBTP (figure 2.1), identifiée comme le ligand le plus sélectif à ce jour [1], avec un facteur de séparation américium/europium de l'ordre de 150 contre 10 ou 20 pour la plupart des extractants testés. L'origine de sa sélectivité

FIGURE 2.1 – Schéma de la RBTP (2,6-di(1,2,4-triazin-3-yl)pyridine). Le substituant R représente un groupement alkyl.



est toutefois encore mal connue. Berthet et al. [2] ont mis en évidence la présence de rétrodonation avec l'uranium(III) par des différences de distances métal-ligand significatives par rapport aux complexes isostructuraux de lanthane et de cérium. En revanche, les études EXAFS [3] ne révèlent aucune différence structurale entre les complexes  $[Cm(iPrBTP)_3]^{3+}$  et  $[Eu(iPrBTP)_3]^{3+}$ , c'est-à-dire pour les métaux réellement mis en jeu dans le procédé SANEX. Du point de vue théorique, aucun phénomène de covalence significatif n'a pu être non plus identifié avec les actinides mineurs [3, 4, 5] sur des systèmes modèles de la HBTP. L'idée directrice de ce chapitre va donc être de savoir si des différences de covalence peuvent exister entre les complexes de lanthanides de la HBTP et le complexe de curium, sans pour autant avoir des conséquences structurales.

Pour répondre à cette question, nous étudions en détail dans ce chapitre la liaison métal-ligand dans les complexes de la BTP, en appliquant les analyses de population (NPA et AIM) utilisées au chapitre précédent. Nous avons pour cela considéré la stoechiométrie expérimentale 1 :3  $[M(HBTP)_3]^{3+}$  avec  $M = La, U, Gd, Cm$ . Les groupes alkyl substituants y sont remplacés par des atomes d'hydrogène ( $R=H$  sur la figure 2.1) afin de limiter le temps de calcul. Plusieurs études expérimentales ont toutefois suggéré que leur influence sur la nature de la liaison métal-ligand était sans doute limitée [2, 3]. A rayon ionique égal, lanthane et uranium présentent des effets de covalence bien différents. Déjà caractérisés expérimentalement [2], ils peuvent donc être considérés comme une référence pour la validation de nos calculs et la comparaison avec les autres métaux. Le curium, actinide lourd mis en jeu dans les effluents nucléaires, est encore très mal connu aussi bien expérimentalement que théoriquement. Pour bien faire, nous voulions comparer son comportement à celui

de l'euporium, lanthanide utilisé dans les tests d'extraction et pour lequel des données EXAFS sont disponibles [3]. Nous n'avons cependant pas réussi à obtenir la convergence électronique pour ce métal. Son voisin, le gadolinium  $Gd^{III}$ , possède la même couche de valence  $f^7$  que le curium et a donc été choisi pour le remplacer.

## 2.1 Aspects théoriques

### 2.1.1 Méthode de calcul

Nous avons utilisé le code ADF (Amsterdam Density Functional - version 2004) [6] pour l'ensemble des calculs à l'exception des analyses NPA (Natural Population Analysis, [7]) et AIM (Atoms In Molecules [8]). La suite de programmes ToPMoD [9] développée par Silvi et al. a permis de réaliser l'analyse AIM à partir de la fonction d'onde générée avec Gaussian [10]. L'approche NPA n'est pas encore implémentée dans le code ADF pour les systèmes à couches ouvertes et les calculs correspondants ont également été effectués avec le code Gaussian 03 [10]. Comme souligné par A.E Clark et al. [11], l'analyse NPA telle qu'implémentée dans le code Gaussian place par défaut les orbitales vacantes 5d/6d des lanthanides/actinides dans l'espace de Rydberg, alors qu'elles peuvent être impliquées dans la liaison chimique métal-ligand. Nous avons donc modifié les sources du code Gaussian pour placer ces orbitales dans l'espace de valence, et les charges NPA présentées ici tiennent compte de cette modification.

Tous les calculs ont été réalisés avec la fonctionnelle BP86 [12]. Pour les calculs ADF, les effets relativistes sont traités dans le cadre de l'approximation ZORA. Les électrons de cœur sont gelés et décrits dans le formalisme de Dirac à quatre composantes, tandis que nous utilisons une base de fonctions de Slater triple zeta TZ2P (une fonction de polarisation pour les éléments f, deux pour les autres atomes) pour les électrons de valence. La coupure cœur/valence se fait alors au niveau des orbitales 1s pour les atomes d'azote et de carbone, et au niveau des orbitales 4d/5d pour les lanthanides/actinides. Les calculs réalisés avec le code Gaussian (point d'énergie dans la géométrie optimisée ADF puis analyse NPA ou AIM) suivent la même démarche qu'au chapitre précédent : base 6-31G(d) pour les atomes N, C, H et pseudopotentiel petit cœur (28 électrons de cœur pour les lanthanides, 60 pour les actinides) de Stuttgart [13] pour les cations métalliques. Soulignons qu'il est assez délicat d'obtenir un

remplissage correct des orbitales f avec le code Gaussian, et nous avons pris un soin particulier à vérifier le remplissage orbitalaire pour chaque analyse de population. Les complexes d'éléments f sont généralement des systèmes à champ faible si bien que la plus haute multiplicité de spin a été systématiquement choisie : quadruplet pour U(III) et octuplet pour Cm(III) et Gd(III). L'absence de molécules de solvant en première sphère de coordination justifie que les calculs aient été menés dans le vide. Notons néanmoins que la stoechiométrie 1 :3 confère au complexe un extérieur relativement hydrophobe si bien que l'influence du solvant sur sa structure est probablement assez faible. Malgré tout, nous avons réalisé quelques tests dans l'eau à l'aide du modèle de continuum COSMO (COnductor-like Screening MOdel, ref.[14]) afin d'évaluer l'influence des effets électrostatiques liés à la forte charge des complexes  $[M(BTP)_3]^{3+}$ , M=La, U. Les rayons atomiques nécessaires à la construction de la cavité contenant le système ont été choisis en accord avec Allinger et al. [15]. Comme cela est couramment suggéré [16], nous avons multiplié leurs valeurs par un facteur d'échelle de 0,833, soit 2,32 Å pour le lanthane, 2,10 Å pour l'uranium, 1,61 Å pour l'azote, 1,70 Å pour le carbone et 1,35 Å pour l'hydrogène.

### 2.1.2 L'analyse énergétique ADF

La méthode de l'*état de transition* [17]<sup>1</sup>, implémentée dans le code ADF, est une procédure qui permet de calculer l'énergie de liaison d'un système et de la décomposer en différentes contributions d'intérêt chimique. Le système est pour cela astucieusement divisé en *fragments* qui vont permettre d'isoler la ou les liaisons dont on veut étudier l'énergie. Prenons l'exemple d'une molécule AB. Pour calculer l'énergie de la liaison A-B, nous choisissons logiquement A et B comme fragments. Le calcul se déroule en trois étapes [18] :

- Considérant les deux fragments A et B dans la géométrie de la molécule A-B, nous calculons tout d'abord l'énergie de stabilisation liée aux effets électrostatiques :  $\Delta E_{elec} < 0$ . Il s'agit de l'interaction coulombienne entre la densité du fragment considéré et le champ généré par les autres fragments. Aucune relaxation électronique n'est considérée à ce stade.

---

<sup>1</sup>cette méthode n'a rien à voir avec l'état de transition rencontré dans l'étude des réactions chimiques

- Les orbitales propres à chaque fragment n'étant pas orthogonales, elles ne peuvent pas représenter une fonction d'onde correcte pour la molécule A-B. Une procédure d'orthonormalisation des orbitales occupées de tous les fragments est donc appliquée et fournit une fonction d'onde antisymétrique pour le système. Cette étape ne suppose toujours aucune relaxation électronique. Malgré tout, la densité totale de la molécule est modifiée, générant un terme répulsif déstabilisant lié au principe de Pauli :  $\Delta E_{Pauli} > 0$ .
- Enfin, dans la dernière étape, la relaxation électronique est considérée. Il est pour cela nécessaire de calculer la différence d'énergie entre la molécule AB relaxée (notée AB) et la molécule AB considérée comme la somme des fragments A et B pris indépendamment et sans aucune relaxation (noté  $\bar{A}\bar{B}$ ) :

$$\Delta E_{orb} = E(\rho_{AB}) - E(\rho_{\bar{A}\bar{B}}) \quad (2.1)$$

$\Delta E_{orb}$  est appelée *énergie orbitalaire* dans le code ADF. Pour simplifier ce calcul, la méthode de l'état de transition [17] introduit une densité fictive  $\rho_T$ , appelée densité moyenne ou densité de l'état de transition :

$$\rho_T = \frac{1}{2}\rho(AB) + \frac{1}{2}\rho(\bar{A}\bar{B}) \quad (2.2)$$

Les énergies  $E(\rho_{AB})$  et  $E(\rho_{\bar{A}\bar{B}})$  sont alors exprimées comme un développement de Taylor en fonction de  $E(\rho_T)$  et de ses dérivées.

Originellement [17], la méthode de l'état de transition était appliquée dans le cadre de la théorie Hartree-Fock-Slater, c'est-à-dire de la théorie Hartree-Fock dans laquelle l'échange est exprimé à l'aide de l'expression de Slater. Dans la pratique, le fichier de sortie ADF contient une section consacrée à l'analyse énergétique qui détaille les valeurs de chacune des contributions. L'énergie électrostatique et la répulsion de Pauli y sont regroupées sous le terme *énergie stérique*  $\Delta E_{st}$ . Cette dénomination est trompeuse car  $\Delta E_{st}$  ne correspond pas à la répulsion stérique liée aux groupes encombrants. La contribution issue de la relaxation électronique est appelée *énergie orbitalaire*  $\Delta E_{orb}$ . Elle regroupe l'énergie de polarisation liée à la réorganisation des densités des fragments, terme d'essence électrostatique, et une part éventuelle de covalence liée au recouvrement orbitalaire. Ces deux termes ne sont toutefois pas calculables séparément, et seule  $\Delta E_{orb}$  peut être obtenue. La somme de l'énergie stérique et de l'énergie orbitalaire donne finalement l'*énergie totale de liaison*  $\Delta E_{tot}$ ,

comme illustrée à l'équation 2.3.

$$\begin{aligned}\Delta E_{tot} &= \Delta E_{st} + \Delta E_{orb} \\ &= \Delta E_{elec} + \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{pol} + \Delta E_{cov}\end{aligned}\tag{2.3}$$

Dans notre cas, nous avons considéré les trois ligands HBTP comme un seul fragment (fragment A) afin d'étudier leur énergie de liaison avec le cation métallique (fragment B). L'erreur de BSSE (Basis Set Superposition Error) a été estimée autour de 0,3 eV, c'est-à-dire relativement faible au regard des énergies calculées. Rappelons que la BSSE est liée au fait que le dimère AB possède un nombre de fonctions de base supérieur à celui des monomères A et B. Cette différence est source d'une plus grande flexibilité pour AB dont les électrons sont alors libres d'occuper n'importe quelle orbitale, centrée sur A comme sur B. Cet effet apporte une stabilisation supplémentaire qu'il est nécessaire de retrancher. Enfin, il faut bien souligner que les valeurs des énergies de liaison ainsi calculées n'ont aucune signification dans l'absolu, et que seules les tendances relatives d'un métal à l'autre sont intéressantes. Un accord quantitatif avec des données énergétiques expérimentales ne peut être obtenu que dans le cadre d'un cycle thermodynamique complet, ce qui n'est en aucune façon le cas des calculs effectués ici.

## 2.2 Résultats et discussion

Comme nous le ferons souvent par la suite, nous allons examiner la liaison métal-ligand de manière progressive en nous focalisant successivement sur les analyses géométriques, énergétiques, l'analyse des charges puis du remplissage orbitalaire.

### 2.2.1 Analyse géométrique

Les structures RX des complexes de la propyl-BTP [2] ont été utilisées comme points de départ à nos optimisations :  $[La(PrBTP)_3]^{3+}$  pour le lanthane,  $[U(PrBTP)_3]^{3+}$  pour l'uranium, le curium et le gadolinium. Afin de limiter le temps de calcul, nous avons remplacé les substituants propyl sur les triazines latérales par des atomes d'hydrogène. Pour les mêmes raisons, seules les distances métal-azote ont été relaxées (géométries contraintes dans le tableau 2.1). Suite à une suggestion d'un referee lors de la soumission de l'article, nous avons également effectué des optimisations totales en partant du même point de départ (structures RX expérimentales)



que pour les optimisations sous contrainte. Le tableau 2.1 montre que les distances métal-ligand varient légèrement (0,02 à 0,04 Å), mais que les variations angulaires restent négligeables. Pour les complexes du curium et du gadolinium pour lesquels aucune structure expérimentale n'est disponible, nous avons également testé une optimisation totale en prenant non plus la structure RX de  $[U(PrBTP)_3]^{3+}$  mais celle de  $[La(PrBTP)_3]^{3+}$  comme point de départ. Les différences restent toutefois négligeables entre les deux géométries optimisées. L'ajout du solvant (eau) sous forme d'un continuum (Modèle COSMO, voir paragraphe 2.1.1) aux complexes du lanthane et de l'uranium ne provoque que de faibles changements, dans la gamme des erreurs de calcul ( $\sim 0,02$  Å).

Le tableau 2.1 résume les distances M-N pour ces différentes géométries. L'ac-

TABLEAU 2.1 – Distances métal-ligand (en Å) issues des optimisations de géométrie des complexes  $[M(HBTP)_3]^{3+}$ . Les valeurs expérimentales sont mentionnées entre parenthèses. Les rayons ioniques (en Å, ref [19]) pour la coordination 6 sont également indiqués à titre de comparaison.

	Géométries contraintes		Géométries relaxées		Rayon ionique $M^{3+}$
	$d(M - N_{py})$	$d(M - N_{tz})$	$d(M - N_{py})$	$d(M - N_{tz})$	
$[La(HBTP)_3]^{3+2}$	2,70 (2,67)	2,67 (2,63)	2,74 (2,67)	2,69 (2,63)	1,06
$[U(HBTP)_3]^{3+ 2}$	2,58 (2,54)	2,56 (2,54)	2,54 (2,54)	2,56 (2,54)	1,06
$[Cm(HBTP)_3]^{3+ 3}$	2,59 (2,57)	2,57 (2,57)	2,61 (2,57)	2,61 (2,57)	0,98
$[Gd(HBTP)_3]^{3+ 4}$	2,58 (2,56)	2,57 (2,56)	2,58 (2,56)	2,59 (2,56)	0,94
$[La(HBTP)_3]^{3+}$ Cosmo $H_2O$	2,69	2,67			1,06
$[U(HBTP)_3]^{3+}$ Cosmo $H_2O$	2,57	2,56			1,06

<sup>2</sup>Les références expérimentales pour les complexes du lanthane et de l'uranium sont issues des données cristallographiques (ref.[2]) pour  $[La(MeBTP)_3]^{3+}$  et  $[U(PrBTP)_3]^{3+}$ .

<sup>3</sup>Distances expérimentales EXAFS (ref.[3]) pour  $[Cm(PrBTP)_3]^{3+}$ .

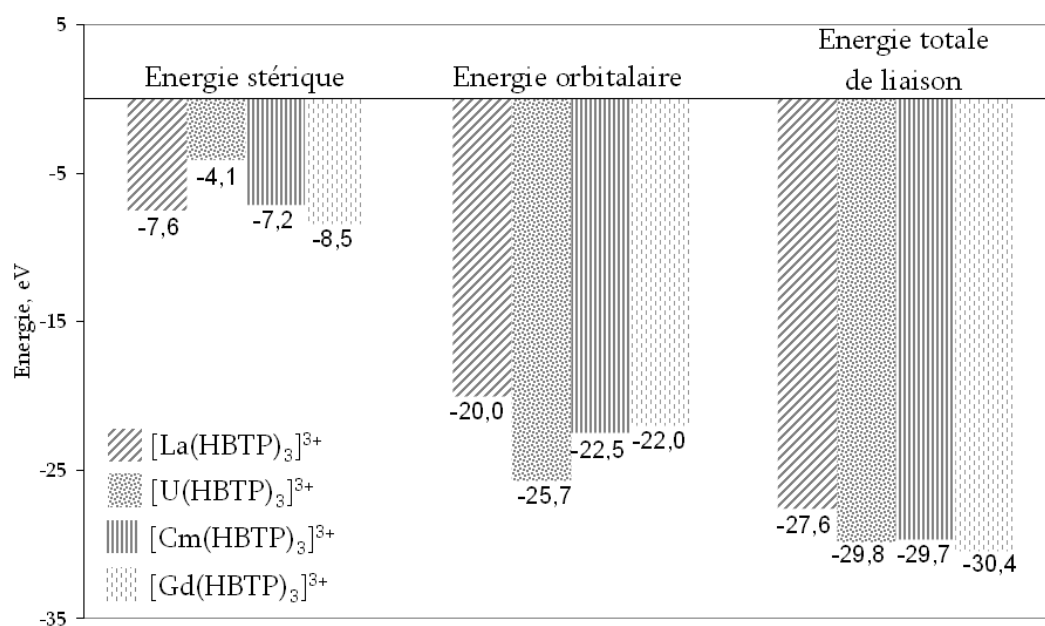
<sup>4</sup>Distances expérimentales EXAFS (ref.[3]) pour  $[Eu(PrBTP)_3]^{3+}$ .

cord avec l'expérience est très bon, avec des différences inférieures à 0,04 Å. Nous reproduisons également bien la forte contraction des distances U-BTP par rapport aux distances La-BTP ( $\Delta d=0,11$  Å) malgré des rayons ioniques semblables. Cette contraction est bien entendu liée à la rétrodonation dans le complexe de l'uranium [2]. L'accord est également très bon entre les distances Cm-HBTP calculées et celles issues des données EXAFS [3]. La comparaison avec les autres métaux est toutefois plus délicate : le curium a un rayon ionique inférieur à celui de l'uranium, mais les distances métal-HBTP sont similaires pour les deux cations. La covalence est donc certainement moins importante au sein de la liaison Cm-HBTP. Inversement, les distances Gd-N et Cm-N sont identiques alors que le gadolinium a un rayon ionique légèrement plus petit que celui du curium. Les différences restent malgré tout trop faibles pour pouvoir en conclure sans ambiguïté que la covalence est plus importante dans le complexe du curium. Qui plus est, aucune donnée expérimentale ne peut valider les distances Gd-N calculées. Nous pouvons néanmoins rappeler qu'aucune différence structurale entre les complexes du curium et de l'euporium n'a été observée par EXAFS [3], et donc que nos distances Gd-N semblent raisonnables. Les distances obtenues expérimentalement pour les éléments voisins soutiennent d'ailleurs nos conclusions :  $[Sm(PrBTP)_3]^{3+}$ ,  $d(M-N)=2,57$  Å, ref.[20] -  $[Eu(MeBTP)_3]^{3+}$ ,  $d(M-N)=2,56$  Å, ref.[3]

### 2.2.2 Analyse énergétique

La figure 2.2 représente les différentes contributions énergétiques mises en jeu dans la complexation du cation métallique au fragment 3HBTP, telles qu'obtenues par la méthode d'analyse énergétique implémentée dans le code ADF (voir paragraphe 2.1.2). L'énergie totale de liaison  $y$  est divisée en deux termes, énergie stérique et énergie orbitale. Les fortes énergies orbitales calculées s'expliquent par l'absence de contre-ions en première sphère de coordination : la charge +3 du métal n'est pas neutralisée, et induit donc une forte polarisation des ligands, contribution incluse dans le terme orbitale. L'énergie orbitale comprend également une contribution liée à la covalence, mais que nous ne pouvons pas calculer indépendamment des effets de polarisation. Pour pouvoir néanmoins estimer la part de covalence, nous pouvons supposer qu'à distances métal-ligand comparables, l'amplitude de la polarisation est la même car tous les cations métalliques ont la

FIGURE 2.2 – Décomposition énergétique des différentes contributions mises en jeu dans le processus de complexation du cation  $M^{3+}$  avec le fragment 3HBTP.



même charge +3. L'évolution du terme orbitalaire pour les complexes de l'uranium, du curium et du gadolinium est donc parallèle à celle de la covalence. En revanche, le lanthane présentant des distances au ligand plus longues, la polarisation y est probablement plus faible. Ces considérations vont nous permettre d'interpréter plus aisément l'évolution des différentes contributions énergétiques.

Le complexe  $[U(HBTP)_3]^{3+}$  présente ainsi une énergie totale de liaison très stabilisante ( $\Delta E_{tot} = -29,8$  eV), liée comme nous le voyons sur la figure 2.2, à une énergie orbitalaire fortement négative. Nous pouvons bien entendu faire le rapprochement avec les effets de rétrodonation connus pour ce métal. Les distances U-N étant assez courtes par rapport à la taille du cation, la répulsion de Pauli est en revanche nettement déstabilisante et explique que l'énergie stérique y soit relativement faible ( $\Delta E_{Pauli} = -4,1$  eV) par rapport aux autres systèmes. Le lanthane se comporte de manière radicalement opposée à l'uranium : forte stabilisation stérique et faible contribution orbitalaire avec  $\Delta E_{orb} = -20,0$  eV. Les différences entre le gadolinium et le curium sont plus subtiles. Le gadolinium se positionne à une distance suffisamment éloignée du ligand pour minimiser la répulsion de Pauli

tout en maintenant une contribution orbitalaire sensiblement plus élevée que le lanthane ( $\Delta E_{orb} = -22,0$  eV). Ce bon équilibre lui permet ainsi de gagner en stabilité, et même d'avoir une liaison métal-HBTP plus stable que l'uranium ( $\Delta E_{tot} = -30,4$  eV). Le curium a un rayon ionique un peu plus élevé que le gadolinium, mais présente des distances métal-ligand comparables. Logiquement, la répulsion de Pauli y est donc plus déstabilisante que pour le complexe de gadolinium, et l'énergie stérique résultante diminue (en valeur absolue)  $\Delta E_{st}^{Cm-3HBTP} = -7,2$  eV contre  $\Delta E_{st}^{Gd-3HBTP} = -8,5$  eV. Son terme orbitalaire augmente en revanche par rapport à celui de  $[Gd(HBTP)_3]^{3+}$ , avec une différence de 0,5 eV. Nous avons montré que la polarisation était plus ou moins semblable entre les deux complexes. La différence d'énergie orbitalaire entre Cm et Gd suggère donc des effets de covalence accru pour le complexe  $[Cm(HBTP)_3]^{3+}$  par rapport à celui du gadolinium. Ce raisonnement reste toutefois très qualitatif, et l'analyse de charge va nous permettre de quantifier un peu plus les différences de covalence entre les deux métaux.

### 2.2.3 Analyse des charges NPA

Au chapitre précédent, nous avons vu que l'approche de Mulliken pouvait fournir des tendances correctes [21], mais que l'analyse NPA (Natural Population Analysis) [7] s'avérait bien plus fiable et donnait des résultats plus significatifs [22, 23]. Nous présentons au tableau 2.2 les charges NPA de nos complexes, obtenues lorsque les orbitales vacantes 4d/5d sont mises dans l'espace de valence [11]. Nous proposons au paragraphe 2.3 une discussion sur les différentes analyses de charge : Mulliken, Hirshfeld, NPA avec et sans modification de l'espace de valence et AIM. Ces comparaisons ont été faites postérieurement à la publication de notre article sur les complexes de la HBTP, et c'est pourquoi nous les discutons à part.

Dans le tableau 2.2, le phénomène dominant est le transfert électronique du ligand HBTP (dont la charge est toujours positive) vers le centre métallique ( $q_M < 3$ ). Cette tendance est particulièrement prononcée dans le cas du curium : sa charge est sensiblement inférieure (1,48 |e-|) à celle du lanthane et du gadolinium (1,68 et 1,70 |e-| respectivement). Ainsi, alors que l'analyse géométrique ne permettait pas de voir de différences de distances M-HBTP entre le curium et le gadolinium, les charges NPA suggèrent qu'il peut malgré tout exister des phénomènes de covalence plus

TABLEAU 2.2 – Charges  $q$  obtenues par l'analyse NPA pour les complexes  $[M(HBTP)_3]^{3+}$ ,  $M=La, U, Cm, Gd$  (calculs Gaussian 03).

	$[La(HBTP)_3]^{3+}$	$[U(HBTP)_3]^{3+}$	$[Cm(HBTP)_3]^{3+}$	$[Gd(HBTP)_3]^{3+}$
$q_M,  e^- $	1,68	1,80	1,47	1,71
$q_{HBTP},  e^- $	0,44	0,40	0,51	0,43

importants au sein de la liaison Cm-HBTP. Pour  $[U(BTP)_3]^{3+}$ , l'analyse est un peu plus complexe. Donation et rétrodonation s'y superposent et affectent les charges de manière opposée. La charge sur l'uranium de 1,80  $|e^-|$ , c'est-à-dire 0,12  $|e^-|$  plus élevée que celle du lanthane, montre que la rétrodonation y est prédominante, ce que nous confirmerons dans l'analyse orbitale. Il faut également souligner les fortes fluctuations électroniques au sein même du ligand lors de sa complexation au métal. En particulier, les azotes liants voient leur charge diminuer d'environ 0,25  $|e^-|$  par rapport au ligand libre. L'interaction électrostatique avec le cation métallique est ainsi renforcée, et explique notamment la forte contribution de polarisation observée au paragraphe précédent.

#### 2.2.4 Analyse orbitale

La contraction orbitale le long de la série des actinides abaisse sensiblement le niveau énergétique des orbitales 5f dans le curium, diminuant d'autant leur interaction avec les ligands. Ses orbitales 5f se retrouvent alors à une énergie comparable à celle des niveaux 4f dans les lanthanides. Par conséquent, même si la différence entre lanthane et uranium trivalents est relativement marquée expérimentalement, elle devient quasi-imperceptible lorsqu'on s'intéresse au curium et au gadolinium. L'approche théorique présente alors l'avantage par rapport à l'expérience de pouvoir accéder aux orbitales moléculaires des systèmes étudiés, et donc à des phénomènes beaucoup plus fins. Généralement, les orbitales f dans les complexes de terres rares sont situées de part et d'autre du niveau de Fermi. Les orbitales pleines peuvent alors participer à de la rétrodonation en cédant une partie de leurs électrons au ligand tandis que les orbitales vacantes peuvent à leur tour être mises en jeu dans

des phénomènes de donation. Comme attendu, nous observons une rétrodonation prononcée (18,6% en moyenne) entre les trois orbitales 5f simplement occupées de l'uranium et les niveaux  $\pi^*$  de la HBTP. Ces effets s'ajoutent à de la donation sur les orbitales 5f et 6d du métal : les niveaux  $\alpha$  et  $\beta$  du complexe  $[U(HBTP)_3]^{3+}$  présentent ainsi environ 2,5% de participation des 6d de l'uranium sur six orbitales centrées sur le ligand, ainsi qu'un léger mélange avec les orbitales 5f(U) (1,5% en moyenne sur quatre niveaux).  $[La(HBTP)_3]^{3+}$  étant un système sans électron f, la rétrodonation y est exclue mais de faibles effets de donation sont néanmoins perceptibles : 8 niveaux centrés sur le ligand présentent en effet une légère participation des orbitales 5d du lanthane, de l'ordre de 1,5% en moyenne. Le gadolinium et le curium semblent se comporter de la même manière mais le mélange entre les niveaux du métal et de la BTP y est tel qu'il est plus simple de quantifier la donation avec des méthodes d'analyse plus fines.

Une première méthode consiste à utiliser l'analyse de Boys-Foster [24] telle qu'implémentée dans le code ADF. Elle permet d'obtenir des orbitales moléculaires plus localisées que celles de Kohn-Sham, et on espère donc que les effets de covalence y seront plus facilement identifiables que dans une simple analyse orbitalaire. Les populations issues de la localisation de Boys-Foster sont données au tableau 2.3 : nous retrouvons des effets de donation importants du ligand sur les orbitales d des quatre cations, ainsi que sur les orbitales f de l'uranium. En revanche, aucune distinction ne peut être établie entre le curium et le gadolinium, contrairement à ce que suggéraient les charges NPA. Nous nous sommes bien entendu interrogés sur la pertinence de l'analyse de Boys-Foster, et en particulier sur sa capacité à décrire précisément

TABLEAU 2.3 – Contribution totale (en |e-|) liée à la donation sur les niveaux d et f du métal basée sur l'analyse de Boys-Foster.

	$[La(HBTP)_3]^{3+}$	$[U(HBTP)_3]^{3+}$	$[Cm(HBTP)_3]^{3+}$	$[Gd(HBTP)_3]^{3+}$
Orbitales d, spin $\alpha$	0,36	0,60	0,48	0,45
Orbitales d, spin $\beta$		0,46	0,31	0,39
Orbitales f, spin $\alpha$	non observé	0,27	non observé	non observé
Orbitales f, spin $\beta$	-	0,10	non observé	non observé

de légères différences de covalence. C'est pourquoi nous nous sommes ensuite penchés sur l'analyse de population NPA, dont les résultats sont donnés au tableau 2.4. Les différences Cm/Gd y apparaissent alors beaucoup plus nettement. Comme pour

TABLEAU 2.4 – Populations atomiques  $\Delta n$  obtenues par l'analyse NPA pour les complexes  $[M(HBTP)_3]^{3+}$ , M=La, U, Cm, Gd (calculs Gaussian 03). Le terme  $\Delta n$  représente la différence de population des niveaux atomiques du métal entre sa forme complexée et sa forme ion libre  $M^{3+}$ .

	$[La(HBTP)_3]^{3+}$	$[U(HBTP)_3]^{3+}$	$[Cm(HBTP)_3]^{3+}$	$[Gd(HBTP)_3]^{3+}$
$\Delta n(s),  e^- $	0,21	0,26	0,26	0,25
$\Delta n(p),  e^- $	0,02	0,01	0,01	0,02
$\Delta n(d),  e^- $	0,94	1,04	0,84	1,02
$\Delta n(f),  e^- $	0,15	-0,38/0,29	0,41	0,01

l'analyse de Boys-Foster, l'effet majoritaire reste la donation sur les orbitales d, en particulier pour l'uranium et le gadolinium. La différence est que les phénomènes de donation concernent également les niveaux métalliques f. Logiquement, les orbitales 4f du gadolinium étant très contractées, elles n'interagissent pas avec le métal (0,01 |e-|). Une faible donation (0,15 |e-|) intervient en revanche sur les orbitales 4f du lanthane, un peu plus diffuses. Le transfert électronique sur les niveaux  $\alpha$  et  $\beta$  de l'uranium est détaillé et confirme que la rétrodonation est prédominante (-0,38 |e-| sur les niveaux  $\alpha$ ). Mais il est surtout important de souligner la forte donation calculée sur les orbitales 5f du curium (0,41 |e-| sur les niveaux  $\beta$ ). Son amplitude est plus importante que la différence de donation Cm/Gd obtenue sur les orbitales d, et expliquent ainsi la plus faible charge du curium par rapport au gadolinium. Il est toutefois nécessaire de considérer ces résultats avec précaution dans la mesure où l'analyse orbitalaire et l'analyse des populations NPA donnent des résultats un peu différents. La donation sur les orbitales f n'est en effet pas visible par une simple analyse orbitalaire, et la donation sur les orbitales d y est également assez limitée. Ceci est vrai aussi bien pour les calculs ADF que pour les calculs Gaussian, ce qui semble indiquer que la différence de fonction d'onde entre les deux codes n'est pas à l'origine du problème. Parallèlement, comme nous le verrons au paragraphe 2.3, les

populations NPA sont conformes aux résultats obtenus avec l'approche de Mulliken. Nous avons émis l'hypothèse que la donation était suffisamment faible pour être imperceptible à l'échelle de chaque orbitale, mais que cumulée sur un grand nombre de niveaux, elle finissait par générer un transfert électronique conséquent. Malgré tout, il nous a semblé nécessaire d'affiner nos calculs, en particulier en appliquant les méthodes d'analyse topologique.

### 2.3 Discussion sur les différentes analyses de population

Dans ce paragraphe, nous avons souhaité clarifier un peu les phénomènes de covalence dans les complexes de la HBTP étudiés au paragraphe précédent en comparant les résultats de différentes analyses de populations. Nous avons considéré deux types de méthode :

- Les méthodes basées sur l'analyse de la fonction d'onde à partir des fonctions de bases atomiques, comme l'analyse de Mulliken [21]. Nous avons également utilisé l'analyse NPA [7], soit dans sa version par défaut, soit dans sa version modifiée où les niveaux 4d/5d vacants sont placés dans l'espace de valence.
- Les méthodes basées sur l'analyse de la densité électronique telles Hirshfeld [25] et l'analyse topologique AIM (Atoms In Molecules, ref.[8]) utilisée au chapitre précédent.

Les résultats sont présentés au tableau 2.5.

Comme attendu, la covalence semble globalement surestimée dans l'approche de Mulliken [21] : les charges métalliques sont assez faibles, en accord avec la forte amplitude de la donation sur les orbitales d du métal. Les valeurs des charges ne sont comparables à aucune observable physique, et seules les tendances sont donc exploitables. Malgré tout, la mauvaise description du complexe d'uranium nous indique que la donation HBTP  $\rightarrow$  d(M) est certainement trop élevée : dans ce cas, la donation est si forte qu'elle dépasse même l'amplitude de la rétrodonation  $5f(U) \rightarrow \pi^*(HBTP)$ . Ceci explique que nous obtenions une charge de Mulliken sur l'uranium plus faible que celle du lanthane, alors qu'il est généralement attendu l'inverse. Les autres analyses de population le confirme d'ailleurs.

L'analyse NPA (Natural Populations Analysis, ref.[7]) repose sur les mêmes bases théoriques que l'analyse de Mulliken, mais présente toutefois l'avantage de diviser la distribution de charge selon des critères plus rigoureux.



TABLEAU 2.5 – Comparaison des charges du métal  $q_M$ , de la charge moyenne des ligands HBTP  $q_{HBTP}$ , des variations des populations atomiques  $\Delta n$  entre métal complexé et ion libre  $M^{3+}$ , et de l'indice de délocalisation  $\delta(M,N)$  pour les analyses de Mulliken, de Hirshfeld, NPA et AIM.  $N_{py}$  : azote coordinant de la HBTP situé sur la pyridine centrale -  $N_{tz}$  : azotes coordinants de la HBTP situés sur les cycles triazines latéraux.

	$[La(HBTP)_3]^{3+}$	$[U(HBTP)_3]^{3+}$	$[Cm(HBTP)_3]^{3+}$	$[Gd(HBTP)_3]^{3+}$
<b>MULLIKEN, code ADF</b>				
$q_M,  e^- $	2,02	1,86	1,69	2,02
$q_{HBTP},  e^- $	0,33	0,38	0,44	0,33
$\Delta n(d),  e^- $	0,86	1,36	1,09	0,98
$\Delta n(f),  e^- $	0,28	-0,50/0,33	0,18	0,12
<b>HIRSHFELD, code ADF</b>				
$q_M,  e^- $	2,38	2,65	2,39	2,37
$q_{HBTP},  e^- $	0,62	0,35	0,62	0,64
<b>NPA, version par défaut, code G03</b>				
$q_M,  e^- $	2,44	2,56	2,10	2,52
$q_{HBTP},  e^- $	0,19	0,15	0,30	0,16
$\Delta n(d),  e^- $	0,19	0,26	0,22	0,20
$\Delta n(f),  e^- $	0,16	-0,37/0,29	0,35	0,02
<b>NPA, version modifiée, code G03</b>				
$q_M,  e^- $	1,68	1,80	1,47	1,71
$q_{HBTP},  e^- $	0,44	0,40	0,51	0,43
$\Delta n(d),  e^- $	0,94	1,04	0,84	1,02
$\Delta n(f),  e^- $	0,15	-0,38/0,29	0,41	0,01
<b>AIM, code G03</b>				
$q_M,  e^- $	2,18	2,46	2,07	2,15
$q_{HBTP},  e^- $	0,27	0,18	0,31	0,28
$\delta(M, N_{py})$	0,47	0,72	0,55	0,46
$\delta(M, N_{tz})$	0,48	0,72	0,56	0,48

Nous avons détaillé son principe au chapitre précédent. Comme l'ont souligné à juste titre Clark et al. [11] sur des dérivés d'uranyle, la version par défaut de l'analyse NPA telle qu'implémentée dans le code Gaussian place les orbitales 5d vacantes des lanthanides et les orbitales 6d des actinides dans l'espace de Rydberg. Ils ont ainsi constaté que la version par défaut de NPA ne leur permettait pas de différencier la liaison uranium-ligand en fonction de la nature du ligand, distinction qui apparaissent clairement lorsque que les orbitales d vacantes étaient placées dans l'espace de valence. Plusieurs études ont par ailleurs montré que ces orbitales étaient actives dans la liaison métal-ligand des complexes de terres rares [4, 26, 27, 28, 29], et c'est pourquoi nous avons ici comparé les résultats obtenus dans les deux cas. Les charges NPA suivent globalement les mêmes tendances quelle que soit la version : l'uranium présente à chaque fois une charge plus élevée que celle du lanthane à cause de la rétro-donation, tandis que la charge du curium se maintient toujours inférieure à celle du gadolinium à cause de phénomènes de donation plus importants. Dans la version par défaut, la donation sur les orbitales 5d/6d est assez homogène d'un métal à l'autre, et seule la donation sur les orbitales f intervient pour expliquer les différences de covalence entre le complexe de curium et le complexe de gadolinium. Nous constatons d'ailleurs que les effets de donation ne suivent pas les mêmes tendances entre les deux séries de métaux : pour les lanthanides, la donation se fait essentiellement sur les orbitales d, tandis que la donation sur les orbitales f est majoritaire pour les actinides. Dans la version NPA modifiée, l'introduction des orbitales 4d/5d dans l'espace de valence se traduit logiquement par une augmentation significative de la donation sur ces niveaux :  $\Delta[\Delta n(d)] = +0,7$  électrons en moyenne. La donation sur les orbitales 5d du gadolinium (1,02 |e-|) devient même plus importante que pour le curium (0,84 |e-|). En revanche, les orbitales f ne sont pas affectées par cette modification et la donation s'y maintient à un niveau comparable à la version NPA par défaut. La version NPA modifiée réduit donc globalement l'écart de covalence entre curium et gadolinium, mais la tendance reste inchangée : la somme de la donation sur les niveaux d et f reste en effet supérieure pour  $[Cm(HBTP)_3]^{3+}$  par rapport à  $[Gd(HBTP)_3]^{3+}$ . Il est important de noter que l'analyse NPA modifiée donne des charges métalliques comparables, voire plus faibles, que l'analyse de Mulliken pourtant déjà connue pour surestimer la covalence. Il est également surprenant d'obtenir des transferts électroniques sur les niveaux d du métal pouvant dépasser 1 |e-|. Même si cette nouvelle partition est plus correcte du point de vue "chimique", les charges

et populations de la version par défaut semblent plus raisonnables. Reste que dans les deux cas la différenciation Cm/Gd y est nette.

L'analyse de Hirshfeld [25] calcule les charges atomiques en prenant pour référence les atomes libres dans leur position moléculaire. Ainsi, pour un atome A [30] :

$$q_A^{Hirshfeld} = Z_A - \int \rho(\vec{r})w_A \quad (2.4)$$

$$\text{avec } w_A = \frac{\rho_A(\vec{r})}{\sum_X \rho_X(\vec{r})} \quad (2.5)$$

La densité moléculaire  $\rho$  est pondérée par le facteur  $w_A$  qui représente le rapport entre la densité de l'atome A isolé dans la position moléculaire et la somme de toutes les densités atomiques sans interaction de la molécule. Cette procédure de calcul rend les charges de Hirshfeld dépendantes de la référence prise pour calculer chaque fragment (atome neutre ou chargé) et les charges restent donc toujours assez proches de la charge choisie pour le fragment. Par exemple, les charges de Hirshfeld présentées dans le tableau 2.5 sont calculées à partir d'un fragment métallique chargé  $M^{3+}$ , et les charges ne s'éloignent guère de cette valeur de référence. Au contraire, les charges obtenues pour un fragment métallique neutre M (non présentées) sont comprises entre 0 et 1. La charge de l'uranium (2,65 |e-|) respecte bien nos attentes puisqu'elle est supérieure aux autres charges métalliques du fait de la rétrodonation. Aucune différence n'apparaît en revanche entre les charges du lanthane (2,38 |e-|), du curium (2,39 |e-|) et du gadolinium (2,37 |e-|), ce qui est en désaccord non seulement avec les deux analyses précédentes, mais surtout avec l'analyse orbitale du paragraphe 2.2 où des différences de donation apparaissent nettement entre lanthane et curium. Ce n'est pas la première fois que nous rencontrons ce type de problème avec des charges de Hirshfeld, sans en connaître clairement l'origine. Cependant, nous avons constaté que ce problème revenait régulièrement pour les complexes chargés, comme si l'analyse de Hirshfeld avait alors tendance à écranter les différences entre les métaux.

Les charges AIM [8] sont globalement assez proches des charges NPA obtenues avec la version par défaut. La charge métallique la plus forte est calculée pour l'uranium ( $q_U^{AIM}=2,46$  |e-|), la plus faible sur le curium ( $q_{Cm}^{AIM}=2,07$  |e-|), tandis que le lanthane et le gadolinium ont des charges intermédiaires. Les différences entre curium et gadolinium sont en revanche bien moins marquées qu'avec l'analyse NPA. La charge moyenne des ligands HBTP est la même pour les deux métaux, et il faut en fait cumuler l'effet des trois ligands HBTP pour commencer à entrevoir une différence au

niveau de la charge métallique :  $q_{Cm}^{AIM}=2,07$  |e-| et  $q_{Gd}^{AIM}=2,15$  |e-|. Cette différence reste toutefois très limitée. L'indice de délocalisation<sup>5</sup> [31]  $\delta(M-N)$  confirme que la covalence semble être renforcée avec le curium, mais là encore les différences sont à la limite de ce que nous pouvons raisonnablement exploiter.

Il est intéressant de souligner qu'à l'exception de l'analyse de Hirshfeld, les trois autres analyses testées ici (Mulliken, NPA et AIM) donnent globalement les mêmes tendances, avec une donation renforcée dans la liaison Cm-HBTP par rapport à la liaison Gd-HBTP. Même si les charges n'ont pas d'équivalents expérimentaux, et que leurs valeurs n'ont pas de signification dans l'absolu, il semble que l'analyse AIM donnent les résultats les plus cohérents avec l'analyse orbitalaire : les analyses NPA et Mulliken suggèrent en effet des phénomènes de covalence très marqués, qu'il est donc étonnant de ne pas observer dans l'analyse des orbitales. L'analyse AIM montre au contraire que la différence de covalence est extrêmement faible, ce qui pourrait expliquer qu'elle ne soit pas détectable pas une simple analyse orbitalaire.

## 2.4 Conclusion

Depuis le début des recherches sur le procédé SANEX, il est supposé que la séparation sélective actinide(III)/lanthanide(III) est notamment liée à des phénomènes de covalence plus importants avec les actinides à cause du caractère plus diffus de leurs orbitales 5f. Cette hypothèse, vérifiée maintes fois dans le cas de l'uranium, n'avait jamais pu être mise en évidence pour les actinides mineurs, tant au niveau expérimental que théorique. Lors de leur publication, les travaux d'EXAFS de M. Denecke et al. [3] ont rendu cette incertitude encore plus flagrante puisqu'aucune différence structurale n'y est observée entre les complexes de curium et d'europium de l'isopropyl-BTP. Nos calculs sont donc particulièrement intéressants à cet égard puisque nous réussissons à montrer que la liaison Cm-HBTP est plus covalente que la liaison Gd-HBTP. Nous soulignons également combien l'approche théorique est ici complémentaire de l'expérience pour aider à l'interprétation des résultats. Nos calculs sont globalement confirmés par la cohérence des tendances sur le lanthane et l'uranium, métaux qui nous servent ici de références, par l'absence de différences

---

<sup>5</sup>L'indice de délocalisation a été défini au chapitre précédent. Il quantifie la covalence au sens de la mise en commun d'électrons, et non comme la quantité d'électrons transférés comme cela est le cas du point de vue orbitalaire.

structurales entre nos complexes du curium et du gadolinium, ainsi que par plusieurs analyses de charge. Reste que l'ambiguïté sur l'analyse orbitale ainsi que les mauvaises tendances de l'analyse de Hirshfeld sont quelque peu gênantes car nous ne savons pas vraiment les expliquer. Il serait donc utile pour la suite de se pencher un peu plus sur ce problème.

Les résultats du paragraphe 2.2 ont fait l'objet d'une publication dans le journal *Inorg. Chem.* : L. Petit, C. Adamo, P. Maldivi, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8517. Un article sur les comparaisons entre les différentes analyses de populations (paragraphe 2.3) est actuellement en cours de rédaction.

#### REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier vivement Aurora E. Clark pour m'avoir aidée à modifier les sources du code Gaussian dans le cadre de l'analyse NPA.

# Bibliographie

Partie III - Chapitre 2

- [1] Z. Kolarik, U. Müllich, F. Gassner, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17*, 23 - Z. Kolarik, U. Müllich, F. Gassner, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17*, 1155.
- [2] J-C. Berthet, Y. Miquel, P.B. Iveson, M. Nierlich, P. Thuéry, C. Madic, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3265 - P.B. Iveson, C. Rivière, M. Nierlich, P. Thuéry, M. Ephritikhine, D. Guillaneux, C. Madic, *Chem. Commun.* **2001**, 1512.
- [3] M.A. Denecke, A. Rossberg, P.J. Panak, M. Weigl, B. Schimmelpfennig, A. Geist, *Inorg Chem.* **2005**, *44*, 8418.
- [4] D. Guillaumont, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6893.
- [5] D. Guillaumont, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2006**, *771*, 105.
- [6] E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1993**, *2*, 42 - P.M. Boerrigter, G. te Velde, E.J. Baerends, *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, *33*, 87 - G. te Velde, E.J. Baerends, *Comput. Phys.* **1992**, *99*, 84.
- [7] A.E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735 - J.P. Foster, F. Weinhold *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211 - A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [8] R.F.W. Bader, *Atoms In Molecules : A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford UK, 1990.
- [9] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, *Topmod package*, Université Pierre et Marie Curie, 1997.
- [10] Gaussian 03, Revision C.02, M.J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [11] A.E. Clark, J.L. Sonnenberg, P. Jeffrey, R.L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 2563.
- [12] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098 - J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.

- [13] X. Cao, M. Dolg, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2002**, *581*, 139 - X. Cao, M. Dolg *J. Mol. Struct.* **2004**, *673*, 203 - M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss *Theor. Chim. Acta* **1989**, *5*, 173.
- [14] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. : Perkin Trans.* **1993**, *2*, 799 - A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2224 - A. Klamt, V. Jones, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9972.
- [15] L.A. Allinger, X. Zhou, J. Bergsma, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1994**, *312*, 69.
- [16] R.S. Bon et al., *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3542.
- [17] T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1.
- [18] M. Lein, A. Szabo, A. Kovacs, G. Frenking, *Faraday Discuss.* **2003**, *124*, 365.
- [19] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, *Acta. Cryst.* **1969**, *B25*, 925.
- [20] M.G.B. Drew, D. Guillaneux, M.J. Hudson, P.B. Iveson, M.L. Russel, C. Madic, *Inorg. Chem. Comm.* **2001**, *4*, 12.
- [21] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.
- [22] F. De Proft, J.M.L. Martin, P. Geerlings, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *250*, 293.
- [23] L. Petit, L. Joubert, P. Maldivi, C. Adamo, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2190.
- [24] C. Edmiston, K. Rüdénberg, *Rev. Mod. Phys.* **1963**, *35*, 457 - S.F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 253 - W.J. von Niessen, *Chem. Phys.* **1967**, *47*, 253.
- [25] F.L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129.
- [26] E.M. Wezenbeek, E.J. Baerends, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 238.
- [27] B.E. Bursten, L.F. Rhodes, R.J. Strittmatter, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2758 - B.E. Bursten, R.J. Strittmatter, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6606.
- [28] B.O. Roos, P-A. Malmqvist, L. Gagliardi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 17000.
- [29] N. Kaltsoyannis, B.E. Bursten, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 19.
- [30] G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S.J.A. van Gisbergen, J.G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.
- [31] X. Fradera, M.A. Austen, R.F.W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 304.





# Chapitre 3

## Étude de l'influence des contre-ions

Nous avons montré au chapitre précédent que la liaison curium-HBTP était légèrement plus covalente que la liaison gadolinium-HBTP. Si cette différence permet de rationaliser, au moins en partie, la sélectivité de la BTP pour les actinides, ce ligand possède d'autres propriétés exceptionnelles qui contribuent à ses bonnes performances à l'extraction. Notamment, son mode de coordination 1 :3 exclut tout contre-ion ou molécules de solvant de la première sphère de coordination du métal. Cette stœchiométrie 1 :3 est assez rare chez les ligands azotés tridentates. La majorité des ligands testés dans le cadre de la séparation sélective actinide(III)/lanthanide(III) donnent des complexes 1 :1 ou 1 :2 dans lesquels la sphère de coordination du métal est complétée par des contre-ions ou des molécules de solvant. Citons notamment les complexes de la terpyridine [1, 2], de la tpza (tris[(2-pyrazinyl)methyl]amine) [3], ou bien encore de l'ADTPZ (2-amino-4,6-di-(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine) [4]<sup>1</sup>. Plusieurs études, expérimentales et théoriques, ont montré que les contre-ions et les molécules de solvant qui entrent en première sphère de coordination influencent fortement les propriétés du complexe [5, 6, 7, 8]. D'une part, ils modulent le degré de covalence de la liaison métal-ligand, et peuvent donc avoir un effet synergique sur l'extraction Am/Eu. Suresh et al. [9] ont ainsi montré que dans une solution d'ions thiocyanates, la sélectivité pour l'américium était renforcée par rapport à une solution d'ions nitrates. Cette différence fut expliquée à l'aide du principe HSAB, l'azote des ions thiocyanates  $\text{SCN}^-$  étant plutôt mou, et favorisant donc les phénomènes

---

<sup>1</sup>Les formules chimiques de ces ligands sont données au chapitre 3 de la première partie de la thèse.

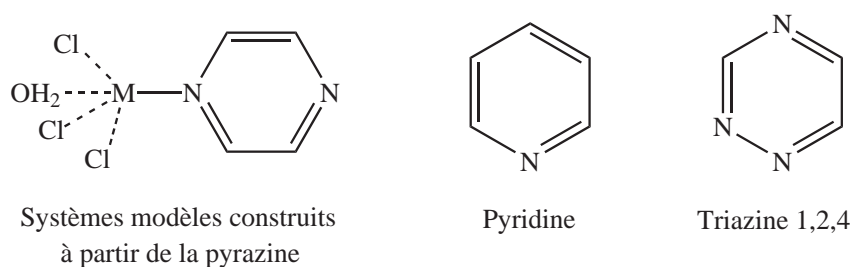
de covalence avec l'américium. Dans le cas du ligand tpza, Mazzanti et al. [10] ont comparé les complexes obtenus dans l'acétonitrile et dans le THF. Dans les deux cas, une molécule de solvant se coordonne au métal. Dans le THF, on observe bien un raccourcissement des distances U-tpza par rapport aux distances La-tpza, et la différenciation des deux métaux est nette. Dans l'acétonitrile en revanche, aucune différence de distance métal-tpza n'est constatée entre l'uranium et le lanthane. En effet, l'acétonitrile est un ligand  $\pi$ -accepteur, et la rétrodonation des orbitales f de l'uranium se fait alors sur les orbitales du solvant plutôt qu'avec le ligand tpza.

Outre la modulation de la covalence, les contre-ions peuvent également influencer la stœchiométrie de complexation métal-ligand en fonction de leur pouvoir coordonnant. Pour la terpyridine par exemple, les stœchiométries 1 :1 ou 1 :2 sont les plus fréquentes [1, 11], mais il est possible de synthétiser des complexes 1 :3  $[M(\text{terpy})_3]^{3+}$  dans l'acétonitrile en présence de contre-ions à faible pouvoir coordonnant [2].

Dans ce chapitre, nous nous proposons donc d'étudier l'influence des contre-ions sur la nature de la liaison métal-ligand. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser des complexes modèles de la pyrazine (voir figure 3.1), unités cycliques de base de la tpza, dont le pouvoir  $\pi$ -accepteur est intermédiaire entre la triazine (cf. RBTP) et la pyridine (cf. Terpy et tpa). Nous y comparons les effets des contre-ions et des molécules de solvant dans le cas du lanthane, de l'uranium, du curium et du gadolinium. Comme pour les études précédentes, le lanthane et l'uranium servent de systèmes de référence puisque nous maîtrisons assez bien leur description théorique. La comparaison curium/gadolinium permet de voir l'influence de la sphère de coordination sur la différenciation actinide lourd/lanthanide. Les contre-ions sont représentés par des chlorures : les halogénures sont issus des sels d'actinides et de lanthanides et se retrouvent donc souvent dans les structures cristallographiques [1, 5, 3]. L'eau est le solvant des milieux d'extraction, et son influence sur la liaison métal-ligand est également analysée. Nous avons étudié plusieurs séries de complexes, dans lesquels le nombre de chlorures, de molécules d'eau et/ou de ligands pyrazine varie, soit une quarantaine de systèmes au total. Nous ne présentons dans ce chapitre que les résultats les plus pertinents. Nous exploitons pour cela essentiellement les charges issues de l'analyse de Mulliken [12], même si nous savons qu'elles sont très dépendantes de la base utilisée. En effet, nous avons déjà montré qu'elles donnaient des tendances correctes sur les petits systèmes modèles comme les nôtres [13, 14]. Par ailleurs, pour tous les complexes étudiés, les tendances indiquées par les charges de Mulliken ont été

confirmées par une analyse orbitalaire et par décomposition énergétique de l'énergie d'interaction métal-ligand selon la méthode de Ziegler [15] exposée au chapitre 2. Les calculs ont été effectués avec le code de DFT ADF selon la même procédure que pour les calculs sur les complexes 1 :3 de la HBTP (chapitre 2) : fonctionnelle BP86, approximation ZORA, cœurs gelés, base de valence TZ2P. Nous renvoyons donc le lecteur au chapitre 2 pour plus de détails. Les géométries ont été totalement relaxées lors de l'optimisation.

FIGURE 3.1 – Systèmes modèles utilisés dans nos calculs. Le nombre de chlorures, de molécules d'eau et de cycles pyrazine est variable. A titre de comparaison, les formules chimiques de la pyridine et de la triazine 1,2,4 sont également données.

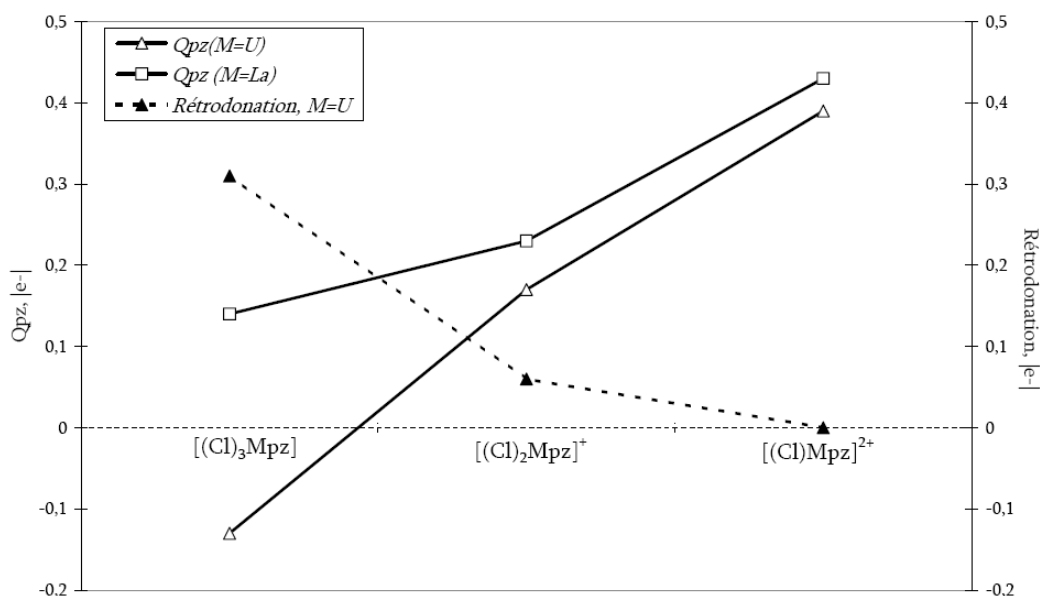


### 3.1 Effet du nombre d'ions chlorures

Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'évolution de l'interaction métal-ligand dans les complexes  $[Cl_xMpz]^{3-x}$  ( $M=La,U$ ) en fonction du nombre de contre-ions chlorure en première sphère de coordination ( $x=1-3$ ). Les géométries ne sont pas données mais nous retrouvons logiquement que la diminution du nombre de chlorures va de paire avec la contraction des distances métal-pyrazine et métal-chlore, la gêne stérique diminuant également.

La figure 3.2 représente l'évolution de la charge de Mulliken de la pyrazine dans les différents complexes. Dans le cas du lanthane, la charge de la pyrazine augmente régulièrement au fur et à mesure que le nombre de chlorures diminue, de 0,14 |e-| dans  $Cl_3Lapz$  à 0,43 |e-| dans  $[ClLapz]^{2+}$ . La pyrazine peut en effet compenser la perte des chlorures en donnant une fraction croissante de ses électrons au centre métallique. Malgré tout, cette compensation reste partielle puisque la charge du lanthane augmente également à mesure que le nombre de chlorures baisse, et passe de 1,25 |e-|

FIGURE 3.2 – Evolution de la charge de Mulliken de la pyrazine  $Q_{pz}$  en fonction du nombre d'ion chlorure, et amplitude de la rétrodonation pour les complexes de l'uranium.



dans le complexe trichloré, à  $1,59 |e^-|$  lorsqu'il ne reste plus qu'un seul chlorure. Les chlorures ont un pouvoir  $\pi$ -donneur qui leur permet de céder une partie de leurs électrons sur les orbitales d vacantes du métal (5d pour le lanthane, 6d pour l'uranium). Nous constatons donc également une augmentation de la charge des contre-ions de  $Cl_3Lapz$  à  $[ClLapz]^{2+}$ . En particulier, dans le cas du complexe  $[ClLapz]^{2+}$ , le transfert électronique est quasi-total puisque la charge du chlorure ne vaut alors plus que  $-0,02 |e^-|$ .

Les charges de Mulliken dans les complexes de l'uranium suivent globalement les mêmes tendances que dans le cas du lanthane. Les variations sont en revanche bien plus prononcées à cause des effets de la rétrodonation entre les trois orbitales 5f occupées de l'uranium et les orbitales  $\pi^*$  de la pyrazine. La rétrodonation est très nette dans le cas du complexe trichloré où la charge de la pyrazine est négative, à  $-0,13 |e^-|$ . Pour plus de clarté, le nombre d'électrons rétrocedés par l'uranium à la pyrazine est indiqué sur la figure 3.2 par la courbe en pointillés. Nous remarquons ainsi que, dès la perte du premier ion chlorure, la rétrodonation chute brutalement

et ne représente alors plus que 0,06 |e-|. Dans le cas du complexe monochloré, elle disparaît même totalement. Dans le complexe  $\text{Cl}_3\text{Upz}$ , le métal utilise en effet les contre-ions comme source d'électrons pour pouvoir ensuite en rétrocéder une partie à la pyrazine. Lorsque le nombre d'ions chlorure diminue, ceci n'est plus possible et la rétrodonation disparaît donc. En l'absence de rétrodonation, l'uranium adopte alors un comportement "lanthanidique" signifié par l'évolution similaire de la charge  $Q_{\text{pz}}$  (même pente) entre les complexes  $[\text{Cl}_2\text{Mpz}]^+$  et  $[\text{ClMpz}]^{2+}$ ,  $M=\text{La, U}$ .

Le tableau 3.1 donne l'évolution des énergies d'interaction La-pyrazine dans chaque complexe obtenues selon la méthode de décomposition énergétique. A mesure que le nombre de chlorures diminue, le métal voit sa charge augmenter et l'interaction électrostatique avec le ligand se renforce significativement. Cette stabilisation électrostatique est très nette à la fois sur les valeurs de  $\Delta E_{elec}$  mais également sur le terme orbitalaire, qui, comme nous l'avons déjà expliqué, contient une part de polarisation liée à la réorganisation de la densité électronique lors de la formation de la liaison métal-ligand. Ces deux termes compensent largement l'augmentation de la répulsion de Pauli liée à la contraction des distances. Globalement, la diminution du nombre de chlorures stabilise fortement les complexes par effet électrostatique, et renforce donc l'affinité du ligand pour les terres rares.

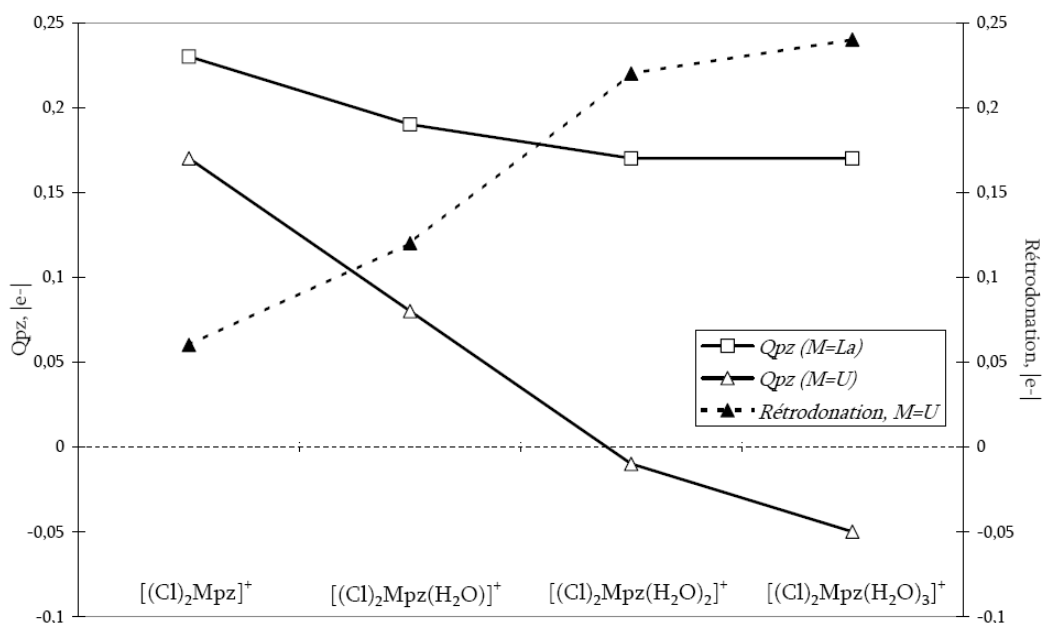
TABLEAU 3.1 – Contributions énergétiques (en eV) de l'interaction La-pyrazine.

	$\Delta E_{Pauli}$	$\Delta E_{elec}$	$\Delta E_{orb}$	$\Delta E_{tot}$
$[\text{Cl}_3\text{Lapz}]$	1,54	-2,19	-0,38	-1,03
$[\text{Cl}_2\text{Lapz}]^+$	1,92	-2,50	-1,05	-1,63
$[\text{ClLapz}]^{2+}$	2,88	-3,06	-2,98	-3,15

## 3.2 Effet des molécules d'eau

Nous nous intéressons à présent à l'effet des molécules d'eau. La figure 3.3 représente l'évolution de la charge de Mulliken de la pyrazine dans la série  $[\text{Cl}_2\text{Mpz}]^+$ ,  $[\text{Cl}_2\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{pz}]^+$ ,  $[\text{Cl}_2\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\text{pz}]^+$  et  $[\text{Cl}_2\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3\text{pz}]^+$  ( $M=\text{La, U}$ ). Les molécules d'eau se comportent à peu près comme la pyrazine pour la série chlorée précédente : leur léger pouvoir donneur leur permet de compenser la perte d'un chlorure en trans-

FIGURE 3.3 – Evolution de la charge de Mulliken de la pyrazine Qpz en fonction du nombre de molécules d'eau, et amplitude de la rétrodonation pour les complexes de l'uranium.



férent en moyenne 0,1 |e-| chacune au centre métallique. La charge de la pyrazine diminue alors légèrement par rapport aux complexes  $[Cl_2Mpz]^+$  car le déficit électronique du métal est moindre. Là encore, les effets sont beaucoup plus marqués pour les complexes de l'uranium. L'ajout de molécules d'eau permet au métal de rétrocéder à nouveau des électrons à la pyrazine (courbe en pointillés, figure 3.3), ce qui explique la chute brutale de la charge du ligand. Qpz redevient même négative pour les complexes avec deux et trois molécules d'eau coordonnées. Mais, tout comme pour la pyrazine au paragraphe précédent, le pouvoir donneur des molécules d'eau reste limité et ne compense pas totalement la perte d'un chlorure. Même en présence de trois molécules d'eau, la rétrodonation n'atteint que 0,24 |e-| dans  $[Cl_2M(H_2O)_3pz]^+$ , alors qu'elle valait 0,31 |e-| dans  $Cl_3Upz$ . L'étude de la série des complexes monochlorés  $[ClMpz]^{2+}$ ,  $[ClM(H_2O)pz]^{2+}$ ,  $[ClM(H_2O)_2pz]^{2+}$  et  $[ClM(H_2O)_3pz]^{2+}$  confirme d'ailleurs cette conclusion puisque la rétrodonation n'y dépasse pas les 4%. En fait, l'étude des charges de Mulliken dans ces complexes montre que c'est l'ion chlorure, fortement déficitaire en électrons, qui capte la majorité des électrons donnés par les

molécules d'eau, de sorte que la charge du métal se maintient constante. Le ligand pyrazine voit malgré tout sa charge diminuer. Pour la série dichlorée (figure 3.3), ce phénomène est accentué : dans le cas du lanthane, nous observons que la charge de la pyrazine n'évolue quasiment pas entre les complexes mono, di et tri-aquo, et se maintient autour de 0,17 |e-|. Là encore, ce sont les ions chlorure qui profitent de l'apport électronique des molécules d'eau, et leur charge s'accroît de -0,26 |e-| dans le complexe  $[\text{Cl}_2\text{Lapz}]^+$ , à -0,47 |e-| dans  $[\text{Cl}_2\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3\text{pz}]^+$  (voir tableau 3.2). Dans le complexe tri-aquo, le lanthane voit même sa charge augmenter au profit des anions chlorure. Il est très intéressant de remarquer que les mêmes tendances sont obtenues dans le cas des complexes isostructuraux de curium et de gadolinium, suggérant que la nature du métal n'influence pas la liaison métal-ligand. Le tableau 3.2 présente ainsi les charges calculées pour les complexes du curium. Afin d'analyser un peu mieux cette tendance, nous avons ensuite testé l'influence du nombre de ligands pyrazine.

TABLEAU 3.2 – Charges de Mulliken dans les complexes monochlorés du lanthane et du curium, en |e-|.

	$Q_M$	$Q_{\text{Cl}^-}$	$Q_{\text{H}_2\text{O}}$	$Q_{\text{pz}}$
$[\text{Cl}_2\text{La}(\text{pz})]^+$	1,30	-0,26 ; -0,27	-	0,23
$[\text{Cl}_2\text{La}(\text{H}_2\text{O})\text{pz}]^+$	1,33	-0,32 ( $\times 2$ )	0,12	0,19
$[\text{Cl}_2\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2\text{pz}]^+$	1,36	-0,39 ; -0,40	0,13 ( $\times 2$ )	0,17
$[\text{Cl}_2\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3\text{pz}]^+$	1,47	-0,47 ( $\times 2$ )	0,13 ; 0,08 ; 0,09	0,17
$[\text{Cl}_2\text{Cm}(\text{pz})]^+$	1,25	-0,24 ; -0,25	-	0,24
$[\text{Cl}_2\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})\text{pz}]^+$	1,29	-0,30 ( $\times 2$ )	0,11	0,20
$[\text{Cl}_2\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_2\text{pz}]^+$	1,33	-0,34 ; -0,37	0,10 ( $\times 2$ )	0,18
$[\text{Cl}_2\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_3\text{pz}]^+$	1,41	-0,45 ; -0,44	0,09 ( $\times 2$ ) ; 0,12	0,18

### 3.3 Effet des ligands pyrazine

Nous étudions ici la série de complexes  $[\text{Cl}_2\text{M}(\text{pz})]^+$ ,  $[\text{Cl}_2\text{M}(\text{pz})_2]^+$  et  $[\text{Cl}_2\text{M}(\text{pz})_3]^+$ ,  $\text{M}=\text{La}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Cm}$ . Le tableau 3.3 résume les charges de Mulliken calculées pour la pyrazine dans chaque cas. Il y apparaît très clairement que la charge  $Q_{\text{pz}}$

n'évolue pas d'un métal à l'autre, alors que nous nous attendrions d'après les résultats du chapitre précédent à ce que le curium développe une interaction métal-ligand un peu plus covalente que le gadolinium. À titre de comparaison, nous donnons les charges pour les complexes  $[\text{ClM}(\text{pz})_3]^{2+}$  et  $[\text{M}(\text{pz})_3]^{3+}$ . La charge de la pyrazine augmente logiquement lorsqu'on enlève un chlore, mais reste identique pour les trois métaux. En l'absence de chlorure (complexe  $[\text{M}(\text{pz})_3]^{3+}$ ) en revanche, nous commençons à distinguer une légère différence entre le curium ( $Q_{\text{pz}}=0,44$  |e-|) et le gadolinium ( $Q_{\text{pz}}=0,39$  |e-|). Cette différence est certes très faible pour chaque ligand pris individuellement, mais commence à devenir significative lorsque l'on cumule les effets des trois ligands. L'important ici est d'observer que, mis à part l'uranium dont les propriétés de liaison sont assez atypiques, aucune différence dans la liaison métal-ligand n'est perceptible entre le gadolinium et le curium dès lors que des contre-ions chlorure sont présents en première sphère de coordination. Ces tendances sont tout à fait en accord avec les résultats de Guillaumont [7] et Troxler et al. [8] : en présence de contre-ions, la liaison métal-ligand est régie par les interactions électrostatiques, et aucune différence entre lanthanides et actinides mineurs n'est observable.

TABLEAU 3.3 – Charge de Mulliken du ligand pyrazine, en |e-|.

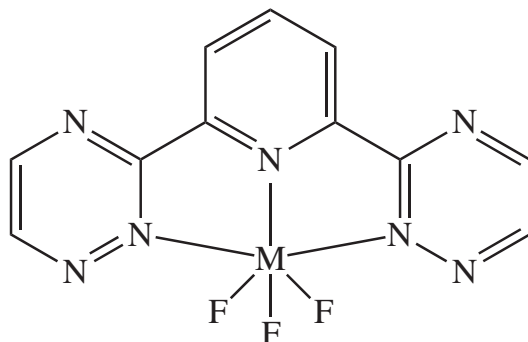
	<b>La</b>	<b>Cm</b>	<b>Gd</b>
$[\text{Cl}_2\text{M}(\text{pz})]^+$	0,23	0,24	0,23
$[\text{Cl}_2\text{M}(\text{pz})_2]^+$	0,18 (×2)	0,19 (×2)	0,18 (×2)
$[\text{Cl}_2\text{M}(\text{pz})_3]^+$	0,17 (×3)	0,18 (×3)	0,17 (×3)
$[\text{ClM}(\text{pz})_3]^{2+}$	0,25	0,26	0,24
$[\text{M}(\text{pz})_3]^{3+}$	0,41	0,44	0,39

### 3.4 Cas des systèmes $\text{F}_3\text{M-HBTP}$

Nous laissons maintenant de côté les petits systèmes modèles de la pyrazine pour envisager le cas des complexes 1 :1 de la HBTP. Cette stœchiométrie, bien que moins étudiée que le ratio métal-ligand 1 :3, a été obtenue pour des lanthanides lors d'études thermodynamiques [16]. Des systèmes 1 :2 ont également été caractérisés par diffraction des rayons X avec la HBTP ( $[\text{M}(\text{HBTP})_2(\text{NO}_3)_3]$ ,  $\text{M}=\text{Nd}, \text{Pr}$ , ref.[17]) ou la



FIGURE 3.4 – Représentation des systèmes modèles  $F_3M$ -HBTP étudiés,  $M=La, U, Cm$ .



iBu-BTP ([Nd(iBu-BTP)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(HOEt)], ref. [18]). Plus généralement, il est connu que la nature des substituants alkyl de la RBTP et la taille du cation métallique peuvent influencer la stœchiométrie de complexation.

Nous nous sommes intéressés à des complexes de formule générale  $F_3M$ -HBTP ( $M=La, U, Cm$ , figure 3.4) afin de pouvoir comparer leur comportement à celui d'autres complexes 1 : 1 d'azabenzènes ( $F_3ML$ ,  $L=pyridine, triazine, pyrazine...$ ) précédemment calculés au laboratoire [14]. Nous nous limiterons dans ce paragraphe à citer les principaux résultats obtenus pour les complexes  $F_3M$ -HBTP, et nous renvoyons le lecteur à l'article [14] pour les comparaisons avec les autres ligands. Seuls les complexes du lanthane, de l'uranium et du curium ont été obtenus, car dans le cas du gadolinium, nous avons rencontré des problèmes de convergence électronique. Pour chaque métal, nous avons analysé successivement les distances métal-ligand, les contributions énergétiques issues de la méthode de Ziegler, les charges de Mulliken et NPA (calculées avec le code Gaussian), et le remplissage orbitalaire. Globalement, le comportement du curium ne se distingue pas de celui du lanthane : les distances curium-HBTP sont logiquement plus courtes à cause du plus petit rayon ionique de  $Cm^{3+}$ , mais les énergies et les charges ne révèlent aucune différence significative. Dans les deux cas, nous observons des phénomènes de donation sur les orbitales f et d vacantes du métal. Le curium présente un léger effet de rétrodonation (-0,06 |e| selon l'approche de Mulliken), trop faible cependant pour être significatif. Le cas de l'uranium est en revanche plus intéressant : comme nous le voyons au tableau 3.4, les distances U-HBTP sont remarquablement courtes par rapport aux autres métaux, et en particulier par rapport au curium dont le rayon ionique est pourtant

inférieur. La charge du métal est également très élevée à 2,18 |e-| tandis que le ligand HBTP gagne 0,64 |e-|. Le complexe  $F_3U(III)$ -HBTP s'apparente alors plutôt à la forme  $F_3U(IV)$ -HBTP<sup>-</sup>, ce que confirme d'ailleurs l'analyse orbitale : seules deux orbitales occupées à caractère f majoritaire sont clairement identifiables. Sur la troisième orbitale normalement f dans U(III), la participation de la HBTP atteint 74%, si bien que cette orbitale perd son caractère métallique au profit du ligand. Dans le cas de la HBTP, il n'est donc pas possible d'obtenir le complexe d'uranium(III) puisque celui-ci s'oxyde en U(IV). Notons que ce phénomène d'oxydation est assez commun du point de vue expérimental, comme l'ont notamment montré Mehdoui et al. [19] lors de l'étude d'une série de complexes d'azabenzènes de formule  $Cp_3UL$ , Cp=cyclopentadienyl substitué ; L=azabenzène.

TABLEAU 3.4 – Données structurales et charges de Mulliken pour les complexes modèles  $F_3M$ -HBTP, M=La, U, Cm.  $N_{py}$  : azote pyridinique central de la HBTP -  $N_{tz}$  : azote coordonnant des triazines latérales de la HBTP.

	<b>F<sub>3</sub>La-HBTP</b>	<b>F<sub>3</sub>U-HBTP</b>	<b>F<sub>3</sub>Cm-HBTP</b>
d(M-N <sub>py</sub> ), Å	2,88	2,54	2,71
d(M-N <sub>tz</sub> ), Å	2,77 (×2)	2,49 ; 2,46	2,73 ; 2,92
d(M-F), Å	2,17 ; 2,20 (×2)	2,06 (×2) ; 2,08	2,10 ; 2,11 ; 2,12
q <sub>M</sub> ,  e-	1,72	2,18	1,71
q <sub>F</sub> ,  e-	-0,63 (×3)	-0,51 (×2) ; -0,52	-0,60 (×3)
q <sub>HBTP</sub> ,  e-	0,17	-0,64	0,09

### 3.5 Conclusion

Les études précédentes nous ont permis de montrer combien il est important de bien maîtriser la sphère de coordination des actinides et des lanthanides lorsque l'on souhaite les différencier du point de vue de la covalence. Nous avons vu sur quelques systèmes modèles que la présence de contre-ions coordonnés au métal empêchait toute différenciation entre le curium et les lanthanides à cause d'un effet "d'écran-tage" des contre-ions qui captent tout excédent électronique aux dépens de la liaison métal-ligand. La stœchiométrie 1 :3 de la BTP qui exclut tout contre-ion ou mo-

lécule de solvant de la première sphère de coordination explique donc en partie sa sélectivité pour les actinides. Il serait bien entendu intéressant pour la suite d'étudier l'influence des ions nitrates présents dans le milieu d'extraction, ce qui a déjà été fait en partie par D. Guillaumont [7] sur des systèmes modèles.

Une partie des résultats présentés dans ce chapitre ont été inclus dans un article plus général sur l'étude de la liaison métal-ligand dans des complexes modèles d'azabenzènes : P. Maldivi, L. Petit, C. Adamo, V. Vetere, *C.R. Chim* **2007**, sous presse (article invité).

# Bibliographie

*Partie III - Chapitre 3*

- [1] C.J. Kepert, L. Weimin, B.W. Skelton, A.H. White, *Aust. J. Chem.* **1994**, *47*, 365.
- [2] J-C. Berthet, Y. Miquel, P.B. Iveson, M. Nierlich, P. Thuéry, C. Madic, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3265.
- [3] R. Wietzke, M. Mazzanti, J-M. Latour, J. Pécaut, P-Y. Cordier, C. Madic, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6690.
- [4] M.G.B. Drew, M.J. Hudson, P.B. Iveson, C. Madic, M.L. Russell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2711.
- [5] J-C. Berthet, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *Polyhedron* **2003**, *22*, 3475.
- [6] D. Guillaumont, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6893.
- [7] D. Guillaumont, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2006**, *771*, 105.
- [8] L. Troxler, A. Dedieu, F. Hutschka, G. Wipff, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1998**, *431*, 151.
- [9] G. Suresh, M.S. Murali, J.N. Mathur, *Radiochim. Acta* **2003**, *91*, 127.
- [10] M. Mazzanti, R. Wietzke, J. Pécaut, J-M. Latour, P. Maldivi, M. Rémy, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2389.
- [11] J-C. Berthet, C. Rivière, Y. Miquel, M. Nierlich, C. Madic, M. Ephritikhine, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1439.
- [12] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.
- [13] V. Vetere, P. Maldivi, C. Adamo, *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, *91*, 321.
- [14] P. Maldivi, L. Petit, C. Adamo, V. Vetere, *C.R. Chim* **2007**, sous presse.
- [15] T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1.

- [16] M. Miguiditchian, D. Guillaneux, N. Francois, S. Airvault, S. Ducros, D. Thauvin, C. Madic, M. Illemassene, G. Lagarde, J.C. Krupa, *Nucl. Sci. Engineering* **2006**, *153*, 223.
- [17] C. Boucher, M.G.B. Drew, P. Giddings, L.M. Harwood, M.J. Hudson, P.B. Iveson, C. Madic, *Inorg. Chem. Comm.* **2002**, *5*, 596.
- [18] M.G.B. Drew, D. Guillaneux, M.J. Hudson, P.B. Iveson, C. Madic, *Inorg. Chem. Comm.* **2001**, *4*, 462.
- [19] T. Mehdoui, J-C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Dalton Trans.* **2004**, 579.



# Chapitre 4

## Comparaison des ligands MeBTP et Terpy

Dans les chapitres précédents, nous avons tout d'abord mis à profit les méthodes d'analyse de population pour caractériser la covalence dans la liaison actinide lourd-ligand. Nous nous sommes ensuite intéressés à l'effet des contre-ions pour essayer de comprendre dans quelle mesure la stœchiométrie 1 :3 des complexes de la BTP était à l'origine de ses bonnes performances à l'extraction. Nous allons dans ce chapitre et dans le suivant continuer notre caractérisation de la covalence dans les complexes de la BTP, en regardant plus spécifiquement les aspects énergétiques.

Comme nous l'avons vu auparavant, les calculs théoriques peuvent être d'une aide précieuse pour comprendre et interpréter des résultats expérimentaux. Les méthodes d'analyse de population peuvent par exemple donner une vision de la liaison métal-ligand plus fine que les méthodes de caractérisation expérimentale. Dans la mesure du possible, chaque méthode de calcul doit être néanmoins confrontée aux données expérimentales pour s'assurer de sa validité. Dans toutes les études précédentes, nous avons ainsi comparé nos géométries optimisées aux structures expérimentales (diffraction des rayons X ou EXAFS) car ce sont bien souvent les seules données disponibles. Depuis quelques années cependant, plusieurs études thermodynamiques sont parues dans la littérature dans lesquelles la complexation des actinides trivalents est comparée à celles de leurs homologues lanthanidiques [1]-[8]. Ces études sont extrêmement intéressantes car, même si les analyses structurales rendent compte des effets de covalence, seules des données énergétiques (constantes de complexation,

énergies libres) peuvent réellement expliquer la sélectivité vis-à-vis des actinides. Du point de vue théorique, il est important de voir si nos méthodes de calcul, jusque là validées par des comparaisons structurales, reproduisent également bien les données énergétiques. A ce jour, peu de travaux ont adopté une telle démarche sur des complexes d'éléments f trivalents [9, 10, 11]. C'est l'objet des calculs présentés dans ce chapitre.

#### 4.1 Présentation des systèmes étudiés

Nous nous intéressons ici aux expériences de compétition par RMN du proton récemment menées par Berthet et al. [7, 12] sur les ligands MeBTP et Terpy (voir figure 4.1). La figure 4.2 illustre les trois principales réactions étudiées. Les deux premières témoignent de la plus forte *affinité* de la MeBTP pour les éléments f (lanthanide et actinide) par rapport à la Terpy puisque les complexes 1 :3 de la MeBTP se forment quantitativement aux dépens des complexes de la terpyridine quel que soit le métal, cérium ou uranium. La dernière réaction montre quant à elle la plus grande *sélectivité* de la MeBTP pour les actinides (uranium) par rapport aux lanthanides (cérium), le complexe de cérium ne se formant qu'une fois tous les cations  $U^{3+}$  complexés. Dans la première partie (chapitre 3), nous avons souligné le difficile compromis à trouver entre l'*affinité* des extractants pour les terres rares, qui augmente avec leur dureté et repose donc sur des interactions électrostatiques, et leur *sélectivité* pour les actinides, exacerbée par leur mollesse et donc leur degré de covalence avec le métal.

Dans ce qui suit, nous allons tenter de reproduire ces tendances, et d'en ex-

FIGURE 4.1 – Schéma de la R-BTP (2,6-di(1,2,4-triazin-3-yl)pyridine) notée MeBTP pour R=Me et HBTP pour R=H (à gauche). A droite, schéma de la terpyridine notée Terpy.

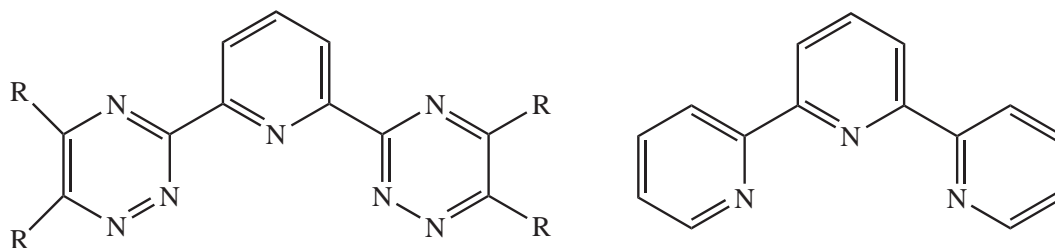
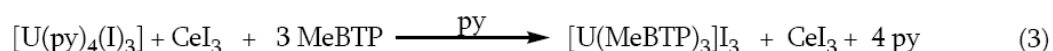
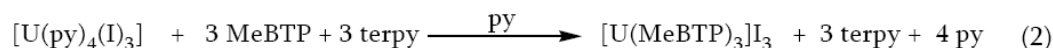




FIGURE 4.2 – Réactions de compétition MeBTP/Terpy étudiées expérimentalement, ref.[7].



pliquer l'origine. Pour cela, nous avons considéré les complexes  $[\text{U}(\text{MeBTP})_3]^{3+}$ ,  $[\text{Ce}(\text{MeBTP})_3]^{3+}$ ,  $[\text{U}(\text{Terpy})_3]^{3+}$  et  $[\text{Ce}(\text{Terpy})_3]^{3+}$ . Compte tenu de la taille importante des systèmes, une étude thermodynamique classique incluant le calcul des fréquences vibrationnelles serait extrêmement lourde, et ne serait pas vraiment utile puisque les réactions de compétition expérimentales sont purement qualitatives : aucune grandeur thermodynamique, entropie ou enthalpie, n'a été mesurée. Il est en revanche possible en suivant la méthode de décomposition énergétique de Ziegler [13] d'étudier la stabilité relative de la liaison métal-ligand, et l'origine de cette stabilité. Expérimentalement [7, 12], les complexes de cérium et d'uranium présentent des différences de distances métal-ligand assez marquées. Nous nous attendons donc à des effets de covalence bien distincts entre ces complexes, si bien que la méthode de décomposition énergétique devrait suffire pour percevoir des différences. Cela signifie également que la différenciation MeBTP/Terpy n'est pas uniquement liée à des effets de solvant. Enfin, tous les complexes présentant la même stœchiométrie métal-ligand 1 :3, nous pouvons raisonnablement supposer que le terme entropique évolue peu d'un métal à l'autre, et influence donc assez peu les équilibres de complexation.

## 4.2 Méthodologie de calcul

Tous les calculs ont été réalisés par DFT avec le code ADF [14], selon la même procédure que dans les chapitres précédents : fonctionnelle BP86 [15], effets relativistes scalaires ZORA, cœurs gelés et base de valence TZ2P. Plusieurs études récentes ont suggéré que, pour les calculs énergétiques, la DFT ne donnait qu'un accord qualitatif avec l'expérience, les méthodes post-Hartree-Fock étant nécessaires pour obtenir des

valeurs fiables [9, 10]. Dans notre cas, nos systèmes sont bien trop gros pour envisager des calculs post-Hartree-Fock. De plus, nous savons très bien que la méthode de décomposition énergétique donne des valeurs sans signification physique directe, et que seules les tendances relatives d'un complexe à l'autre sont exploitables. Comme justifié dans la deuxième partie de cette thèse (chapitre 4), le couplage spin-orbite peut être négligé car le nombre et la nature des couches ouvertes ne sont pas modifiés lors de la complexation : nous pouvons supposer que les effets du couplage spin-orbite sont à peu près similaires entre le cation isolé et complexé, et qu'ils se compensent donc.

Dans cette étude, nous avons divisé l'énergie de complexation en trois termes :

$$\Delta E_{cx} = \Delta E_{prep} + \Delta E_{liaison} + \Delta E_{int-3L} \quad (4.1)$$

$\Delta E_{prep}$  est l'énergie de préparation, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour faire passer le métal et les ligands de leurs géométries d'équilibre à leurs géométries dans le complexe.  $\Delta E_{liaison}$  est l'énergie de la liaison métal-ligand dans le complexe, telle qu'obtenue par la méthode de décomposition énergétique de Ziegler (méthode de l'état de transition, ref. [13]). Nous renvoyons le lecteur au deuxième chapitre de cette partie pour plus de détails. Dans notre cas, les ligands ont été considérés comme un seul fragment, et chaque terme de la décomposition énergétique évalue donc l'interaction du métal avec les trois ligands simultanément. Le terme  $\Delta E_{liaison}$  ne tient donc pas compte des interactions entre les ligands qui sont évaluées à part, dans le terme  $\Delta E_{int-3L}$ . L'erreur de BSSE est de l'ordre de 0,3 eV pour les complexes 1 :3 de la HBTP, et peut donc être négligée en comparaison des valeurs énergétiques obtenues ici.

Concernant les effets de solvant, les réactions de compétition ont lieu dans la pyridine et l'acétonitrile sans aucun contre-ion à fort pouvoir coordinant. La stœchiométrie métal-ligand 1 :3 est ainsi favorisée, et les contre-ions sont exclus de la première sphère de coordination. Plusieurs études théoriques, dont celle présentée au chapitre précédent, ont montré que la présence de contre-ions en première sphère de coordination influençait grandement la nature de la liaison métal-ligand [16, 17, 18]. Par ailleurs, la sphère de coordination est ici parfaitement connue au niveau expérimental [7], ce qui nous évite d'avoir à faire des hypothèses à cet égard. Enfin, le cérium et l'uranium ayant la même sphère de coordination, nous pouvons légitimement considérer que les effets de solvant y sont similaires, et donc qu'ils n'influencent pas les

tendances relatives de l'énergie. Nous avons malgré tout fait un test en solvant avec le modèle de continuum COSMO (COnductor like Screening Model, ref.[19],  $\epsilon=12,4$  pour la pyridine) sur le complexe  $[\text{La}(\text{MeBTP})_3]^{3+}$ . Les rayons atomiques ont été pris dans la littérature [20] :  $r_{\text{La}}=2,32 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{N}}=1,61 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{C}}=1,70 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{H}}=1,35 \text{ \AA}$ . Aucune différence significative par rapport au calcul en phase gaz n'a toutefois été observée.

## 4.3 Résultats

### 4.3.1 Analyse géométrique

Les optimisations des complexes de la Terpy et de la MeBTP ont été effectuées à partir des structures cristallographiques disponibles [7]. Dans le cas du complexe  $[\text{U}(\text{MeBTP})_3]^{3+}$ , seule la structure RX avec le ligand isopropyl-BTP est disponible, et nous avons donc remplacé les groupements isopropyl par des substituants methyl. Ces structures expérimentales ont été totalement optimisées, sans aucune contrainte. Les distances métal-azote calculées sont données au tableau 4.1. L'uranium et le cérium au degré d'oxydation 3 ont un rayon ionique semblable ( $r_{\text{U}^{3+}} = 1,025 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Ce}^{3+}} = 1,01 \text{ \AA}$  pour la coordination 6) et il est donc pertinent de comparer leurs distances M-N. L'accord avec l'expérience est très bon, avec une erreur moyenne de  $0,02 \text{ \AA}$ . Nous

TABLEAU 4.1 – Distances métal-ligand (en  $\text{\AA}$ ) issues des optimisations de géométrie pour les complexes de la Terpy et de la MeBTP. Les valeurs expérimentales [7] sont mentionnées entre parenthèses.  $\text{N}_c$  : azote coordinant sur le cycle central ;  $\text{N}_l$  : azotes coordinaants sur les cycles latéraux.

	$[\text{Ce}(\text{Terpy})_3]^{3+}$	$[\text{U}(\text{Terpy})_3]^{3+}$	$[\text{Ce}(\text{MeBTP})_3]^{3+}$	$[\text{U}(\text{MeBTP})_3]^{3+}$
$d(\text{M}-\text{N}_c), \text{ \AA}$	2,68 (2,662±0,0007)	2,56 (2,623±0,0002)	2,64 (2,64±0,002)	2,53 (2,55±0,002)
$d(\text{M}-\text{N}_l), \text{ \AA}$	2,68 (2,64±0,004)	2,62 (2,63±0,004)	2,63 (2,61±0,002)	2,56 (2,54±0,002)

reproduisons également bien la contraction des distances U-ligand par rapport aux distances Ce-ligand :  $-0,08 \text{ \AA}$  à la fois pour la Terpy et la MeBTP, contre  $-0,09 \text{ \AA}$

et -0,03 Å expérimentalement. Il faut néanmoins souligner que la contraction des distances dans les complexes de la MeBTP est surestimée par rapport à l'expérience.

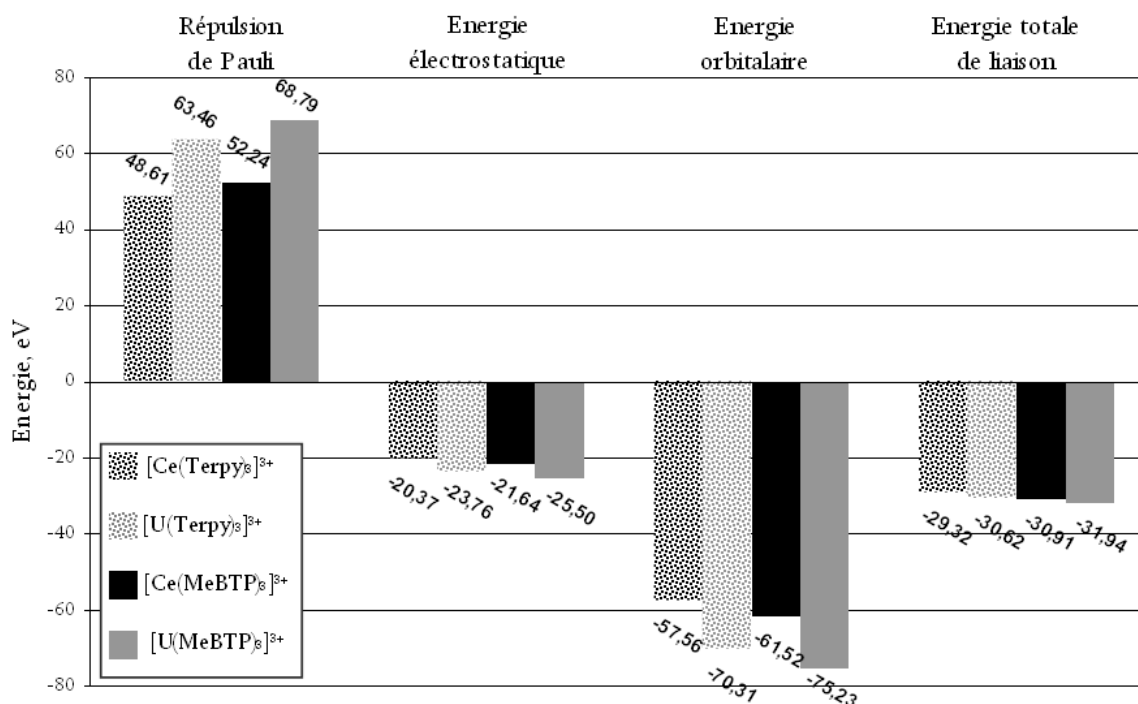
### 4.3.2 Analyse énergétique

Dans cette étude, nous avons choisi de décomposer l'énergie  $\Delta E_{cx}$  de la réaction de complexation  $M^{3+} + 3L \longrightarrow [M(L)_3]^{3+}$  en trois termes, tels que nous l'avons expliqué dans le paragraphe méthodologique. Le tableau 4.2 rassemble les valeurs obtenues pour chacun de ces termes. Nous insistons sur le fait que ces valeurs n'ont aucune signification physique, et que seules les tendances relatives sont exploitables. L'énergie d'interaction des trois ligands dans la géométrie du complexe ( $\Delta E_{int-3L}$ ) varie peu d'un système à l'autre. L'énergie de préparation  $\Delta E_{prep}$  est également semblable pour un ligand donné entre le cérium et l'uranium. La variation entre la Terpy et la MeBTP est en revanche plus importante, mais suit la même tendance que l'énergie de liaison  $\Delta E_{liaison}$  en stabilisant plus la MeBTP par rapport à la Terpy. Dans notre approche, nous partons de l'hypothèse expérimentale que l'affinité et la sélectivité relatives de la Terpy et de la MeBTP sont notamment liées à des différences de covalence, et donc que l'évaluation de l'énergie totale de liaison  $\Delta E_{liaison}$  doit permettre de reproduire les tendances des réactions de compétition. Nous nous concentrons donc à présent sur la décomposition énergétique du terme  $\Delta E_{liaison}$ , telle qu'illustrée sur la figure 4.3. Globalement, nous constatons que les complexes de la MeBTP, uranium et cérium, ont une énergie de liaison métal-ligand plus stabilisante que pour le ligand Terpy. De même, l'énergie de liaison est toujours plus négative dans les complexes d'uranium que dans les complexes de

TABLEAU 4.2 – Evaluation de la stabilité relative des complexes de la Terpy et de la MeBTP.

	[Ce(Terpy) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	[U(Terpy) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	[Ce(MeBTP) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	[U(MeBTP) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>
$\Delta E_{prep}$ , eV	2,10	2,31	0,10	0,67
$\Delta E_{int-3L}$ , eV	1,31	1,53	1,52	1,65
$\Delta E_{liaison}$ , eV	-29,32	-30,62	-30,91	-31,94
$\Delta E_{cx}$ , eV	-25,91	-26,78	-29,29	-29,62

FIGURE 4.3 – Décomposition énergétique des différentes contributions mises en jeu dans la réaction de complexation du cation  $M^{3+}$  aux ligands Terpy et MeBTP pris comme un seul fragment.

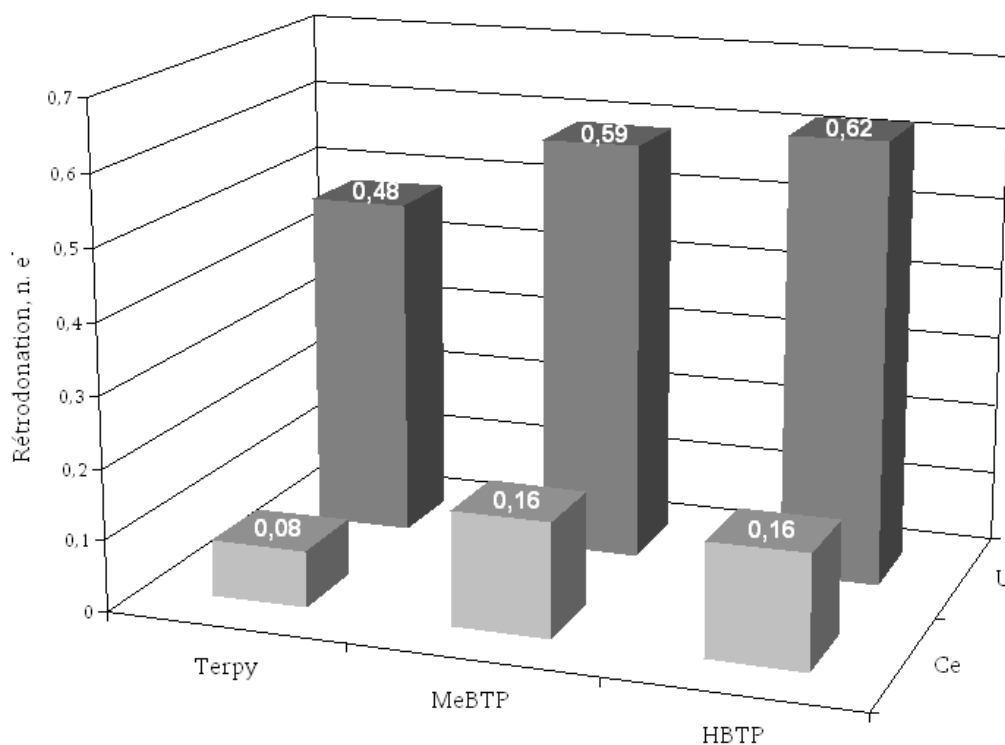


cérium. Pourtant, la contraction des distances uranium-ligand par rapport au cérium-ligand a un effet déstabilisant à cause de la répulsion de Pauli. Cet effet est toutefois largement compensé par le terme orbitaire, suggérant bien entendu une covalence accrue dans la liaison uranium-ligand. Comme souligné au chapitre 2, la contribution orbitaire contient cependant un terme de polarisation que nous ne pouvons pas calculer indépendamment.  $U^{3+}$  et  $Ce^{3+}$  ayant des rayons ioniques similaires, le terme de polarisation sera supérieur dans les complexes d'uranium où la distance métal-ligand est plus courte que dans les complexes de cérium. Il n'est donc pas possible de pouvoir évaluer l'importance de la covalence à partir du seul terme  $\Delta E_{orb}$ , et une analyse orbitaire est pour cela nécessaire.

### 4.3.3 Analyse orbitale

La rétrodonation dans les complexes de terres rares correspond au transfert de charge entre les orbitales f occupées du métal et les orbitales vacantes  $\pi^*$  du ligand. Dans l'analyse orbitale, son amplitude se mesure aisément comme le pourcentage d'orbitales  $\pi^*$  du ligand présent sur les orbitales occupées à caractère f majoritaire ( $f^1$  pour le cérium,  $f^3$  pour l'uranium). La figure 4.4 donne l'amplitude de la ré-

FIGURE 4.4 – Amplitude de la rétrodonation (nombre d'électrons, n.e-) pour les complexes de la Terpy, de la MeBTP et de la HBTP.



trodonation dans chacun des complexes étudiés. Nous constatons aisément que le maximum de rétrodonation est obtenu dans les complexes d'uranium : 0,59 |e-| avec la MeBTP par exemple, contre 0,16 |e-| pour le complexe isostructural de cérium. Avec la terpyridine, l'amplitude de la rétrodonation diminue un peu, mais la différence uranium/cérium reste tout aussi prononcée. Du point de vue de la donation en revanche, les différences sont bien moins nettes. Notons toutefois qu'elle se localise essentiellement sur les orbitales d vacantes du métal (5d pour le cérium, 6d

pour l'uranium), et qu'elle est légèrement plus importante avec la Terpy qu'avec la MeBTP : +0,10 |e-| de  $[\text{Ce}(\text{MeBTP})_3]^{3+}$  à  $[\text{Ce}(\text{Terpy})_3]^{3+}$ , +0,12 |e-| dans le cas de l'uranium.

#### 4.3.4 Quelques résultats complémentaires

Nous souhaitons pour finir mentionner deux autres types d'analyses testés dans cette étude.

Comme suggéré par Lein et al. [21], le rapport de l'énergie électrostatique et de l'énergie orbitale, telles qu'obtenues par la méthode de décomposition énergétique, peut donner une mesure approximative du degré de covalence dans la liaison métal-ligand. Le problème dans notre cas est que le terme de polarisation inclus dans la contribution orbitale est prédominant car le cation métallique est fortement chargé, et que sa charge n'est écrantée par aucun contre-ion. Dans le tableau 4.3, le rapport  $\frac{\Delta E_{elec}}{\Delta E_{orb}}$  pour nos systèmes indique une liaison fortement covalente, en contradiction avec les données connues sur ces systèmes, où la liaison métal-ligand est principalement ionique. Par ailleurs, aucune distinction entre les complexes d'uranium et de cérium n'est alors visible.

Nous avons également effectué l'analyse énergétique en considérant l'uranium dans

TABLEAU 4.3 – Pourcentage des contributions électrostatiques et orbitales à la liaison métal-ligand.

	$[\text{Ce}(\text{Terpy})_3]^{3+}$	$[\text{U}(\text{Terpy})_3]^{3+}$	$[\text{Ce}(\text{MeBTP})_3]^{3+}$	$[\text{U}(\text{MeBTP})_3]^{3+}$
% elec	26,1	25,3	26,0	25,3
% orb	73,9	74,7	74,0	74,7

la géométrie des complexes de cérium et inversement. Les résultats sont présentés au tableau 4.4. L'idée était de dissocier l'effet du cation de l'effet de la distance métal-ligand. L'uranium et le cérium ont des rayons ioniques similaires, si bien qu'à géométrie égale, le terme électrostatique n'est guère modifié. La polarisation peut en revanche être affectée car elle dépend de la distribution de charge. De même, la répulsion de Pauli diminue systématiquement avec le cérium car le nombre d'électrons  $y$  est moins important qu'avec l'uranium. Lorsque le cérium est inséré dans un com-

TABLEAU 4.4 – Comparaison des résultats pour l’uranium dans la géométrie des complexes de cérium et vice-versa. Les données relatives aux géométries à l’équilibre (eq.) pour chaque métal sont également données à titre de comparaison.

	M=Ce, eq.	M=U, eq.	M=Ce dans géométrie U	M=U dans géométrie Ce
$[M(\text{Terpy})_3]^{3+}$				
$\Delta E_{\text{Pauli}}$ , eV	48,61	63,46	57,21	53,63
$\Delta E_{\text{elec}}$ , eV	-20,37	-23,76	-23,48	-20,36
$\Delta E_{\text{orb}}$ , eV	-57,56	-70,31	-63,33	-63,22
$\Delta E_{\text{liaison}}$ , eV	-29,32	-30,62	-29,60	-29,94
Rétrodonation, n. e-	0,08	0,48	0,16	0,30
$[M(\text{MeBTP})_3]^{3+}$				
$\Delta E_{\text{Pauli}}$ , eV	52,24	68,79	61,79	57,84
$\Delta E_{\text{elec}}$ , eV	-21,64	-25,50	-25,03	-21,77
$\Delta E_{\text{orb}}$ , eV	-61,52	-75,23	-67,45	-67,88
$\Delta E_{\text{liaison}}$ , eV	-30,91	-31,94	-30,69	-31,80
Rétrodonation, n. e-	0,16	0,59	0,25	0,47

plexe à la place de l’uranium, la contraction des distances par rapport à sa géométrie d’équilibre renforce la rétrodonation : +0,08 |e-| dans le complexe de la Terpy, +0,09 |e-| avec la MeBTP. Dans le cas du complexe de la Terpy, l’augmentation du terme orbitalaire est telle que le complexe  $[\text{Ce}(\text{Terpy})_3]^{3+}$  dans la géométrie de l’uranium a une énergie totale de liaison plus stabilisante que dans sa géométrie d’équilibre. Avec la MeBTP, les différences de géométries entre cérium et uranium sont plus marquées, si bien que la répulsion de Pauli y est plus déstabilisante. Dans les deux cas cependant, la rétrodonation reste supérieure avec l’uranium, ce qui montre bien qu’il est plus à même que le cérium de rétrocéder une partie de ses électrons.



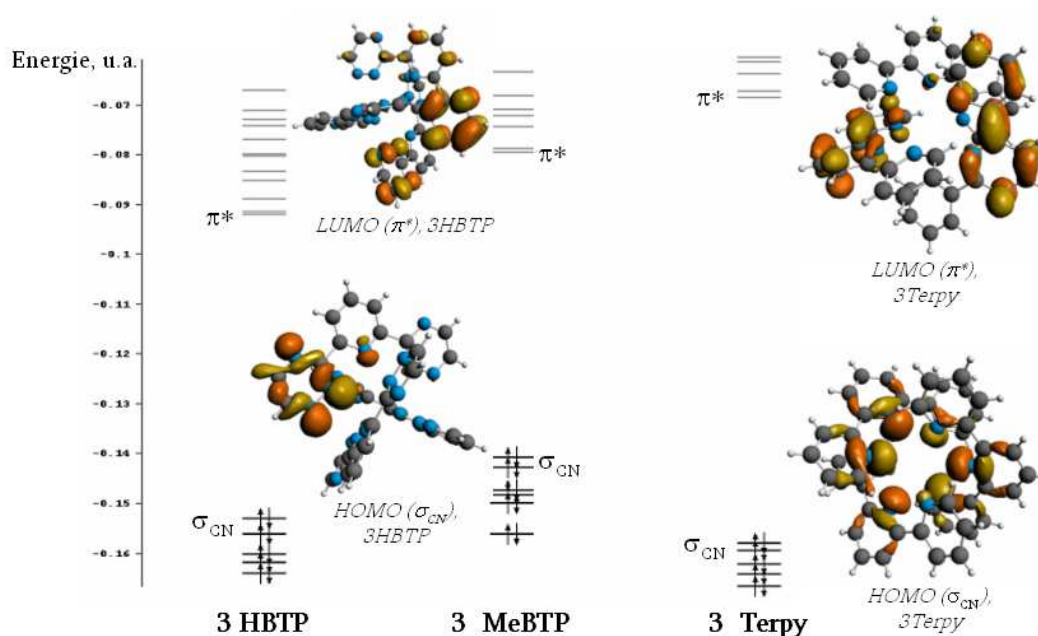
## 4.4 Discussion

### 4.4.1 Etude de l'affinité relative MeBTP/Terpy

Les réactions (1) et (2) présentées figure 4.2 indiquent que les complexes de la MeBTP se forment préférentiellement par rapport aux complexes de la Terpy, et ce quel que soit le métal considéré. Nos calculs reproduisent très bien cette tendance, puisque l'énergie de liaison des complexes  $[\text{Ce}(\text{MeBTP})_3]^{3+}$  et  $[\text{U}(\text{MeBTP})_3]^{3+}$  est respectivement 1,59 eV et 1,32 eV plus stabilisante que pour les complexes de la Terpy. Dans les deux cas, la différenciation MeBTP/Terpy provient de l'augmentation (en valeur absolue) de l'énergie orbitalaire. Les distances métal-ligand étant plus courtes avec la MeBTP, le terme de polarisation augmente logiquement. Mais la figure 4.4 montre que la covalence est également renforcée avec la MeBTP. Pour mieux comprendre ces effets, nous avons représenté sur la figure 4.5 le diagramme orbitalaire des fragments 3HBTP, 3MeBTP et 3Terpy tels qu'utilisés pour la décomposition énergétique. Les trois fragments possèdent des orbitales frontières assez semblables, de type liante  $\sigma_{CN}$  pour la plus haute orbitale occupée (HOMO), et de type antiliante  $\pi_{CN}^*$  pour la plus basse vacante (LUMO). Dans la MeBTP, les cycles pyridiniques latéraux de la Terpy sont remplacés par des triazines 1,2,4 connues pour être légèrement plus molles. Du point de vue orbitalaire, la dureté augmente avec l'énergie du gap HOMO/LUMO [22] : ainsi, plus le gap est grand, plus le ligand sera dur. Sur la figure 4.5, nous retrouvons ainsi très clairement que la MeBTP est un ligand un peu moins dur que la Terpy. Les orbitales occupées de la Terpy sont légèrement plus profondes en énergie que celles de la MeBTP, ce qui justifie que la donation  $\sigma$  soit un peu plus importante. Ses orbitales  $\pi^*$  sont en revanche déstabilisées par rapport à celles de la MeBTP, d'où des effets de rétrodonation plus faibles. Notez que les orbitales f du cérium et de l'uranium complexés sont situées à des énergies inférieures à celles des orbitales frontières des ligands.

Nous avons également étudié les complexes de la HBTP car ce ligand est parfois utilisé comme modèle de la RBTP, R étant un groupement alkyl [16, 23]. Expérimentalement, les groupes alkyl introduits sur les cycles triazines latéraux de la BTP servent à augmenter l'hydrophobie du ligand, nécessaire pour favoriser le passage du complexe en phase organique lors de l'extraction liquide-liquide [24]. Ils doivent également augmenter la résistance du ligand à la radiolyse et à l'hydrolyse afin de pouvoir envisager des applications industrielles [25]. Lorsque les triazines latérales

FIGURE 4.5 – Diagramme orbitalaire des fragments 3HBTP, 3MeBTP et 3Terpy. L'orbitale la plus haute occupée (HOMO) et la plus basse vacante (LUMO) des fragments 3HBTP et 3MeBTP ont la même allure, et seules la HOMO et la LUMO du fragment 3HBTP sont donc représentées.



sont substituées par un groupement alkyl, elles sont alors plus stables, et donc plus faciles à manipuler. Enfin, plusieurs études ont montré que la substitution des triazines favorisait la stœchiométrie 1 :3 des complexes en limitant la protonation du ligand et la formation de liaisons hydrogène [3, 26]. Négliger les groupes alkyl n'est donc pas innocent, et c'est pourquoi il nous a semblé nécessaire d'étudier les conséquences d'une telle approximation. Du point de vue structural, aucune différence significative n'est observée, comme indiqué au tableau 4.5. Les charges des complexes de la HBTP et de la MeBTP sont également semblables car, comme nous pouvons le voir sur la figure 4.4, la rétrodonation est à peu près la même pour les deux ligands. Néanmoins, les groupes methyl ont un pouvoir inductif donneur, et nous nous attendons logiquement à ce que la MeBTP soit légèrement plus basique que la HBTP. Le gap HOMO/LUMO augmente un peu de la HBTP à la MeBTP même si cela n'est pas bien net sur le diagramme de la figure 4.5. Mais la différence reste suffisamment

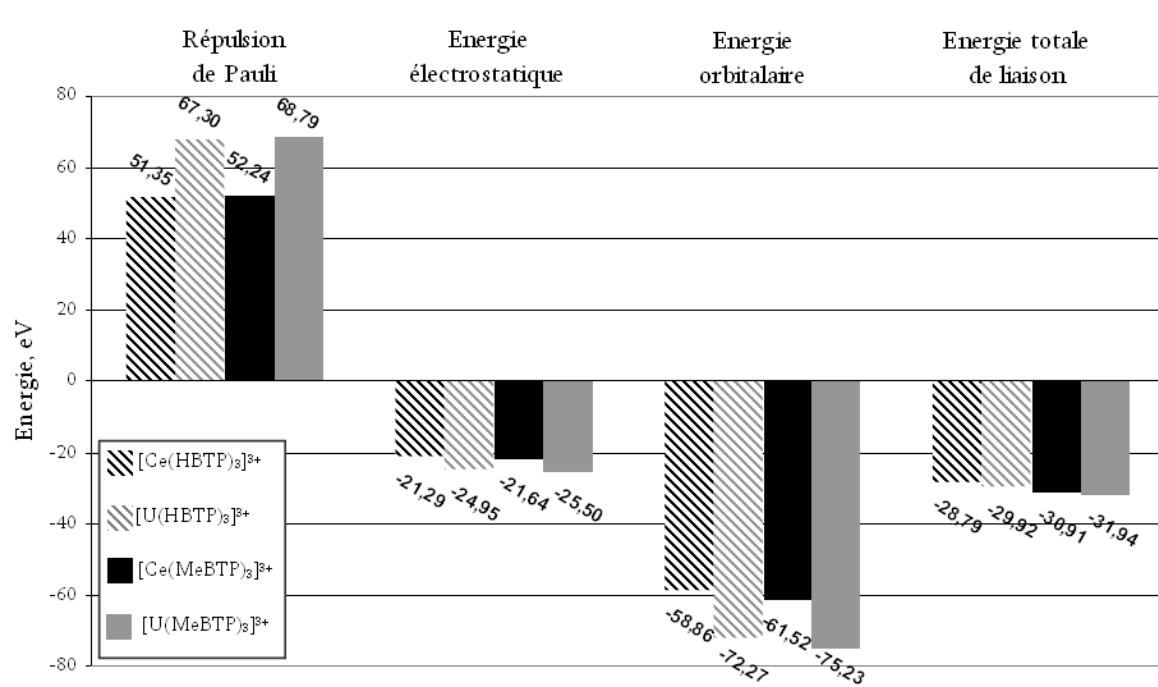
TABLEAU 4.5 – Distances métal-ligand (en Å) issues des optimisations de géométrie pour les complexes de la MeBTP et de la HBTP. Les valeurs expérimentales [7] sont mentionnées entre parenthèses.  $N_c$  : azote coordinant sur le cycle central ;  $N_l$  : azotes coordinaants sur les cycles latéraux.

	$[\text{Ce}(\text{HBTP})_3]^{3+}$	$[\text{U}(\text{HBTP})_3]^{3+}$	$[\text{Ce}(\text{MeBTP})_3]^{3+}$	$[\text{U}(\text{MeBTP})_3]^{3+}$
$d(\text{M}-N_c)$ , Å	2,65	2,54	2,64 (2,64±0,002)	2,53 (2,55±0,002)
$d(\text{M}-N_l)$ , Å	2,63	2,57	2,63 (2,61±0,002)	2,56 (2,54±0,002)

faible pour ne pas avoir de conséquences sur l'amplitude de la rétrodonation.

La différence principale entre les deux ligands apparaît dans la décomposition énergétique représentée à la figure 4.6 : les azotes coordinaants de la MeBTP sont un peu plus basiques que ceux de la HBTP, et leur interaction électrostatique avec le métal est donc plus forte. Nous observons ainsi une augmentation du terme électrostatique de 0,35 eV pour le cérium, et de 0,55 eV pour l'uranium. La contribution orbitale est également renforcée à cause des effets de la polarisation. Globalement, la liaison métal-3MeBTP se retrouve stabilisée d'environ 2 eV par rapport à la liaison métal-3HBTP. Il est intéressant de constater que cette stabilisation semble quasi-indépendante du métal, puisque nous obtenons la même valeur pour le lanthane ou le curium :  $\Delta(\Delta E_{\text{liaison}})=2,05$  eV pour La et  $\Delta(\Delta E_{\text{liaison}})=2,02$  eV pour Cm. Ces effets électrostatiques participent ainsi à la stabilisation des complexes de la MeBTP par rapport à ceux de la Terpy, en accord avec les données expérimentales. En revanche, dans le cas de la HBTP pour laquelle ces effets électrostatiques n'interviennent pas, l'énergie de la liaison métal-HBTP devient inférieure à celle de la Terpy (figure 4.3). L'utilisation de la HBTP comme modèle de la MeBTP n'est donc pas appropriée pour comparer l'*affinité* relative des ligands pour les terres rares. En revanche, la covalence est sensiblement la même pour les complexes de la HBTP et la MeBTP. Le ligand HBTP reste donc un bon modèle si l'on se limite à l'étude de la *sélectivité* relative lanthanide/actinide. Nous souhaitons donc ici souligner combien le choix des modèles en chimie quantique peut s'avérer décisif.

FIGURE 4.6 – Décomposition énergétique des différentes contributions mises en jeu dans la réaction de complexation du cation  $M^{3+}$  aux ligands HBTP et MeBTP pris comme un seul fragment.



#### 4.4.2 Etude de la sélectivité relative pour les lanthanides et les actinides

Nous nous intéressons à présent à la troisième réaction de compétition de la figure 4.2 : dans un mélange équimolaire de sels de cérium et d'uranium en présence de 3 équivalents du ligand MeBTP, le complexe  $[U(\text{MeBTP})_3]^{3+}$  se forme exclusivement. Nos calculs énergétiques reflètent bien la sélectivité accrue de la MeBTP pour l'uranium, avec une stabilisation totale de 1,03 eV par rapport au cérium. Comme nous l'avons vu, cette différenciation est due à la rétrodonation qui est plus importante avec l'uranium (0,59 |e-|, figure 4.4) qu'avec le cérium (0,16 |e-|). Il est fréquent de trouver dans la littérature des études expérimentales comparatives U(III)/Ln(III). L'uranium est en effet moins radiotoxique et donc plus facilement manipulable que l'américium et le curium, et sert donc souvent de modèle des actinides plus lourds. Le cérium, dont le rayon ionique est semblable à celui de l'uranium, représente ici la série des lanthanides. Néanmoins, nous venons de montrer que ces deux métaux

donnent lieu à des phénomènes de rétrodonation. Nous savons d'après nos calculs sur les complexes de la HBTP [23] qu'aucune rétrodonation n'y intervient avec les actinides lourds (Cm). Plus généralement, l'uranium et le cérium ont des orbitales f plus étendues que les autres métaux de leur série, et sont quasiment les seuls à donner de tels effets de rétrodonation. S'il est tout à fait pertinent de les utiliser comme systèmes de référence car un certain nombre de données expérimentales sont disponibles, il ne sont toutefois pas de bons modèles pour la compréhension de l'extraction sélective actinide lourd/lanthanide.

## 4.5 Conclusion

Nous venons de montrer que la méthode de décomposition énergétique permettait très simplement de rationaliser les tendances énergétiques expérimentales pour les complexes de la Terpy et de la MeBTP. Nous retrouvons bien que la MeBTP a une meilleure affinité que la Terpy pour les cations d'éléments f trivalents, et qu'elle présente une sélectivité plus forte pour l'uranium que pour le cérium. Cette différenciation est à chaque fois liée à de la rétrodonation entre les orbitales f du métal et les orbitales  $\pi^*$  du ligand, même si la stabilisation électrostatique des substituants alkyl de la RBTP contribuent également à sa bonne affinité pour les éléments f. Nous avons souligné l'importance d'un choix pertinent des systèmes modèles. Globalement, cette étude nous a permis de montrer que les tendances énergétiques de nos calculs étaient les bonnes, ce qui nous encourage donc à réaliser à présent de véritables calculs thermodynamiques prenant cette fois-ci en compte les actinides mineurs.

Ces résultats ont fait l'objet d'une publication acceptée au journal *New Journal of Chemistry*.

### REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Jean-Claude Berthet (CEA, Saclay) pour avoir relu et commenté l'article rédigé à partir des résultats présentés dans ce chapitre.

# Bibliographie

Partie III - Chapitre 4

- [1] M. Miguiditchian, D. Guillaneux, D. Guillaumont, P. Moisy, C. Madic, M.P. Jensen, K.L. Nash, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1404.
- [2] M. Miguiditchian, D. Guillaneux, N. Francois, S. Airvault, S. Ducros, D. Thauvin, C. Madic, M. Illemassene, G. Lagarde, J.C. Krupa, *Nucl. Sci. Engineering* **2006**, *153*, 223.
- [3] S. Colette, B. Amekraz, C. Madic, L. Berthon, G. Cote, C. Moulin, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 7031 - S. Colette, B. Amekraz, C. Madic, L. Berthon, G. Cote, C. Moulin, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2215 - S. Colette, B. Amekraz, C. Madic, L. Berthon, G. Cote, C. Moulin, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6745.
- [4] C. Rivière, M. Nierlich, M. Ephritikhine, C. Madic, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4428.
- [5] T. Medhoui, J-C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Dalton Trans.* **2004**, 579.
- [6] T. Mehdoui, J-C. Berthet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1996.
- [7] J-C. Berthet, Y. Miquel, P.B. Iveson, M. Nierlich, P. Thuéry, C. Madic, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3265.
- [8] J-C. Berthet, M. Nierlich, Y. Miquel, C. Madic, M. Ephritikhine, *Dalton Trans.* **2005**, 369.
- [9] L. Gagliardi, C.J. Cramer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9442.
- [10] K.E. Gutowski, D.A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8840.
- [11] J. Wiebke, A. Moritz, X. Cao, M. Dolg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 459.
- [12] P.B. Iveson, C. Rivière, M. Nierlich, P. Thuéry, M. Ephritikhine, D. Guillaneux, C. Madic, *Chem. Commun.* **2001**, 1512.
- [13] T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1.

- [14] E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1993**, *2*, 42 - P.M. Boerrigter, G. te Velde, E.J. Baerends, *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, *33*, 87 - G. te Velde, E.J. Baerends, *Comput. Phys.* **1992**, *99*, 84.
- [15] A.D. Becke *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098 - J.P. Perdew *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [16] D. Guillaumont, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2006**, *771*, 105.
- [17] P. Maldivi, L. Petit, C. Adamo, V. Vetere, *C. R. Chim* **2007**, ASAP.
- [18] L. Troxler, A. Dedieu, F. Hutschka, G. Wipff, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1998**, *431*, 151.
- [19] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. : Perkin Trans.* **1993**, *2*, 799 - A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2224 - A. Klamt, V. Jones, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9972.
- [20] R.S. Bon et al., *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3542 - L.A. Allinger, X. Zhou, J. Bergsma, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1994**, *312*, 69.
- [21] M. Lein, A. Szabo, A. Kovacs, G. Frenking, *Faraday Discuss.* **2003**, *124*, 365.
- [22] R.G. Pearson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1986**, *83*, 8440.
- [23] L. Petit, C. Adamo and P. Maldivi, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8517.
- [24] K.L. Nash, *Separation Chemistry for Lanthanides and Trivalent Actinides*, dans *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths. Lanthanides/ Actinides : Chemistry*, K.A. Jr. Gschneidner, L. Eyring, G.R. Choppin, G.H. Lander, Eds. Elsevier Science BV, Amsterdam, **1994**, *18*, 197-238.
- [25] M.J. Hudson et al., *New. J. Chem.* **2006**, *30*, 1171.
- [26] M.G.B. Drew, C. Hill, M.J. Hudson, P.B. Iveson, C. Madic, L. Vaillant, T.G.A. Youngs, *New. J. Chem.* **2004**, *28*, 462.





# Chapitre 5

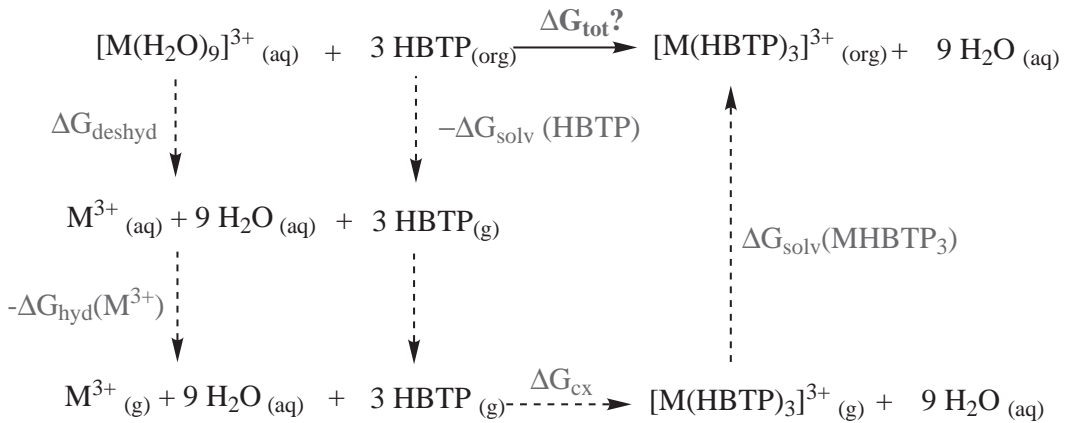
## Perspectives : étude thermodynamique de la complexation des éléments f avec le ligand BTP

Le chapitre précédent a permis de comparer l'affinité et la sélectivité des ligands Terpy et MeBTP en appliquant la méthode de décomposition énergétique de Ziegler [1]. Cette méthode donne une bonne vision des phénomènes chimiques régissant l'interaction métal-ligand, mais les énergies obtenues n'ont aucune signification physique. Pour cela, il faut en effet calculer les fréquences vibrationnelles de nos complexes afin d'obtenir les corrections thermiques, l'énergie de point zéro et la décomposition de l'énergie libre en termes enthalpiques et entropiques. C'est ce que nous avons envisagé de faire dans le cas des complexes de la BTP, en collaboration avec Dr. Dominique Guillaumont du centre CEA de Marcoule. Les calculs sont encore en cours au moment de la rédaction de ce manuscrit, et nous ne présentons ici que leur principe et leurs objectifs.

Expérimentalement, seules des données sur l'énergie libre de complexation des complexes 1 :1 de l'ADTPZ, de la MeBTP, de la Terpy et de la TPTZ sont disponibles [2] (voir partie 1, chapitre 3 pour les formules de ces composés). Ces résultats montrent toutefois que le complexe de l'américium avec le ligand MeBTP est plus stable (énergie libre plus négative) que ses homologues lanthanidiques (lanthane, europium et lutétium). Il s'agit donc dans un premier temps de vérifier que nous reproduisons

bien les tendances obtenues pour ces systèmes. Si tel est le cas, nous souhaitons dans un second temps traiter les complexes 1 :3 de la HBTP. En particulier, il serait intéressant de pouvoir dissocier l'étape de déshydratation du métal de l'étape de complexation afin de juger de l'influence relative de chacune dans la différenciation actinide/lanthanide. En effet, les données thermodynamiques expérimentales ne donnent qu'un terme global, et il n'est donc pas possible de savoir si la phase de déshydratation du métal joue un rôle dans la séparation des actinides. C'est pourquoi nous avons eu recours à un cycle thermodynamique, tel que représenté sur la figure 5.1, dans lequel les énergies de déshydratation  $\Delta G_{deshyd}$  et de complexation  $\Delta G_{cx}$  sont évaluées séparément. Dans ce cycle, l'objectif est de calculer l'énergie

FIGURE 5.1 – Cycle thermodynamique utilisé pour l'étude des complexes de la HBTP, M=La, U, Cm, Gd.



totale de réaction  $\Delta G_{tot}$ . Cette énergie n'est pas accessible directement car les fréquences vibrationnelles ne se calculent jamais en solvant. Le cycle nous permet donc de ramener tous les systèmes en phase gaz, d'y effectuer les calculs de fréquences, et de repasser ensuite en solvant, selon la même procédure que pour un calcul de pKa [3]. L'énergie  $\Delta G_{tot}$  se déduit alors de la somme :

$$\Delta G_{tot} = \Delta G_{deshyd} - \Delta G_{hyd}(M^{3+}) - \Delta G_{solv}^{HBTP} + \Delta G_{cx} + \Delta G_{solv} \quad (5.1)$$

Une des étapes délicates de ces calculs est le choix du code à utiliser : dans le code Gaussian 03 [4], les calculs de fréquences et les calculs en solvant sont assez simples à mettre en œuvre, mais il est plus difficile d'obtenir un remplissage orbitalaire correct pour les complexes d'éléments f. C'est notamment le cas pour le complexe

$[\text{Gd}(\text{HBTP})_3]^{3+}$  que nous n'avons pas réussi à optimiser à cause de problèmes récurrents de convergence électronique. C'est ce qui a motivé le choix du code ADF [5], beaucoup plus simple d'utilisation dans ce cadre. En revanche, les calculs des fréquences analytiques n'y sont implémentés que depuis la version 2006, et un problème lié à l'utilisation de l'approximation ZORA conjointement à des cœurs gelés y a été reporté. Pour les calculs de fréquences analytiques dans le cadre de l'approximation ZORA, il est plutôt recommandé d'utiliser une base tous électrons, ce qui demande bien entendu un temps de calcul très important dans le cas de nos systèmes. Des tests comparatifs entre des calculs de fréquences analytiques Gaussian (pseudopotentiels quasi-relativistes petit coeur) et ADF (ZORA+cœurs gelés) sont actuellement en cours pour juger des erreurs commises alors par le code ADF sur les systèmes de la HBTP. D'autre part, les fonctionnelles hybrides n'y sont implémentées que pour les points d'énergie, et avec des bases tous électrons. Nous avons donc conservé la fonctionnelle GGA BP86 [6] pour nos calculs, car nous sommes bien conscients que nous ne pouvons de toute façon pas espérer un très bon accord quantitatif avec des calculs de DFT. L'idée sera donc plutôt d'essayer tout au moins de reproduire les différences d'énergie libre obtenues expérimentalement. La méthode retenue est donc : calculs ADF, fonctionnelle BP86, cœurs gelés avec valence décrite au niveau TZP.

Dans le procédé SANEX, le métal est initialement en phase aqueuse (aq) acide ( $[\text{HNO}_3] \simeq 1 \text{ mol/L}$ ) tandis que le ligand est en phase organique (org), mélange d'octanol et de kérosène. Dans nos calculs, le solvant est décrit par un continuum diélectrique tel qu'implémenté dans le modèle COSMO (COnductor like Screening Model, ref.[7]). Ce modèle requiert de connaître les rayons des atomes du système, ce qui n'est pas toujours bien documenté pour les lanthanides et les actinides. En revanche, il existe de nombreuses références expérimentales et théoriques sur la réaction d'hydratation des cations trivalents de lanthanides et d'actinides  $M_{(g)}^{3+} \longrightarrow M_{(aq)}^{3+}$  [8]-[14]. Dans le cycle thermodynamique de la figure 5.1, nous avons donc volontairement fait apparaître cette réaction, sur laquelle nous avons ajusté les valeurs des rayons atomiques du lanthane, de l'uranium, du curium et du gadolinium à partir des valeurs tabulées par Y. Marcus [10] : dans chaque cas, nous calculons l'énergie libre de la réaction  $M_{(g)}^{3+} \longrightarrow M_{(aq)}^{3+}$  et la comparons à la valeur de référence ; nous modifions alors le rayon atomique du métal jusqu'à obtenir une valeur de l'énergie libre aussi proche que possible de la valeur de référence, soit  $r(\text{La})=1,88 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Cm})=1,78 \text{ \AA}$  et  $r(\text{Gd})=1,76 \text{ \AA}$ .

Ces calculs sont actuellement en cours, et nous ne les discutons donc pas plus dans ce chapitre.

# Bibliographie

*Partie III - Chapitre 5*

- [1] T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1.
- [2] M. Miguirditchian, D. Guillaneux, N. Francois, S. Airvault, S. Ducros, D. Thauvin, C. Madic, M. Illemassene, G. Lagarde, J.C. Krupa, *Nucl. Sci. Engineering* **2006**, *153*, 223.
- [3] G.G.A. Sararino, R. Improta, V. Barone, *Chem. Phys. Lett* **2003**, *373*, 411.
- [4] Gaussian 03, Revision C.02, M.J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [5] E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1993**, *2*, 42 - P.M. Boerrigter, G. te Velde, E.J. Baerends, *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, *33*, 87 - G. te Velde, E.J. Baerends, *Comput. Phys.* **1992**, *99*, 84.
- [6] A.D. Becke *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098 - J.P. Perdew *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [7] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. : Perkin Trans.* **1993**, *2*, 799 - A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2224 - A. Klamt, V. Jones, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9972.
- [8] F. David, *J. Less Common Metals* **1986**, *121*, 27.
- [9] F. David, V. Vokhmin, *New. J. Chem.* **2003**, *27*, 1627.
- [10] Y. Marcus, *Ion Solvation*, Wiley, New-York, 1985.
- [11] F. David, V. Vokhmin, G. Ionova, *J. Mol. Liquids* **2001**, *90*, 45.
- [12] S. Goldman, L.R. Morss, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 2696.
- [13] S. Goldman, R.G. Bates, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1476.
- [14] L.R. Morss, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 392.



## Conclusion de la partie 3

Les différentes études présentées dans cette partie avaient pour objectif principal de caractériser de la manière la plus fine possible la covalence dans la liaison actinide lourd (Am ou Cm) -ligand. Nous avons dans un premier temps vérifié sur des systèmes modèles de formule générale  $F_3MCO$ ,  $M=Nd, U, Am, Cm$ , que les méthodes d'analyse topologique (AIM et ELF) étaient pertinentes pour étudier les différences de covalence entre les complexes d'actinides lourds et de lanthanides. Cette étude préparatoire, associée à l'ensemble des travaux méthodologiques préalablement effectués dans la thèse de V. Vetere, nous ont permis d'appliquer immédiatement nos conclusions à des systèmes réellement impliqués dans les tests d'extraction liquide-liquide : les complexes de la BTP. Nous avons réussi à rationaliser en partie l'origine de la sélectivité de la BTP pour les actinides en montrant une donation accrue dans le cas du curium, mais aussi l'importance de sa stœchiométrie 1 :3 (et donc l'absence de contre-ions) sur la différenciation actinide/lanthanide. Enfin, nous nous sommes intéressés à des aspects énergétiques pour comparer l'affinité et la sélectivité de la BTP à un autre ligand, la terpyridine, également testé pour la séparation actinide/lanthanide. Cette étude énergétique, tout d'abord qualitative, se poursuit actuellement d'un point de vue plus quantitatif puisque nous effectuons des calculs de thermodynamique sur les complexes de la BTP en collaboration avec le CEA de Marcoule.



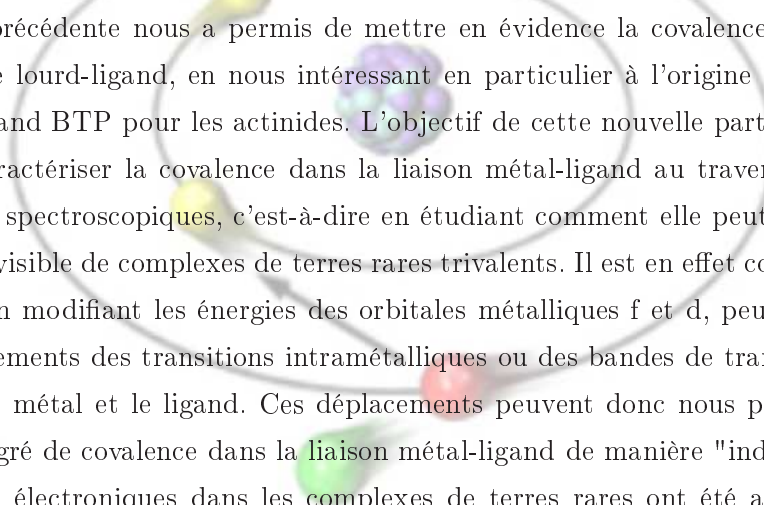


## Quatrième partie

Mise en évidence de la covalence  
dans les complexes d'éléments f au  
travers de données  
spectroscopiques



## Introduction à la partie 4



La partie précédente nous a permis de mettre en évidence la covalence dans la liaison actinide lourd-ligand, en nous intéressant en particulier à l'origine de la sélectivité du ligand BTP pour les actinides. L'objectif de cette nouvelle partie est de continuer à caractériser la covalence dans la liaison métal-ligand au travers de ses manifestations spectroscopiques, c'est-à-dire en étudiant comment elle peut affecter le spectre UV-visible de complexes de terres rares trivalents. Il est en effet connu que la covalence, en modifiant les énergies des orbitales métalliques f et d, peut entraîner des déplacements des transitions intramétalliques ou des bandes de transfert de charge entre le métal et le ligand. Ces déplacements peuvent donc nous permettre d'étudier le degré de covalence dans la liaison métal-ligand de manière "indirecte". Les transitions électroniques dans les complexes de terres rares ont été assez peu étudiées avec des méthodes de DFT, notamment pour les actinides et les systèmes à couches ouvertes. Les travaux présentés dans cette partie sont donc plus méthodologiques que dans la partie précédente. Le premier chapitre compare ainsi les performances des pseudopotentiels sur les calculs de TDDFT des spectres électroniques de complexes métalliques par rapport à des calculs tous électrons. Le cas test d'un complexe de cérium(III) est envisagé au chapitre 2. Nous avons également fait des tests sur des complexes extractants synthétisés au laboratoire (chapitre 3), avec moins de succès, ce qui nous donnera l'occasion de discuter des limites de la TDDFT pour décrire la covalence dans les complexes d'éléments f. Nous avons donc envisagé une autre méthode pour caractériser la covalence au niveau spectral, et nous présentons ainsi au quatrième et dernier chapitre les résultats obtenus sur les transitions f-f de

complexes aqueux et chlorés d'actinides et de lanthanides dans le cadre de la théorie LFDFT (Ligand Field Density Functional Theory).

# Table des Matières

---

<b>1</b>	<b>Etude des effets des bases en TDDFT</b>	<b>213</b>
1.1	Quelques éléments de TDDFT . . . . .	214
1.1.1	Equations de base de la TDDFT . . . . .	215
1.1.2	Théorie de la réponse linéaire et calcul des énergies d'excitation	218
1.1.3	Performances et Limitations . . . . .	220
1.2	Rappels bibliographiques . . . . .	221
1.3	Résultats et discussion . . . . .	223
<b>2</b>	<b>Etude théorique d'une transition <math>f\text{-}\pi^*</math></b>	<b>229</b>
2.1	Méthodologie des calculs . . . . .	230
2.2	Résultats et discussion . . . . .	232
2.2.1	Etude des géométries . . . . .	232
2.2.2	Spectre d'absorption du ligand libre . . . . .	233
2.2.3	Spectre d'absorption du complexe . . . . .	236
2.3	Conclusion . . . . .	237
<b>3</b>	<b>Spectres des complexes de la TPA et de la TPZA</b>	<b>241</b>
3.1	Méthodologie des calculs . . . . .	243
3.1.1	Choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation . . . . .	243
3.1.2	Choix de la base pour le ligand . . . . .	246
3.1.3	Procédure de calcul des spectres . . . . .	247
3.2	Résultats et discussion . . . . .	248
3.2.1	Spectres des ligands TPA et TPZA . . . . .	248
3.2.2	Cas des complexes modèles . . . . .	249
3.3	Conclusion . . . . .	250

---

<b>4</b>	<b>Reproduction de transitions f-f par LFDFT</b>	<b>255</b>
4.1	Partie théorique . . . . .	257
4.1.1	Le modèle LFDFT . . . . .	257
4.1.2	Méthode de calcul . . . . .	261
4.2	Résultats et discussion . . . . .	262
4.2.1	Géométries . . . . .	262
4.2.2	Transitions f-f . . . . .	264
4.2.3	Cas des transitions f-d . . . . .	273
4.3	Conclusion . . . . .	275

---

# Chapitre 1

## Etude des effets des bases en TDDFT

Suivant la même logique que dans la partie précédente, ce premier chapitre vise à poser les jalons méthodologiques qui seront ensuite utilisés pour des applications sur les complexes d'éléments f.

La reproduction théorique de spectres UV-visible par des méthodes de chimie quantique s'est fortement développée ces dernières années, notamment grâce aux avancées de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps, la TDDFT (Time Dependent Density Functional Theory). Cette approche présente de nombreux avantages pour le calcul des états excités : rapidité, absence d'hypothèses préalables au calcul, bon accord qualitatif et quantitatif avec l'expérience pour de nombreux composés. C'est donc naturellement que nous nous sommes intéressés à cette méthode. Toutefois, nos systèmes impliquent des éléments lourds qu'il n'est pas envisageable de décrire en utilisant des bases "tous électrons". Il nous a donc semblé important de vérifier la pertinence des pseudopotentiels pour le calcul de spectres par TDDFT, étude jamais entreprise pour des complexes métalliques avec une fonctionnelle hybride comme PBE0. Nous avons choisi comme systèmes de référence quatre familles de complexes métalliques :  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{MF}_6$  (M=Cr, Mo, W) et  $\text{CpM}(\text{CO})_2$  (M=Rh, Ir). Tous les résultats concernant ces systèmes sont détaillés dans notre publication L. Petit, P. Maldivi, C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, 1, 953, et nous nous contenterons dans ce chapitre d'en résumer les principaux résultats.

Il existe quatre méthodes principales pour calculer les excitations électroniques d'un

système chimique [1] <sup>1</sup> :

- les méthodes variationnelles comme la méthode CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent Field).
- les méthodes perturbacionnelles comme la méthode CASPT2 qui utilise la méthode CASSCF pour générer la fonction d'onde à l'ordre 0, puis applique un traitement perturbacionnel au deuxième ordre pour rendre compte de la corrélation dynamique.
- les méthodes basées sur un développement de la fonction d'onde à partir d'un opérateur d'excitation (approche "Cluster expansion"), comme la méthode Coupled-Cluster par exemple, ou la méthode SAC-CI (Symmetry Adapted Cluster Configuration Interaction).
- les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), comme la méthode  $\Delta$ SCF et la TDDFT.

Il n'existe pas de méthode plus performante ou plus adaptée qu'une autre dans l'absolu, et le choix de l'utilisateur pour l'une ou l'autre résulte plutôt d'un compromis entre plusieurs paramètres : temps de calcul, taille des systèmes pouvant être traités, précision désirée, disponibilité de la méthode dans un code de calcul, connaissance plus ou moins grande des phénomènes mis en jeu dans le système à l'étude, etc. Dans notre cas, et essentiellement pour conserver un temps de calcul raisonnable, nous avons choisi d'utiliser la TDDFT dont quelques éléments théoriques sont expliqués au premier paragraphe. Nous rappelons ensuite les précédentes études théoriques utilisant la DFT pour calculer les spectres de complexes d'éléments f. Les résultats obtenus sur nos complexes métalliques sont détaillés dans un dernier temps.

## 1.1 Quelques éléments de TDDFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (Time Dependent Density Functional Theory, notée TDDFT) étend le concept de la DFT présenté à la partie 2 pour la description dynamique des systèmes atomiques et moléculaires. Les premières tentatives pour inclure une dépendance temporelle à la théorie de la fonctionnelle de la densité remontent aux travaux de Peuckert [2], Zangwill et Soven [3]. Les véritables jalons théoriques de la TDDFT furent toutefois établis plus récemment, grâce au théorème de Runge-Gross en 1984 [4] qui représente l'analogue

---

<sup>1</sup>Nous renvoyons le lecteur au chapitre 1 de la deuxième partie de cette thèse pour le détail des différentes méthodes.



du premier théorème de Hohenberg et Kohn pour des systèmes polyélectroniques soumis à un champ extérieur dépendant du temps. Dans ce paragraphe, nous donnons quelques éléments pour comprendre les bases théoriques de la TDDFT ainsi que ses limitations afin de faciliter la compréhension des résultats présentés dans la suite. Nous renvoyons le lecteur aux références [5] à [10] où des exposés plus détaillés sont disponibles, et à partir desquels nous avons rédigé ce paragraphe.

### 1.1.1 Equations de base de la TDDFT

#### THÉORÈME DE RUNGE-GROSS

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn établit qu'il existe une relation unique entre la densité électronique d'un système chimique et le potentiel externe  $\nu_{ext}$  auquel il est soumis. À son tour,  $\nu_{ext}$  détermine la fonction d'onde exacte  $\Psi$  de l'état fondamental du système, si bien que l'on peut écrire la fonction d'onde comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\Psi[\rho]$ . À son instar, le théorème de Runge-Gross [4] établit cette même correspondance dans le cas de systèmes dépendants du temps, ce qui peut se résumer comme suit :

$$\rho(\vec{r}, t) \Leftrightarrow \nu_{ext}(\vec{r}, t) \Leftrightarrow \Psi(\vec{r}, t) \quad (1.1)$$

La densité électronique  $\rho(\vec{r}, t)$  définit de manière unique le potentiel extérieur  $\nu_{ext}(\vec{r}, t)$  à une constante spatiale près dépendante du temps  $C(t)$ , et donc la fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}, t)$  à un facteur de phase près <sup>2</sup> :

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{-i\alpha(t)} \Psi[\rho](t) \quad (1.2)$$

$$C(t) = \frac{d\alpha(t)}{dt} \quad (1.3)$$

Le théorème de Runge-Gross connaît quelques limitations dans sa formulation, qui ont été corrigées par la suite par van Leeuwen [11].

#### L'INTÉGRALE D'ACTION

En DFT, le second théorème de Hohenberg-Kohn applique le principe variationnel pour montrer qu'une densité d'essai quelconque donne toujours une énergie supérieure à l'énergie de l'état fondamental du système chimique à l'étude. Là encore, il

<sup>2</sup>L'expression  $\Psi[\rho](t)$  signifie que la fonction  $\Psi$  est une fonctionnelle de la densité  $\rho$  (écriture entre crochets) et une fonction de la variable temporelle  $t$  (écriture entre parenthèses).

faut trouver un équivalent de ce théorème dans le cadre de la TDDFT afin d'identifier une méthode formelle pour accéder à la densité exacte de l'état fondamental. En effet, l'application du principe variationnel par minimisation de l'énergie totale n'est plus valable dans le cas d'un régime dépendant du temps. Il existe toutefois plusieurs formulations du principe variationnel pour les systèmes dépendants du temps, la plus fréquente consistant à minimiser l'intégrale d'action  $\mathcal{A}$  le long de la trajectoire du système :

$$\mathcal{A} = \int_{t_0}^{t_1} \langle \Psi(\vec{r}, t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(\vec{r}, t) | \Psi(\vec{r}, t) \rangle dt \quad (1.4)$$

$\Psi(\vec{r}, t)$  est une solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps dont l'état initial est fixé :

$$\Psi(t_0) = \Psi_0 \quad (1.5)$$

D'après théorème de Runge-Gross, la fonction d'onde  $\Psi$  est une fonctionnelle de la densité  $\rho(\vec{r}, t)$ , et  $\mathcal{A}$  peut donc également s'écrire comme une fonctionnelle de la densité :

$$\mathcal{A}[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} \langle \Psi[\rho](\vec{r}, t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(\vec{r}, t) | \Psi[\rho](\vec{r}, t) \rangle dt \quad (1.6)$$

En se rappelant que  $\Psi$  est un point stationnaire de l'intégrale d'action, la densité électronique exacte peut alors se déduire de l'équation 1.7 :

$$\frac{\delta \mathcal{A}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}, t)} = 0 \quad (1.7)$$

Cette équation donne une méthode théorique pour obtenir la densité de l'état fondamental, mais, tout comme pour le second théorème de Hohenberg-Kohn, ne donne aucun moyen d'y parvenir en pratique. La méthode développée par Kohn-Sham dans le cadre de la DFT est alors appliquée au cas des systèmes dépendants du temps.

### EQUATIONS DE KOHN-SHAM DÉPENDANTES DU TEMPS

Par analogie avec la méthode de Kohn-Sham en DFT, nous supposons l'existence d'un système fictif d'électrons sans interaction soumis au même potentiel externe  $\nu_S(\vec{r}, t)$  que le système réel, et dont la densité électronique  $\rho_S(\vec{r}, t)$  est identique à celle du système avec interaction  $\rho(\vec{r}, t)$ . Le système fictif est décrit de manière exacte par un déterminant de Slater composé d'orbitales mono-électroniques  $\phi_i(\vec{r}, t)$  telles que :

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho_S(\vec{r}, t) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r}, t)|^2 \quad (1.8)$$

L'existence du potentiel  $\nu_S(\vec{r}, t)$  n'est qu'une hypothèse et n'a pas été démontrée (problème de  $\nu$ -représentativité). Si l'on suppose malgré tout qu'il existe, les orbitales  $\phi_i$  vérifient alors l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour le système sans interaction :

$$i\frac{\partial}{\partial t}\phi_i(\vec{r}, t) = [-\frac{1}{2}\Delta + \nu_S(\vec{r}, t)]\phi_i(\vec{r}, t) \quad (1.9)$$

Le système fictif doit également vérifier l'équation 1.7 définie au paragraphe précédent s'appliquant à l'intégrale d'action  $\mathcal{A}_S$  pour le système sans interaction :

$$\frac{\delta\mathcal{A}_S[\rho]}{\delta\rho_S(\vec{r}, t)} = 0 \quad (1.10)$$

Le développement du terme  $\mathcal{A}_S$  dans l'équation 1.10 permet d'obtenir l'expression du potentiel  $\nu_S(\vec{r}, t)$  sous la forme :

$$\nu_S(\vec{r}, t) = \nu_{ext}(\vec{r}, t) + \int \frac{\rho(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \frac{\delta\mathcal{A}_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\vec{r}, t)} \quad (1.11)$$

où  $\mathcal{A}_{xc}$  est la partie d'échange-corrélation de l'intégrale d'action. Nous insérons alors l'expression de  $\nu_S$  dans l'équation 1.9 pour obtenir finalement les *équations de Kohn-Sham dépendantes du temps* :

$$\begin{aligned} i\frac{\partial}{\partial t}\phi_i(\vec{r}, t) &= F^{KS}\phi_i(\vec{r}, t) \\ F^{KS} &= -\frac{1}{2}\Delta + \nu_{ext}(\vec{r}, t) + \int \frac{\rho(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \frac{\delta\mathcal{A}_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\vec{r}, t)} \end{aligned} \quad (1.12)$$

Les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps sont assez proches de celles obtenues dans le cas statique : le terme  $-\frac{1}{2}\Delta$  représente l'énergie cinétique des électrons,  $\nu_{ext}$  le potentiel externe et  $\int \frac{\rho(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}'$  l'interaction coulombienne. Par analogie avec la méthode de Kohn-Sham "statique", tous les termes que l'on ne sait pas décrire, et notamment les effets d'échange et de corrélation, sont regroupés dans le terme  $\frac{\delta\mathcal{A}_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\vec{r}, t)}$  souvent appelé *kernel d'échange corrélation*. Les équations 1.12 sont donc théoriquement exactes. Cependant, le kernel d'échange corrélation n'est pas connu, et tout comme en DFT, il est nécessaire de recourir à des approximations. Parmi elles, l'*approximation adiabatique de la densité locale* (Adiabatic Local Density Approximation, ALDA) est couramment utilisée. Elle considère que le kernel dépendant du temps peut être remplacé par un kernel statique sous l'hypothèse que le potentiel

externe varie lentement dans le temps :

$$A_{xc} = \int_{t_0}^{t_1} E_{xc}[\rho_t] dt \quad (1.13)$$

$$\nu_{xc}[\rho](\vec{r}, t) = \frac{\delta \mathcal{A}_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}, t)} \cong \frac{\delta E_{xc}[\rho_t]}{\delta \rho_t(\vec{r})} = \nu_{xc}[\rho_t](\vec{r}) \quad (1.14)$$

Le principal intérêt de l'approximation ALDA est que les états excités peuvent être décrits par la même fonctionnelle  $E_{xc}$  que l'état fondamental, mais en l'appliquant à la densité électronique  $\rho_t$  dépendante du temps calculée à un instant  $t$  fixé.

### 1.1.2 Théorie de la réponse linéaire et calcul des énergies d'excitation

Les équations de Kohn-Sham sont très générales, et peuvent être a priori appliquées à n'importe quelle situation dépendante du temps. Toutefois, lorsque le potentiel varie peu en fonction du temps, comme cela est souvent le cas pour les calculs d'excitations électroniques ou de polarisabilités, la *théorie de la réponse linéaire* peut être appliquée pour simplifier les calculs. On suppose initialement, à  $t=t_0$ , que le système est dans son état fondamental, soumis à un potentiel externe statique noté  $\nu_0$ . A  $t>t_0$ , on applique progressivement <sup>3</sup> un champ électrique dépendant du temps  $\nu_1$  :

$$\nu_{ext}(\vec{r}, t) = \begin{cases} \nu_0(\vec{r}) & \text{pour } t = t_0 \\ \nu_0(\vec{r}) + \nu_1(\vec{r}, t) & \text{pour } t > t_0 \end{cases}$$

M. Casida a proposé en 1995 une méthode permettant d'obtenir de manière assez simple et peu coûteuse en temps de calcul les propriétés dynamiques d'un système dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire [6]. La démonstration de cette méthode est assez longue, et nous allons donc nous limiter à son principe. Il s'agit en fait d'exprimer par deux approches différentes la polarisabilité dynamique  $\alpha$  afin d'en déduire par identification des deux expressions ainsi obtenues les énergies d'excitation et la force des oscillateurs :

- Dans la théorie de la réponse linéaire, si les états propres d'un système (fonctions d'onde et énergies) sont connus de manière exacte, comme cela est théoriquement le cas en DFT, il est alors possible d'obtenir une formulation exacte

---

<sup>3</sup>Il est important de supposer que l'intensité du champ électrique augmente lentement (approximation adiabatique) sinon des contributions dépendantes du temps  $t_0$  d'application du champ apparaissent temporairement.

de la polarisabilité dynamique  $\alpha$ . Il est nécessaire pour cela d'exprimer la réponse linéaire de la matrice densité en fonction de la susceptibilité  $\chi$ , encore appelée fonction de réponse linéaire. La méthode des perturbations permet d'obtenir une expression de  $\chi$  sous la forme d'une somme sur tous les états excités envisageables, expression connue sous le nom de "sum-over-states" et notée SOS. L'expression de la polarisabilité dynamique  $\alpha(\omega)$  s'en déduit alors sous la forme :

$$\alpha(\omega) = \sum_I \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2} \quad (1.15)$$

où  $\omega_I = E_I - E_0$  est l'énergie d'excitation entre le niveau fondamental d'énergie  $E_0$  et l'état excité d'indice  $I$ .  $f_I$  représente la force de l'oscillateur qui permet de quantifier l'intensité de l'excitation.

- Une seconde approche consiste à étudier la réponse du système à la perturbation électrique  $\nu_1$  en partant des équations de Kohn-Sham dépendantes du temps et en les résolvant par la méthode des perturbations. Pour cela, la densité électronique est développée en série de Taylor par rapport au potentiel externe  $\nu_{ext}$  en arrêtant le développement au premier ordre :

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho_0(\vec{r}) + \rho_1(\vec{r}, t) + \dots \quad (1.16)$$

$\rho_0$  correspond à la densité du système non perturbé pour  $t \leq t_0$  et s'obtient facilement grâce aux équations de Kohn-Sham indépendantes du temps. La densité au premier ordre  $\rho_1(\vec{r}, t)$  peut se calculer à partir de la fonction de réponse linéaire  $\chi$  :

$$\rho_1(\vec{r}, t) = \int d\vec{r}' \int dt' \chi(\vec{r}, t, \vec{r}', t') \nu_1(\vec{r}', t') \quad (1.17)$$

Comme dans la première approche, il est possible par traitement perturbatif d'obtenir une expression simplifiée de  $\chi$  en fonction de la fréquence  $\omega$ , et par suite une nouvelle formulation de la polarisabilité dynamique  $\alpha(\omega)$ . L'identification de cette nouvelle expression de  $\alpha$  avec celle obtenue à l'équation 1.15 nous permet finalement de calculer les énergies d'excitations  $\omega_I$  et le vecteur contenant les forces d'oscillateur  $\vec{F}_I$  comme les valeurs propres et les fonctions propres respectives d'une pseudo-équation aux valeurs propres <sup>4</sup> :

$$\Omega(\omega) \vec{F}_I = \omega_I^2 \vec{F}_I \quad (1.18)$$

---

<sup>4</sup> $\Omega$  représente un produit matriciel assez complexe que nous ne détaillons pas ici. Voir ref.[6] pour plus de détails.

### 1.1.3 Performances et Limitations

Depuis son introduction dans les années 80, la TDDFT a connu un très fort développement, motivé par les nombreux avantages qu'elle présente par rapport aux autres méthodes de calculs d'excitations électroniques : utilisation facile, implémentation courante dans les codes de calcul, pas de restriction sur la nature des systèmes chimiques, pas d'hypothèse *a priori* sur les orbitales actives, etc. Mais elle est surtout citée comme la méthode assurant le meilleur rapport entre la qualité des résultats et la rapidité de calcul. Il existe de multiples travaux testant et comparant les performances de la TDDFT aux autres méthodes, sur de nombreux systèmes. Les références [1], [7], [12]-[14] donnent un bon aperçu de ces études, et nous préférons dans ce paragraphe faire un résumé de leurs principales conclusions. La rapidité des calculs de TDDFT est essentiellement liée à la formulation proposée par M. Casida qui réduit sensiblement le nombre d'intégrales à évaluer. Par ailleurs, plusieurs études ont montré que des bases de taille modérée étaient suffisantes pour obtenir de bons résultats, même s'il est néanmoins nécessaire d'inclure des fonctions diffuses afin de rendre compte au mieux des régions éloignées du noyau [1, 15, 16]. Il faut également souligner que la précision des énergies d'excitation s'améliore assez nettement lorsque la taille de la base augmente [14], avec des erreurs pouvant ainsi se réduire à moins de 10 nm par rapport aux spectres expérimentaux. Cette rapidité est un atout majeur de la TDDFT qui en fait actuellement une des rares méthodes permettant de calculer au niveau *ab initio* les propriétés spectroscopiques de molécules comptant plusieurs dizaines d'atomes, tout en maintenant une précision raisonnable sur les énergies d'excitation. Les calculs de TDDFT donnent communément de bons résultats sur les transitions locales. Il existe malgré tout des limitations pour le calcul des excitations de Rydberg, des excitations de valence dans les systèmes fortement  $\pi$ -conjugués, et des transitions de transfert de charge [1, 7, 18, 19, 20, 21, 22], avec des erreurs pouvant atteindre plusieurs électron-volts dans les cas extrêmes. La principale source d'erreur est le mauvais comportement asymptotique des fonctionnelles d'échange-corrélation dont la décroissance exponentielle à grande distance  $r$  électron-noyau est trop rapide par rapport à la décroissance attendue en  $-1/r$ . Le caractère attractif du potentiel d'échange-corrélation est donc généralement sous-estimé. L'énergie de l'orbitale la plus haute occupée (HOMO) est ainsi trop élevée, abaissant logiquement le seuil d'ionisation. Réciproquement, la densité de charge loin du noyau devient trop

diffuse si bien que les transitions mettant en jeu une forte modification de la densité de charge, comme cela est par exemple le cas pour les bandes de transfert de charge, sont mal décrites. Les erreurs sur les énergies des transitions de transfert de charge s'expliquent également par le problème de "self-interaction". Dans les transitions locales, les orbitales vacantes sont décrites de la même manière que les orbitales occupées, si bien que l'erreur de self-interaction tend à s'annuler lors du calcul de l'énergie d'excitation. Pour les transitions de transfert de charge au contraire, cette compensation d'erreur n'est plus possible, d'où des écarts parfois importants sur les énergies calculées.

La qualité de la description du terme d'échange-corrélation est donc un paramètre déterminant pour la qualité des résultats de TDDFT. C'est pourquoi de nouvelles fonctionnelles ont été proposées incluant des corrections asymptotiques : LB94 [23], SAOP [24], HCTH [25]. Des méthodes corrigées de l'erreur de self-interaction (SIC) ont également vu le jour [26, 27, 28]. Une bonne alternative est l'utilisation de fonctionnelles hybrides qui comprennent une part d'échange exact dans leur construction [29]. Leur décroissance asymptotique est plus modérée que les fonctionnelles LDA ou GGA, et l'introduction d'échange exact permet de corriger partiellement l'erreur de self-interaction.

## 1.2 Rappels bibliographiques

Avant la mise en place de la TDDFT, une autre méthode permettait déjà de calculer les énergies d'excitation de systèmes chimiques à partir des équations de la DFT : la méthode  $\Delta$ SCF [30, 31]. Son principe consiste à calculer l'énergie de l'état fondamental du système et de l'état excité que l'on souhaite considérer, chacun écrit sous forme monodéterminantale, puis à calculer l'énergie d'excitation comme la différence entre leurs énergies respectives. Bien entendu, ceci n'est pas vraiment justifié du point de vue théorique puisque les théorèmes de Hohenberg-Kohn ne sont strictement valables que pour l'état fondamental. Toutefois, cette restriction ne s'applique qu'à la fonctionnelle d'échange-corrélation puisque la plupart des contributions énergétiques (énergie cinétique, énergie coulombienne, énergie potentielle externe) sont aussi bien valables pour l'état fondamental que pour les états excités. La méthode  $\Delta$ SCF suppose ainsi que l'énergie d'échange-corrélation de l'état fondamental peut être raisonnablement utilisée pour l'état excité. Cette approximation ne

semble pas avoir de conséquences dramatiques sur les énergies d'excitation, puisque la méthode  $\Delta$ SCF donne généralement des résultats raisonnables, dans la mesure où le système ne présente pas de mélange interconfigurationnel. Dans le cas particulier des complexes d'éléments f, plusieurs études théoriques ont été menées [32]-[36]. B. Bursten et al. se sont notamment intéressés au spectre d'absorption électronique de complexes métallocènes et hexahalogénures d'actinides et de lanthanides de configuration électronique  $f^1$  [32, 35]. Leurs résultats reproduisent de manière remarquable l'ensemble du spectre électronique de ces complexes, aussi bien les transitions intra-configurationnelles f-f et f-d que les bandes de transfert de charge. Les premières tentatives en TDDFT sont plus récentes et limitées [37]-[45] : Cao et Dolg [42] se sont intéressés au cas des complexes de la texaphyrine Tex de formule  $\text{Ln-Tex}^{2+}$  (Ln=La, Gd, Lu) ayant des applications thérapeutiques potentielles grâce à leurs propriétés spectrales originales. Clark et al. [37] ont utilisé la TDDFT pour aider à l'interprétation des spectres expérimentaux de complexes organométalliques de formule  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{An}[-\text{NC}(\text{Ph})_2]_2$ , An=Th(IV), U(IV). Leurs calculs ont permis d'identifier des bandes intra-ligand  $\pi - \pi^*$ , ainsi que des bandes de transfert de charge métal-ligand et des bandes métalliques f-f, même si ces deux derniers types de transitions n'ont pas été calculés mais déduits de l'analyse orbitale du métal et des ligands. Il faut en effet noter que la très grande majorité des études de TDDFT sur les complexes de terres rares se limitent à des systèmes à couches fermées, soit en utilisant un pseudopotentiel à grand cœur, soit parce que le degré d'oxydation du métal est approprié. De plus, seules les bandes intra-ligand sont généralement considérées, et aucune déduction n'est généralement faite concernant le degré de covalence dans la liaison métal-ligand. Soulignons également les récents calculs de Gutierrez et al. [38] sur des complexes 1 :1 de lanthanides (La, Eu, Lu) de la terpyridine, de l'ADTPZ et de la HBTP, trois des ligands extractants qui nous intéressent dans cette thèse. Leurs spectres théoriques présentent un très bon accord avec les données expérimentales pour les bandes intra-ligand de type  $\pi - \pi^*$  et  $n-\pi^*$ , même si là encore les électrons f sont inclus dans l'espace de cœur des pseudopotentiels.



### 1.3 Résultats et discussion

Les calculs de TDDFT ont tous été réalisés avec le code de calcul Gaussian 03 [46] et la fonctionnelle hybride PBE0 [47]. Nous avons choisi de simplifier au maximum les calculs en adoptant la plus haute symétrie possible pour chacun des complexes, soit Td pour Ni(CO)<sub>4</sub> et MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Oh pour les systèmes MF<sub>6</sub> (M=Cr, Mo, W) et Cs pour CpRh(CO)<sub>2</sub> et CpIr(CO)<sub>2</sub>. Pour chaque système, nous avons comparé les excitations permises singulet-singulet issues de nos calculs avec celles obtenues précédemment par des méthodes TDDFT ou post-Hartree-Fock, et d'éventuelles données expérimentales. Dans nos calculs, le centre métallique est décrit soit à l'aide d'un pseudopotentiel, soit d'une base tous électrons. Trois pseudopotentiels sont testés à chaque fois : le pseudopotentiel de Hay et Wadt LANL2DZ [48], celui de Stevens et al. noté SBKJC [49], et le pseudopotentiel du groupe de Stuttgart SDD [50]. Les résultats ainsi obtenus sont confrontés à ceux issus d'un calcul tous électrons, soit avec la base de Watchers [51] complétée par une fonction de polarisation f, soit la base DZ2P (double zeta avec deux fonctions de polarisation) selon la version implémentée par Chiodo et al. [52] ou Godbout et al [53]. Les atomes des ligands (F,C,O,H) sont décrits à l'aide de la base de fonctions gaussiennes 6-31+G(2d,p).

Globalement, toutes les bandes permises étudiées sont des transitions de transfert de charge, du métal vers le ligand ou inversement du ligand vers le métal. Nous ne détaillons pas ici les résultats obtenus pour chaque système, et renvoyons le lecteur à notre publication [54]. Néanmoins, il faut noter que pour tous les complexes sauf pour l'ion permanganate, l'approche TDDFT/PBE0 donne des résultats en bon accord avec l'expérience, avec des erreurs de l'ordre de 0,3 à 0,4 eV. Ces résultats sont très peu sensibles à la description du métal par une base tous électrons ou par un pseudopotentiel. Des erreurs beaucoup plus marquées, entre 0,8 et 1,0 eV sont en revanche observées pour les excitations de l'ion permanganate mais elles restent assez constantes quelle que soit la base utilisée pour décrire le manganèse. Nous avons effectué plusieurs tests afin de comprendre l'origine des erreurs : calcul des excitations sur les géométries expérimentales au lieu de la géométrie optimisée, utilisation d'une base de gaussiennes étendue (6-311+G(3df)) sur l'atome d'oxygène. Dans ces deux cas, les énergies des transitions sont améliorées, mais l'erreur reste malgré tout significative. La comparaison avec de précédents calculs post-Hartree-

Fock montre que le permanganate a une nature fortement multiconfigurationnelle qui explique que la TDDFT soit incapable de décrire correctement son spectre.

De cette étude, il faut en fait surtout retenir que l'utilisation de pseudopotentiels est tout à fait justifiée pour décrire les transitions électroniques dans les complexes métalliques par TDDFT avec la fonctionnelle hybride PBE0 : la précision des résultats est alors comparable aux calculs tous électrons, tout en réduisant de manière significative le temps de calcul.

Notre étude pêche cependant par le fait que nous n'avons pas vérifié ses résultats sur des complexes d'éléments f. Cela nous aurait permis d'être plus cohérents avec la suite des calculs pour lesquels nous calculons les spectres de complexes de terres rares en décrivant le centre métallique avec un pseudopotentiel.

Nous participons actuellement à la préparation d'un article invité dans le journal *Coordination Chemistry Reviews* sur l'utilisation des méthodes DFT appliquées au calcul des spectres UV-visible dans les complexes de terres rares.

#### REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier vivement Dr. Yann-Michel Niquet, chercheur au CEA au sein du Service de Physique des Matériaux et des Microstructures (SP2M), pour son aide et ses explications sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps.

# Bibliographie

*Partie IV - Chapitre 1*

- [1] C. Daniel, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238-239*, 143.
- [2] V. Peuckert, *J. Phys.* **1978**, *C11*, 4945.
- [3] A. Zangwill, P. Soven, *Phys. Rev. A* **1980**, *21*, 1561.
- [4] E. Runge, E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997.
- [5] A. Rosa, G. Ricciardi, O. Gritsenko, E.J. Baerends, *Excitation Energies of Metal Complexes with Time-dependent Density Functional Theory*, dans N. Kaltsoyannis, J.E. McGrady, *Struct. Bonding* **2004**, *112*, 49.
- [6] M.E. Casida, dans *Recent Advances in Density Functional Methods*, Part I, D.P. Chong, World Scientific, Singapore, 1995.
- [7] A. Dreuw, M. Head-Gordon, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4009.
- [8] M.A.L. Marques, C.A. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke, E.K.U. Gross, *Time-Dependent Density Functional Theory*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006.
- [9] F. Kootstra, *Time-Dependent Density Functional Theory for Periodic Systems*, thèse de doctorat de l'université Rijksuniversiteit, Groningen, Pays-Bas, 2001.
- [10] S.J.A. van Gisbergen, *Molecular Response Property Calculations Using Time-Dependent Density Functional Theory*, thèse de doctorat de l'université Vrije, Amsterdam, Pays-Bas, 1998 (disponible sur le site internet du code ADF).
- [11] R. van Leeuwen, *Int. J. Mod. Phys. B* **2001**, *15*, 1969.
- [12] E.J. Baerends, G. Ricciardi, A. Rosa, S.J.A. van Gisbergen, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230*, 5.
- [13] G. Onida, L. Reining, A. Rubio, *Rev. Mod. Phys.* **2002**, *74*, 601.
- [14] D. Jacquemin, J. Preat, V. Wathelet, M. Fontaine, E.A. Perpète, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2072.

- [15] K.B. Wiberg, A.E. de Oliveira, G. Trucks, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 4192.
- [16] E. Broclawik, T. Borowski, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *339*, 433.
- [17] F. Furche, *Applying TDDFT in chemistry*, conférence donnée lors de l'école d'été de TDDFT à Benasque, 2006 (disponible sur le site internet du congrès).
- [18] D.J. Tozer, N.C. Handy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2117.
- [19] A. Dreuw, M. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4007.
- [20] C. Adamo, G.E. Scuseria, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2889.
- [21] O. Gritsenko, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 655.
- [22] I. Ciofini, C. Adamo, *J. Phys. Chem. A* **2007**, ASAP.
- [23] R. van Leeuwen, E.J. Baerends, *Phys. Rev. A* **1994**, *49*, 2421.
- [24] M. Grüning, O.V. Gritsenko, S.J.A van Gisbergen, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 652.
- [25] D.J. Tozer, N.C. Handy, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 6264.
- [26] T. Grabo, E.K.U. Gross, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 141.
- [27] J. Chen, J.B. Krieger, Y. Li, G.J. Lafrate, *Phys. Rev. A* **1996**, *54*, 3939.
- [28] I. Ciofini, C. Adamo, H. Chermette, *Chem. Phys.* **2005**, *309*, 67.
- [29] C. Adamo, G.E. Scuseria, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2889.
- [30] T. Ziegler, A. Rauk, E.J. Baerends, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *43*, 261.
- [31] C. Daul, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1994**, *52*, 867.
- [32] N. Kaltsoyannis, B.E. Bursten, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3735.
- [33] G. Thornton, N. Roesch, N. Edelstein, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1304.
- [34] J. Li, B.E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11456.
- [35] N. Kaltsoyannis, B.E. Bursten, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 19.
- [36] S. Xia, J.C. Krupa, *J. Alloys. Comp.* **2000**, *307*, 61.
- [37] A.E. Clark, R.L. Martin, P.J. Hay, J.C. Green, K.C. Jantunen, J.L. Kiplinger, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5481.
- [38] F. Gutierrez, C. Rabbe, R. Poteau, J-P. Daudey, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4325.
- [39] J-M. Senegas, G. Bernardinelli, D. Imbert, J-C. G. Bünzli, P-Y. Morgantini, J. Weber, C. Piguet, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4680.
- [40] F. Aiga, H. Iwanaga, A. Amano, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 11312.
- [41] K. Sénéchal-David, A. Hemeryck, N. Tancrez, L. Toupet, J.A.G. Williams, I. Ledoux, J. Zyss, A. Boucekkine, J-P. Guégan, H. Le Bozec, O. Maury, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12243.

- [42] X. Cao, M. Dolg, *Mol. Phys.* **2003**, *101*, 2427.
- [43] M-S. Liao, J.D. Watts, M-J. Huang, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13089.
- [44] F. Gutierrez, C. Tedeschi, L. Maron, J-P. Daudey, J. Azema, P. Tisnès, C. Picard, R. Poteau, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2005**, *756*, 151.
- [45] Y. Zhang, X. Cai, Y. Zhou, X. Zhang, H. Xu, Z. Liu, X. Li, J. Jiang, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 392.
- [46] Gaussian 03, Revision C.02, M.J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [47] C. Adamo, V. Barone *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- [48] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284 - J.V. Ortiz, P.J. Hay, R.L. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2736.
- [49] W.J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P.G. Jasien, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 612.
- [50] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 866 - D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.
- [51] A.J.H. Wachters, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033 - C.W. Bauschlicher, S.R. Langhoff, Jr., L.A. Barnes, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 2399.
- [52] N.S. Chiodo, N. Russo, E. Sicilia, *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 175.
- [53] N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 560.
- [54] L. Petit, P. Maldivi, C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 953.

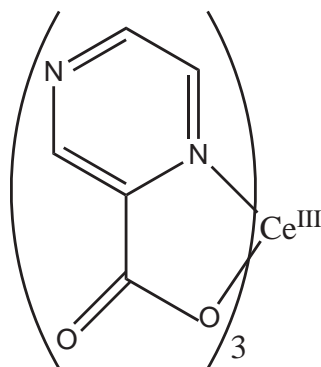


# Chapitre 2

## Etude théorique d'une transition de transfert de charge f- $\pi^*$

Après avoir validé l'utilisation des pseudopotentiels pour décrire des complexes métalliques dans l'approche TDDFT/PBE0, ce chapitre tente d'appliquer cette méthodologie au cas concret d'un complexe de terre rare. Nous avons pour cela choisi un complexe 1 :3 de cérium(III) coordonné au ligand pyrazine-2-carboxylate (noté pyca dans la suite), et représenté sur la figure 2.1. Les hétérocycles d'acide carboxylique

FIGURE 2.1 – Représentation du complexe  $[\text{Ce}(\text{pyca})_3]$ , pyca=pyrazine-2-carboxylate.



dérivés de la pyridine, et dans une moindre mesure de la pyrazine, ont été largement étudiés, notamment pour leurs propriétés magnétiques ou de luminescence [1, 2, 3, 4]. Des complexes de cérium [5], d'euprimum et de terbium [6] ont ainsi été récemment

synthétisés et caractérisés par des analyses de photoluminescence. Dans le cas du complexe de cérium, le spectre d'absorption électronique du complexe et du ligand seul ont été également mesurés. Expérimentalement, le complexe  $[\text{Ce}(\text{pyca})_3]$  présente ainsi une bande intense de transfert de charge métal-ligand f- $\pi^*$  autour de 390 nm. Cette bande est très intéressante du point de vue méthodologique car, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la majorité des calculs de TDDFT sur des complexes d'éléments f se limitent à traiter des systèmes à couches fermées, et dans lesquels seules les bandes intra-ligand sont calculées. Qui plus est, il est bien connu que la TDDFT connaît de sévères limitations pour le calcul des bandes de transfert de charge [7, 8]. L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier dans quelle mesure la TDDFT peut reproduire une telle transition. Pour cela, nous nous intéressons dans un premier temps au spectre UV-visible du ligand seul, constitué de plusieurs transitions  $n - \pi^*$  et  $\pi - \pi^*$ . La transition f- $\pi^*$  dans le complexe de cérium est ensuite calculée en évaluant les effets de solvant via un modèle de continuum (acétonitrile).

## 2.1 Méthodologie des calculs

Nous avons réalisé l'ensemble des calculs avec le code Gaussian 03 [9]. Jusqu'alors, nous avons toujours utilisé la fonctionnelle GGA BP86 [10] qui a montré qu'elle décrivait correctement les phénomènes de covalence dans la liaison métal-ligand. Il est cependant connu que la covalence reste très limitée avec les lanthanides, alors qu'une bonne description des bandes de transfert de charge en TDDFT requiert d'utiliser une fonctionnelle avec un bon comportement asymptotique. Nous avons donc utilisé la fonctionnelle hybride PBE0 [11] pour l'ensemble des calculs. Une grille d'intégration ultrafine est appliquée pour tous nos calculs.

La première étape a consisté à optimiser en phase gaz le ligand seul et son complexe avec le cérium(III), avec ou sans molécules d'eau en première sphère de coordination. Nous avons caractérisé toutes nos géométries comme des minima énergétiques grâce au calcul de leurs spectres vibrationnels. La principale difficulté à ce niveau a été de choisir le type de pseudopotentiel à utiliser pour décrire le cérium. La participation des orbitales f dans la liaison lanthanide-ligand est encore le sujet de nombreuses controverses [12]-[16]. Aussi, afin de nous faire notre propre idée sur l'utilité de décrire explicitement les électrons f pour les optimisations de géométrie, nous avons comparé les pseudopotentiels du groupe de Stuttgart à petit cœur (28 électrons de cœur : 1s-



3s ; 2p-3p ; 3d - ref.[17]) et à grand cœur (47 électrons de cœur : 1s-4s ; 2p-4p ; 3d-4d ; 4f - ref.[18]) dans le cas de l'optimisation du complexe  $[\text{Ce}(\text{pyca})_3]$ . Globalement, les distances métal-ligand sont peu affectées ( $|\Delta d(\text{Ce-N})|=0,01 \text{ \AA}$  ;  $|\Delta d(\text{Ce-O})|=0,05 \text{ \AA}$ ), tandis que les variations angulaires sont négligeables. En revanche, le temps de calcul est très long avec le pseudopotentiel à petit cœur, et la convergence géométrique est bien plus difficile à atteindre. Nous avons donc effectué toutes nos optimisations avec le pseudopotentiel à grand cœur.

Pour les calculs de TDDFT en revanche, nous sommes obligés de décrire explicitement l'électron f du cérium, et nous avons donc utilisé le pseudopotentiel à petit cœur (28 électrons de cœur). Nous avons fait quelques tests avec le pseudopotentiel à 46 électrons de cœur qui place les orbitales 4f dans la valence [19], mais l'accord des bandes spectrales avec l'expérience se dégrade.

Les atomes du ligand  $\text{pyca}^-$  (N, C, O et H) sont décrits avec la base de gaussiennes 6-31+G(d) [20]. Il est parfois recommandé d'utiliser des bases plus grandes afin d'obtenir un meilleur accord avec l'expérience [21, 22], mais le temps de calcul sur nos complexes est alors trop long. Nous avons tout de même effectué un test avec la base 6-31++G(2d) sur le ligand  $\text{Hpyca}$  (forme protonée de  $\text{pyca}^-$ ), mais les variations sur les longueurs d'onde sont alors négligeables ( $\simeq 2\text{nm}$ ).

Expérimentalement, les spectres sont enregistrés dans l'acétonitrile, et nous avons donc utilisé le modèle de continuum PCM (*Polarizable Continuum Model*, ref.[23, 24]) pour rendre compte des effets de solvant. Nous avons conservé les rayons mis par défaut dans le model UA0 (*United Atomic Model*) pour tous les éléments y compris le cérium. Notez bien cependant que nous n'avons pas réoptimisé les géométries en solvant et nous avons utilisé directement les structures optimisées dans le vide pour les calculs de TDDFT avec continuum.

Le couplage spin-orbite est un facteur important pour décrire correctement les spectres électroniques des complexes d'éléments f. Il n'est pas possible d'effectuer des calculs de TDDFT en intégrant ces effets, mais il est alors nécessaire de vérifier que son influence sur les transitions que l'on veut calculer est négligeable. Nous avons pour cela calculé l'énergie de l'état fondamental ( $f^1$ ) et de l'état excité ( $\pi^*$ ) avec et sans spin-orbite, et comparé les énergies ainsi obtenues <sup>1</sup>. Les différences restent raisonnables pour l'état fondamental, avec  $|\Delta E|= 0,17 \text{ eV}$ . Les calculs sur l'état excité

---

<sup>1</sup>calcul ADF avec électrons du cérium gelés jusqu'au niveau 4d, base de valence TZ2P, Hamiltonien ZORA + spin-orbite - ref.[25].

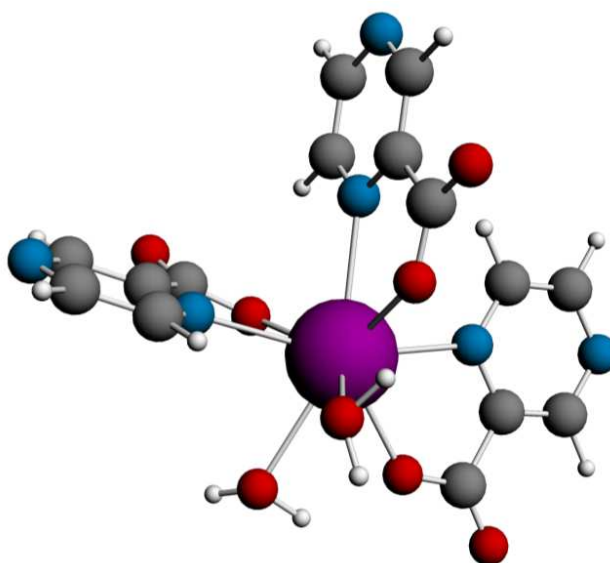
sont actuellement en cours.

## 2.2 Résultats et discussion

### 2.2.1 Etude des géométries

Nous avons considéré le ligand sous ses deux formes acide (Hpyca) et basique (pyca<sup>-</sup>), avec une optimisation préalable de géométrie dans la symétrie Cs. Nous avons toutefois vérifié qu'une optimisation sans contrainte structurale donnait bien une géométrie comparable. Aucune donnée expérimentale n'est disponible pour la géométrie du complexe de cérium. Il existe en revanche des structures cristallographiques pour son homologue de l'euporium [6], qui nous ont servi de point de départ pour les optimisations. Elles ne présentent aucune symétrie apparente, et les complexes de cérium ont donc été totalement relaxés. Des données sont en revanche disponibles pour l'analyse élémentaire du complexe [Ce(pyca)<sub>3</sub>] [5] qui indiquent la présence de 1,5 molécules d'eau en première sphère de coordination du métal. Dans le cas du complexe d'euporium, la structure cristallographique présente 2 molécules d'eau coordonnées au métal [6]. Nous avons donc également optimisé le complexe

FIGURE 2.2 – Géométrie optimisée du complexe Ce(pyca)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. Carbones en gris, azotes en bleu, cérium en violet, oxygènes en rouge et hydrogènes en blanc.



[Ce(pyca)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], là encore sans symétrie.

Globalement, nos géométries calculées sont assez proches de celles obtenues pour le complexe d'euporium : les ligands pyca<sup>-</sup> restent à peu près plans, même si de légères distorsions sont possibles au niveau de la fonction carboxylate (voir figure 2.2). Logiquement, la présence de molécules d'eau en première sphère de coordination y accroît la gêne stérique. Les ligands s'écartent alors du centre métallique d'environ 0,06 Å, et se rapprochent les uns des autres.

### 2.2.2 Spectre d'absorption du ligand libre

Le spectre expérimental du ligand protoné Hpyca mesuré dans l'acétonitrile présente trois bandes principales : la première de faible intensité est située à 320 nm et a été assignée à une transition  $n-\pi^*$ . Suivent deux bandes intenses à 268 nm et 211 nm correspondant à des transitions  $\pi-\pi^*$ . Les résultats obtenus par TDDFT sont présentés au tableau 2.1, et la figure 2.3 compare notre spectre calculé pour Hpyca au spectre expérimental. Nous obtenons globalement un très bon accord avec les longueurs d'onde expérimentales : l'erreur sur la première ( $n-\pi^*$ ) et la dernière ( $\pi-\pi^*$ ) transition n'excède pas 8 nm. En revanche, la bande  $\pi-\pi^*$  mesurée expérimentalement à 268 nm est sous-estimée dans nos calculs, et se retrouve 30 nm trop basse à 236 nm (Hpyca, vide). Nous ne savons en revanche pas bien pourquoi l'erreur est plus importante sur l'une des deux transitions  $\pi-\pi^*$ . L'évolution des intensités est bien reproduite, comme le montre la figure 2.3. L'ajout du solvant acétonitrile sous forme d'un continuum PCM intensifie logiquement les trois bandes, sans modifier de manière significative leurs longueurs d'onde.

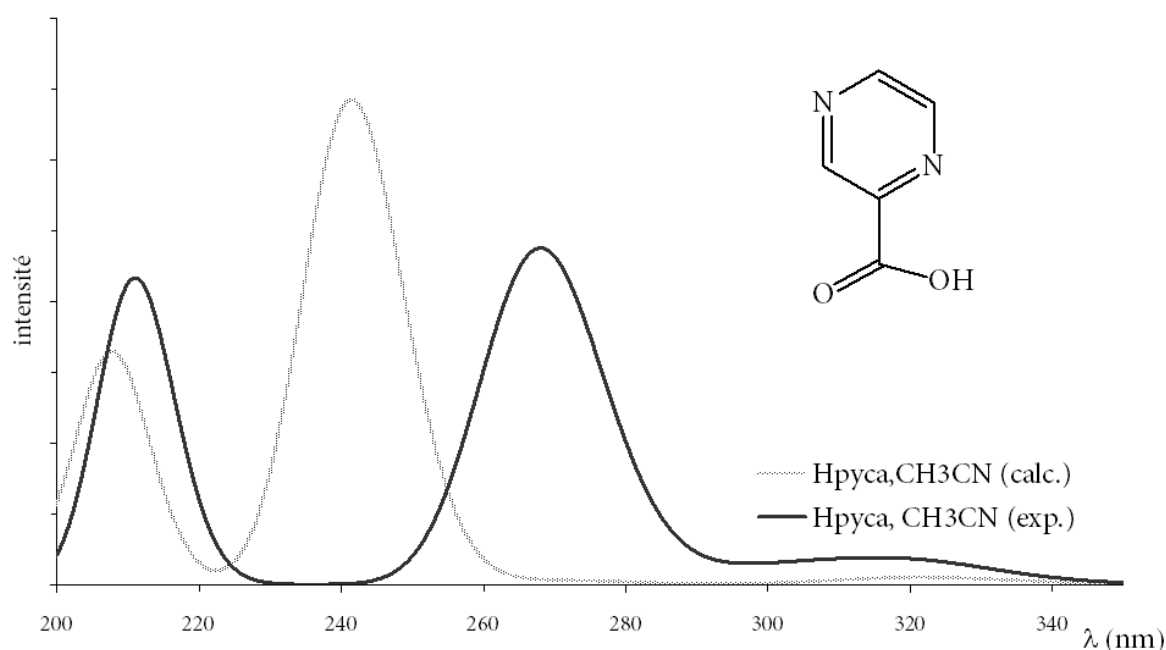
Le spectre expérimental d'absorption électronique du ligand pyca<sup>-</sup> n'est pas donné dans la référence [5], mais les auteurs indiquent toutefois que les transitions y sont tout à fait semblables à celles mesurées pour la forme protonée Hpyca. Les calculs de TDDFT sur le ligand pyca<sup>-</sup> dans le vide font bien apparaître les trois mêmes bandes que Hpyca, mais avec des différences significatives. Tout d'abord, plusieurs bandes artificielles supplémentaires apparaissent, notamment deux transitions  $\pi-\pi^*$  à 346 nm et 295 nm (non mentionnées dans le tableau 2.1). D'autre part, même si les deux bandes expérimentales  $\pi-\pi^*$  (268 et 211 nm) n'évoluent guère entre Hpyca et pyca<sup>-</sup>, la transition  $n-\pi^*$  passe en revanche de 320 nm à 294 nm pour le ligand pyca<sup>-</sup> dans le vide. En effet, en l'absence de solvant, la charge négative du ligand

TABLEAU 2.1 – Longueur d'onde d'excitation (en nm), force de l'oscillateur  $f$  et assignation des transitions calculées pour les ligands Hpyca et  $\text{pyca}^-$ , et comparaison avec les données expérimentales [5] pour le spectre de Hpyca dans l'acétonitrile.

Longueur d'onde calculée, nm ( $f$ )	Longueur d'onde exp., nm ( $\epsilon$ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	Assignation
<b>Hpyca, vide</b>		
328 (0,0027)	320 (480)	$n - \pi^*$
236 (0,1788)	268 (6900)	$\pi - \pi^*$
204 (0,0837)	211 (6300)	$\pi - \pi^*$
<b>Hpyca, <math>\text{CH}_3\text{CN}</math></b>		
321 (0,0039)	320 (480)	$n - \pi^*$
241 (0,2575)	268 (6900)	$\pi - \pi^*$
208 (0,1235)	211 (6300)	$\pi - \pi^*$
<b><math>\text{pyca}^-</math>, vide</b>		
294 (0,0038)	320 (480)	$n - \pi^*$
237 (0,0987)	268 (6900)	$\pi - \pi^*$
201 (0,0894)	211 (6300)	$\pi - \pi^*$
<b><math>\text{pyca}^-</math>, <math>\text{CH}_3\text{CN}</math></b>		
334 (0,0039)	320 (480)	$n - \pi^*$
239 (0,1836)	268 (6900)	$\pi - \pi^*$
202 (0,2161)	211 (6300)	$\pi - \pi^*$

déstabilise nettement toutes ses orbitales moléculaires par rapport aux mêmes orbitales dans le ligand Hpyca. Les orbitales vacantes de  $\text{pyca}^-$  ont alors une énergie positive, tandis que le niveau de Fermi est proche de 0. Les orbitales impliquant les atomes d'oxygène, là où se localise la charge négative, sont plus particulièrement affectées : la déstabilisation énergétique y est plus prononcée que pour les autres niveaux, et l'ordre global des orbitales dans  $\text{pyca}^-$  est donc modifié par rapport au ligand Hpyca. Dans le spectre de Hpyca, les trois bandes principales correspondent à des excitations électroniques au sein d'un petit groupe d'orbitales localisées autour du niveau de Fermi. Par exemple, la transition  $n - \pi^*$  correspond à la promotion

FIGURE 2.3 – Comparaison du spectre expérimental du ligand Hpyca [5] avec les calculs TDDFT effectués en solvant (PCM acétonitrile). Les unités de l'axe des intensités sont arbitraires, mais le rapport des intensités entre théorie et expérience est respecté.



d'un électron de la plus haute orbitale occupée (HOMO) vers la plus basse vacante (LUMO)<sup>2</sup>. Dans le ligand  $\text{pyca}^-$ , cette même transition correspond à l'excitation d'un électron du niveau HOMO-3 vers la LUMO, d'où la sous-estimation sévère de la longueur d'onde calculée.

L'introduction du solvant acétonitrile sous la forme d'un continuum diélectrique permet de corriger ces erreurs. Logiquement, le caractère polaire de l'acétonitrile ( $\epsilon = 36,64$ ) stabilise la charge négative du ligand  $\text{pyca}^-$  dont les orbitales moléculaires retrouvent des énergies comparables à celles du ligand Hpyca. Une légère déstabilisation d'environ 1 eV est toutefois maintenue. L'accord du spectre calculé de  $\text{pyca}^-$  en solvant avec les transitions expérimentales s'améliore grandement. Conformément à l'expérience, son spectre est alors très proche de celui du ligand protoné.

<sup>2</sup>HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital - LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

En revanche, les intensités relatives ne sont pas respectées, la seconde transition  $\pi - \pi^*$  ayant un oscillateur plus fort (0,2161) que la première (0,1836).

### 2.2.3 Spectre d'absorption du complexe

Le cérium trivalent, de configuration électronique  $f^1$ , est connu pour s'oxyder facilement en cérium(IV). Ainsi, lorsqu'il est complexé à un ligand  $\pi$ -accepteur, des transitions de transfert de charge métal-ligand sont à prévoir autour de 400 nm [26, 27]. C'est effectivement ce qui est observé dans le spectre d'absorption électronique du complexe  $\text{Ce}(\text{pyca})_3$  où une bande intense de transfert de charge  $f - \pi^*$  est mesurée à 388 nm, et est responsable de la couleur jaune du système.

Nos calculs de TDDFT reproduisent bien le spectre expérimental : nous retrouvons la transition  $f - \pi^*$  autour de 380-420 nm. Au-delà, aucune bande significative n'apparaît, et seules quelques transitions interdites f-f sont calculées. En-dessous, le spectre expérimental suggère la présence de plusieurs bandes intenses, probablement des transitions intra-ligand  $n - \pi^*$  et  $\pi - \pi^*$ , mais elles ne sont pas assignées. Au niveau théorique, les longueurs d'onde inférieures à 300 nm ne sont pas accessibles car le temps de calcul requis devient alors trop important, même en diminuant la taille du pseudopotentiel ou des bases sur les atomes du ligand.

Nous nous sommes donc limités à reproduire la transition  $f - \pi^*$ , en analysant l'effet du solvant avec le continuum PCM acétonitrile. Les résultats sont donnés au tableau 2.2. Nos valeurs sont globalement assez proches de la longueur d'onde ex-

TABLEAU 2.2 – Longueurs d'onde calculées (en nm) et force de l'oscillateur (entre parenthèses) pour la transition de transfert de charge métal-ligand  $f - \pi^*$ . Le coefficient d'extinction molaire expérimental est donné en  $\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  (sh : épaulement).

	<b>Ce(pyca)<sub>3</sub></b> <b>vide</b>	<b>Ce(pyca)<sub>3</sub></b> <b>CH<sub>3</sub>CN PCM</b>	<b>Ce(pyca)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub></b> <b>vide</b>	<b>Ce(pyca)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub></b> <b>CH<sub>3</sub>CN PCM</b>	<b>Exp.</b> <b>ref.[5]</b>
$f - \pi^*$	386 (0,0059)	399 (0,0087)	406 (0,0017)	417 (0,0045)	388 (sh, $\epsilon=130$ )

périmentale à 388 nm, les erreurs s'étalant de 2 nm pour le complexe  $\text{Ce}(\text{pyca})_3$  dans le vide, à 29 nm pour  $\text{Ce}(\text{pyca})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  dans l'acétonitrile PCM. Ces transi-

tions correspondent toutes au passage d'un électron de la HOMO à caractère métallique  $f$  exclusif sur la LUMO, orbitale du ligand de type  $\pi^*(CN)$ . Aucun phénomène de rétrodonation entre cérium et ligand  $\text{pyca}^-$  n'est observé. Pour le complexe  $\text{Ce}(\text{pyca})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ , les molécules d'eau ne participent pas aux orbitales frontières, mais influencent pourtant de manière indirecte la transition  $f - \pi^*$ . Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.2.1, l'introduction des molécules d'eau en première sphère de coordination du métal renforce la gêne stérique dans le complexe, ce qui déstabilise légèrement ses orbitales moléculaires. Cette déstabilisation n'est pas égale pour la HOMO ( $\Delta E=0,34$  eV) et la LUMO ( $\Delta E=0,25$  eV). Globalement, le gap HOMO-LUMO diminue donc, et la longueur d'onde de la transition  $f - \pi^*$  est ainsi déplacée d'environ 20 nm vers le rouge dans le spectre de  $\text{Ce}(\text{pyca})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ . Parallèlement, les ligands s'éloignent du centre métallique, réduisant de ce fait la polarisation et donc l'intensité des transitions.

L'ajout du solvant acétonitrile sous la forme d'un continuum diélectrique provoque plus ou moins les mêmes effets que les molécules d'eau explicites. La transition  $f - \pi^*$  se décale légèrement vers le rouge, suite à une déstabilisation inégale des orbitales  $f$  (+0,4 eV) et  $\pi^*$  (+0,3 eV). Cette différence peut être liée au caractère moins polarisable de l'orbitale  $f$  par rapport à l'orbitale  $\pi^*$ . L'ajout du continuum s'accompagne logiquement d'une intensification des bandes.

## 2.3 Conclusion

Nos résultats de TDDFT reproduisent globalement très bien les spectres du ligand libre et la transition  $f - \pi^*$  du complexe de cérium. C'est un résultat important, en cela que c'est une des premières fois que la TDDFT est ainsi appliquée à un complexe d'élément  $f$  à couche ouverte pour décrire, qui plus est, une transition électronique impliquant les orbitales métalliques. Il est toutefois gênant de voir que l'accord avec l'expérience se dégrade à mesure que l'on se rapproche du complexe expérimental, c'est-à-dire que l'on ajoute des molécules d'eau explicites et le solvant acétonitrile sous forme de continuum. Il faut en effet être prudent avec ces résultats, qui ne seront peut-être pas aussi bons avec des complexes d'actinides mettant en jeu des phénomènes de covalence entre le métal et le ligand. Rappelons que l'utilisation des fonctionnelles hybrides est délicate pour décrire la covalence dans les complexes de terres rares trivalents : il a été montré que l'introduction d'échange exact dans

la fonctionnelle réduisait significativement le degré de rétrodonation dans la liaison U-ligand en augmentant le gap HOMO-LUMO par rapport aux fonctionnelles GGA [28]. Des calculs  $\Delta$ SCF sont en cours pour permettre de comparer l'énergie de la transition  $f - \pi^*$  avec les fonctionnelles BP86 et PBE0. Nous avons également réalisé des tests comparant l'énergie des orbitales f pour les atomes de cérium et d'uranium, leurs ions trivalents et de petits complexes. Le problème est que seuls les calculs atomiques de J-P. Desclaux [29] sont disponibles pour servir de référence. Il faudrait donc également réaliser des calculs poussés de type CASSCF ou MP2 pour permettre des comparaisons fiables. Les calculs MP2 effectués avec le code Gaussian 03 n'ont pas permis d'obtenir un remplissage correct des orbitales f et des tests au niveau QCISD(T) n'ont pas convergé électriquement. Nous avons effectué quelques tentatives avec le code DIRAC [30] mais il semble qu'aucun pseudopotentiel ne soit disponible pour les actinides dans la version actuelle. Nous envisageons donc d'initier une collaboration avec un autre laboratoire pour réaliser ces tests.

Un article sur les résultats présentés dans ce chapitre est actuellement en préparation.



# Bibliographie

*Partie IV - Chapitre 2*

- [1] U. Casellato, P.A. Vigato, M. Vidali, *Coord. Chem. Rev.* **1978**, *26*, 85.
- [2] B. Yan, Q-Y. Xie, *Inorg. Chem. Comm.* **2003**, *6*, 1448.
- [3] B. Yan, Q-Y. Xie, *Monatshefte für Chemie* **2004**, *135*, 757.
- [4] N. Ghatak, J. Chakravarty, *Polyhedron* **1995**, *23-24*, 3591.
- [5] H. Kunkely, A. Vogler, *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *151*, 45.
- [6] S.V. Eliseeva, O.V. Mirzov, S.I. Troyanov, A.G. Vitukhnovsky, N.P. Kuzmina, *J. Alloys Comp.* **2004**, *374*, 293.
- [7] A. Dreuw, M. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4007.
- [8] A. Dreuw, M. Head-Gordon, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4009.
- [9] Gaussian 03, Revision C.02, M.J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [10] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098 - J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [11] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- [12] L. Maron, O. Eisenstein, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7140.
- [13] J.K. Laerdahl, K. Faegri Jr., L. Vissler, T. Saue, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 10806.
- [14] F. Wang, L.M. Li, *Acta Chim. Sin.* **2002**, *60*, 1379.
- [15] H.Z. Ma, B. Wang, Q.Z. Shi, *Inorg. Chem. Comm.* **2002**, *5*, 226.
- [16] M. Hargittai, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2233.
- [17] X. Cao, M. Dolg, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2002**, *581*, 139.
- [18] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1993**, *85*, 441 - M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1989**, *75*, 173.
- [19] M. Dolg, P. Fulde, W. Kuechle, C.-S. Neumann, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 3011.

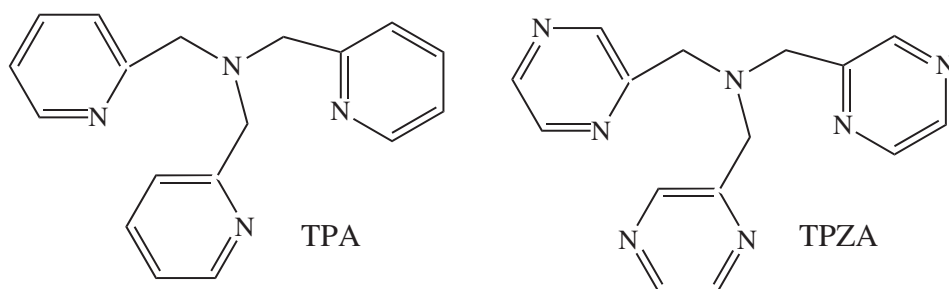
- [20] P.C. Hariharan and J.A. Pople, *Theoret. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213 - M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. DeFrees, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.
- [21] C. Daniel, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238-239*, 143.
- [22] D. Jacquemin, J. Preat, V. Wathelet, M. Fontaine, E.A. Perpète, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2072.
- [23] M. Cossi, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4708 - V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995.
- [24] J. Tomasi, M. Persico, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2027 - J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999.
- [25] E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1993**, *2*, 42 - P.M. Boerrigter, G. te Velde, E.J. Baerends, *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, *33*, 87 - G. te Velde, E.J. Baerends, *Comput. Phys.* **1992**, *99*, 84.
- [26] N. Kaltsoyannis, B.E. Bursten, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 19.
- [27] W.K. Kot, *Electronic Structure in the Actinides - Three case studies*, Lawrence Berkeley Laboratory, Université de Californie, 1991.
- [28] V. Vetere, P. Maldivi, C. Adamo, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 850.
- [29] J-P. Desclaux, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1973**, *12*, 311.
- [30] *Dirac, a relativistic ab initio electronic structure program*, Release DIRAC04.0 (2004), H. J. Aa. Jensen, T. Saue, and L. Visscher avec la participation de V. Bakken, E. Eliav, T. Enevoldsen, T. Fleig, O. Fossgaard, T. Helgaker, J. Laerdahl, C. V. Larsen, P. Norman, J. Olsen, M. Pernpointner, J. K. Pedersen, K. Ruud, P. Salek, J. N. P. van Stralen, J. Thyssen, O. Visser, and T. Winther - (<http://dirac.chem.sdu.dk>).

# Chapitre 3

## Etude théorique des spectres UV-visible des complexes de la TPA et de la TPZA

L'étude du spectre du complexe de cérium ayant donné de bons résultats, nous nous sommes ensuite intéressés au cas des complexes de la TPA (tris[(2-pyridyl)methyl]amine) et de la TPZA (tris[(2-pyrazinyl)methyl]amine) représentés sur la figure 3.1. La TPA et la TPZA sont des ligands tétradentates synthétisés dans notre laboratoire [1, 2, 3] dans le cadre des recherches sur le procédé SANEX. Les structures de leurs complexes de lanthane, de néodyme et d'uranium ont été

FIGURE 3.1 – Représentation des ligands TPA (à gauche) et TPZA (à droite).



caractérisées par diffraction des rayons X : comme cela est généralement observé, la rétrodonation raccourcit les distances uranium-ligand par rapport aux distances lanthane-ligand, tendance confirmée au niveau théorique par des calculs de DFT sur des systèmes modèles de la TPZA de formule  $I_3M$ -pyrazine,  $M=La, Nd, U$  [2]. Leurs

spectres UV-visible sont également disponibles. Expérimentalement, les bandes n'ont pas été assignées, même s'il est possible de deviner la nature de la plupart d'entre elles à partir de leurs intensités. Les bandes les plus intenses autour de 270 nm correspondent par exemple à des transitions  $\pi - \pi^*$ . Elles sont résumées au tableau 3.1. Globalement, les transitions du ligand ne sont guère modifiées lors de la

TABLEAU 3.1 – Longueurs d'onde en nm et intensité (entre parenthèses) pour les spectres UV-vis expérimentaux des complexes de la TPA et de la TPZA. Un épaulement est signifié par "sh", "ci" indique le contre-ion utilisé :  $\text{Otf}^-$  pour les triflates,  $\text{I}^-$  pour les iodures.

TPA libre	La-TPA ci= $\text{Otf}^-$	Nd-TPA ci= $\text{Otf}^-$	U-TPA ci= $\text{Otf}^-$	U-TPA ci= $\text{I}^-$
-	-	-	366 (faible)	382 (faible)
268 (sh)	272 (sh)	273 (sh)	-	-
262 (fort)	260 (fort)	260 (fort)	259 (fort)	247 (fort)
257 (sh)	254 (sh)	255 (sh)	-	-
TPZA libre	La-TPZA ci= $\text{Otf}^-$	Nd-TPZA ci= $\text{Otf}^-$	U-TPZA ci= $\text{Otf}^-$	U-TPZA ci= $\text{I}^-$
-	-	-	503 (très faible)	-
-	-	-	372 (faible)	-
315 (moyen)	307 (moyen)	312 (moyen)	301 (moyen)	295 à 310 (moyen)
272 (sh)	275 (sh)	276 (sh)	-	-
266 (fort)	269 (fort)	269 (fort)	268 (fort)	265 (fort)
260 (sh)	-	-	264 (fort)	245 (fort)

complexation au lanthane ou au néodyme. De légères variations dans les longueurs d'onde, voire l'apparition ou l'absence de certaines transitions, sont toutefois mesurées dans le cas du complexe d'uranium. Il est possible que ces modifications soient le fait du renforcement de la covalence dans la liaison uranium-ligand par rapport aux complexes de lanthanides. L'objectif de ce chapitre est donc idéalement de reproduire par TDDFT les spectres expérimentaux des complexes de la TPA et de la TPZA afin d'interpréter les différences entre uranium et lanthanides (La, Nd).

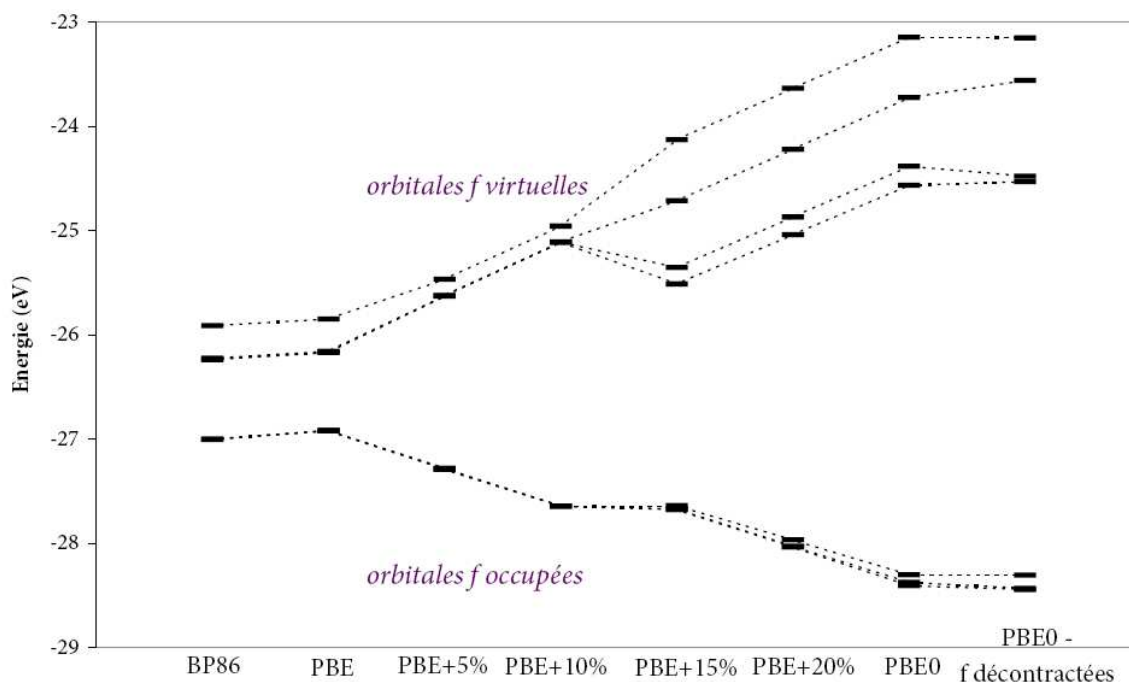
Les complexes expérimentaux présentent généralement un seul ligand lié au cation métallique, la sphère de coordination étant complétée par trois iodures ou trois triflates ( $\text{Otf}^-$ ) plus une molécule de solvant (THF, acétonitrile, méthanol). Ces structures sont bien trop grosses pour pouvoir être modélisées avec un temps de calcul raisonnable, et nous nous sommes donc restreints à explorer des tendances grâce aux systèmes modèles de formule  $\text{X}_3\text{Mpy}$  et  $\text{X}_3\text{Mpz}$  avec  $\text{M}=\text{La}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{py}=\text{pyridine}$ ,  $\text{pz}=\text{pyrazine}$  et  $\text{X}=\text{F}$ ,  $\text{I}$ . Les ions fluorure représentent ici les triflates. La pyridine et la pyrazine sont les unités cycliques de base de la TPA et de la TPZA.

## 3.1 Méthodologie des calculs

### 3.1.1 Choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation

Comme nous l'avons déjà expliqué, la fonctionnelle BP86 reproduit très bien les tendances structurales pour les complexes d'éléments f trivalents. Les précédents calculs sur les systèmes  $\text{I}_3\text{Mpz}$  ( $\text{M}=\text{La}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{U}$ ) [2] au niveau ADF/ZORA/BP86 ont ainsi permis de reproduire le raccourcissement des distances U-pz par rapport aux distances La-pz et de l'expliquer par des effets de rétrodonation entre l'uranium et le ligand pyrazine. Dans le cas des calculs de TDDFT, les choses se compliquent en revanche. Nous avons souligné au chapitre 1 qu'il était fortement recommandé d'utiliser une fonctionnelle hybride pour les calculs de TDDFT afin de limiter les erreurs sur les énergies d'excitation. Parallèlement, il est connu [4] que les fonctionnelles hybrides ne décrivent pas correctement la liaison chimique dans les complexes d'actinides comme ceux de l'uranium car la rétrodonation y est sous-estimée. Il semble que l'introduction d'échange exact dans la fonctionnelle soit à l'origine du problème, en provoquant une stabilisation significative des orbitales occupées, et une déstabilisation des orbitales vacantes. La figure 3.2 illustre très bien cette tendance : nous y comparons l'évolution des orbitales f de l'ion  $\text{U}^{3+}$  en fonction du pourcentage d'échange exact introduit dans la fonctionnelle PBE [5]. Nous rappelons que l'uranium au degré d'oxydation +III possède trois électrons f célibataires. Ces trois orbitales sont à des niveaux comparables avec les fonctionnelles BP86 [6] et PBE [5]. Leurs énergies diminuent en revanche progressivement à mesure que le pourcentage d'échange exact augmente car la répulsion électronique est alors moindre. Nous avons également vérifié que l'utili-

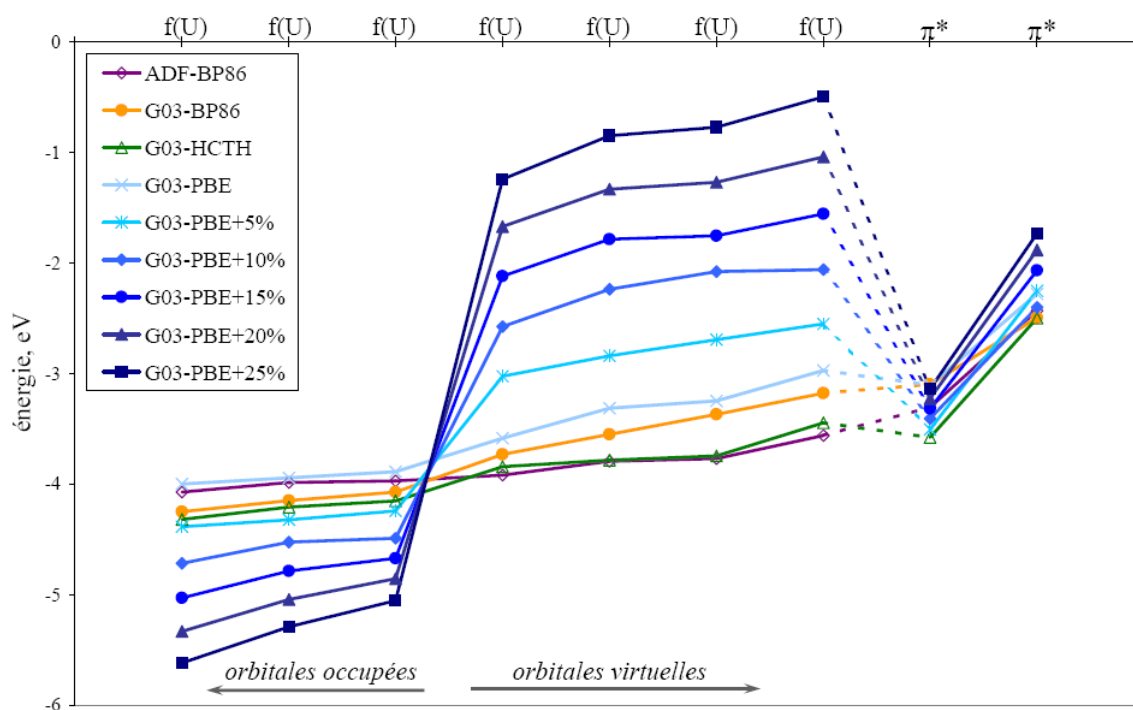
FIGURE 3.2 – Evolution des orbitales f (spin  $\alpha$ ) de l'ion  $U^{3+}$  en fonction du pourcentage d'échange exact introduit dans la fonctionnelle PBE (calculs Gaussian 03, ref.[18]).



sation de fonctions f contractées dans la base décrivant l'uranium (pseudopotential de Stuttgart à 60 électrons de coeur et base de valence associée, ref. [7]) n'avait pas d'influence sur cette tendance. Les orbitales f étant bien plus profondes avec les fonctionnelles hybrides, leur pouvoir de rétrodonation sur les orbitales vacantes du ligand, plus hautes en énergie, est logiquement réduit. Ainsi, sur nos systèmes  $X_3Up_y$  et  $X_3Up_z$  ( $X=F, I$ ), nous obtenons de la rétrodonation pour un calcul avec la fonctionnelle BP86, mais elle disparaît en revanche avec la fonctionnelle hybride PBE0 qui compte 25% d'échange exact dans sa construction [8]. Nous soupçonnons que les différences spectrales observées expérimentalement entre les complexes d'uranium et les complexes de lanthanides sont liées à des différences de covalence, et il est donc impératif de pouvoir décrire correctement la rétrodonation dans nos calculs. Nous avons donc étudié l'évolution de l'amplitude de la rétrodonation sur les orbitales f occupées de l'uranium - c'est-à-dire la participation des orbitales vacantes du

ligand sur les trois niveaux f - en fonction du pourcentage d'échange exact dans le système  $F_3U_{py}$ . Le but est de trouver un compromis entre la précision des calculs de TDDFT et la bonne description de la covalence. Nous avons pris un complexe de la pyridine comme système test car la rétrodonation y est plus faible qu'avec la pyrazine : si la rétrodonation y est bien décrite, il en sera forcément de même avec le ligand pyrazine. Nos tests montrent globalement que le meilleur compromis se situe pour une valeur proche de 12% d'échange exact, et nous avons donc choisi la fonctionnelle notée PBE+12% dans toute la suite. Malgré tout, même si la rétrodonation est alors encore bien décrite, l'influence de l'échange exact sur les énergies des orbitales f reste assez marquée. Sur la figure 3.3, nous avons représenté l'évolution des orbitales frontières HOMO-2 à LUMO+5<sup>1</sup> du système  $F_3U_{py}$ . Nous pouvons

FIGURE 3.3 – Evolution des orbitales frontières HOMO-2 à LUMO+5 pour le système  $F_3U_{py}$  en fonction de la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée.



prendre pour référence le calcul ADF avec la fonctionnelle BP86 (en violet sur la figure 3.3), approche déjà validée sur plusieurs complexes azotés d'actinides trivalents.

<sup>1</sup>HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital - LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

Dans ce cas, les sept orbitales f (spin  $\alpha$ ) de l'uranium forment un bloc occupant les niveaux HOMO-2 à LUMO+3, les orbitales LUMO+4 et LUMO+5 correspondant aux orbitales  $\pi^*$  virtuelles du ligand pyridine. Nous obtenons le même type de remplissage avec la fonctionnelle BP86 et le code Gaussian 03 mais la LUMO présente alors un fort mélange entre une orbitale f de l'uranium et une orbitale  $\pi^*$  du ligand. Pour la fonctionnelle PBE, une inversion apparaît entre la LUMO+3 et la LUMO+4, c'est-à-dire qu'une orbitale  $\pi^*$  du ligand vient s'insérer milieu du bloc d'orbitales f métalliques. Les différences les plus marquées sont obtenues avec les fonctionnelles hybrides : au fur et à mesure qu'une part d'échange exact est introduite dans la fonctionnelle PBE, les orbitales f virtuelles voient leur énergie augmenter progressivement, tandis que les orbitales  $\pi^*$  du ligand pyridine restent à un niveau comparable à celui obtenu pour un calcul avec une fonctionnelle GGA. Logiquement, une inversion se produit alors dans l'ordre énergétique des orbitales virtuelles. Les orbitales  $\pi^*$  du ligand occupent les niveaux LUMO et LUMO+1, tandis que les orbitales f de l'uranium sont déplacées aux niveaux LUMO+2 à LUMO+5. Cette inversion pourrait avoir de sévères conséquences sur les spectres d'excitation électroniques. Nous avons par la suite testé la fonctionnelle HCTH [9]. Nous représentons donc aussi les résultats obtenus sur la figure 3.3. Son comportement est comparable à celui de la fonctionnelle PBE, avec une inversion entre les niveaux LUMO+3 et la LUMO+4 par rapport au calcul ADF/BP86. Elle semble donc fournir une meilleure description des orbitales f des complexes de l'uranium que les fonctionnelles hybrides. Utilisée sous la forme HCTH-AC qui est corrigée asymptotiquement, cette fonctionnelle pourrait donc être intéressante pour les calculs de TDDFT.

### 3.1.2 Choix de la base pour le ligand

Une fois la fonctionnelle PBE+12% retenue, nous avons ensuite testé la base à utiliser pour décrire les atomes des ligands pyridine et pyrazine. Nous avons pour cela comparé les spectres d'excitations électroniques de la pyridine calculés avec la fonctionnelle PBE+12% et optimisée avec la fonctionnelle BP86 dans 5 bases différentes : 6-31G(d) [10], 6-31+G(d) [11], 6-31++G(d,p) [12], 6-311+G(d) [13] et SADLEJ [14]. Cette dernière base est conçue spécialement pour reproduire les propriétés électriques moléculaires, et notamment les polarisabilités, mais elle est assez grosse et donc demande un temps de calcul important. A titre de comparaison, le tableau 3.2 donne



les longueurs d'onde d'excitation obtenues avec la base Sadlej et la base 6-31+G(d) que nous avons choisie pour la suite des calculs. L'accord avec l'expérience est assez

TABLEAU 3.2 – Longueurs d'onde d'excitation  $\lambda$  calculées et données expérimentales (ref.[15, 16, 17]) pour la pyridine.

Symétrie de l'excitation	$\lambda_{Sadlej}$ , nm	$\lambda_{6-31+G(d)}$ , nm	$\lambda_{exp}$ , nm	Assignment
${}^1B_1$	280	274	270	$n - \pi^*$
${}^1A_2$	258	255	228	$n - \pi^*$
${}^1B_2$	230	227	248	$\pi - \pi^*$
${}^1A_1$	209	199	197	$n - \pi^*$
${}^1A_1$	200	197	194	$\pi - \pi^*$
${}^1B_2$	194	184	179	$n - \pi^*$

bon, avec un écart moyen (en valeur absolue) de 12 nm sur les transitions  $\pi - \pi^*$  et de 17 nm sur les transitions  $n - \pi^*$ . Nous avons comparé les longueurs d'onde obtenues avec la base 6-31+G(d) pour la géométrie optimisée avec BP86 (cas précédent), la géométrie expérimentale de la pyridine, et la géométrie de la pyridine issue du ligand TPA, mais aucune modification sensible n'est observée. Nous avons vérifié que le spectre de la pyrazine dans la base 6-31+G(d) était également bien décrit.

### 3.1.3 Procédure de calcul des spectres

Nous avons effectué l'ensemble des calculs avec le code Gaussian 03 [18]. La géométrie du complexe est à chaque fois optimisée avec la fonctionnelle BP86 [6], en vérifiant que la géométrie finale correspond bien à un minimum grâce à un calcul de fréquences. Le spectre d'absorption électronique est ensuite calculé par TDDFT, avec la fonctionnelle PBE à laquelle nous rajoutons 12% d'échange exact. Le métal et les halogénures sont décrits à l'aide de pseudopotentiels de Stuttgart avec 28 électrons de cœur pour les lanthanides, 60 pour l'uranium, 2 pour les atomes de fluor et 46 pour les atomes d'iode [7, 19, 20]. La base de gaussiennes 6-31+G(d) est utilisée pour les atomes des ligands pyridine et pyrazine.

## 3.2 Résultats et discussion

### 3.2.1 Spectres des ligands TPA et TPZA

Afin de valider notre méthode, nous avons dans un premier temps essayé de reproduire les spectres d'absorption électronique des ligands TPA et TPZA, en effectuant les calculs de TDDFT directement sur leurs géométries expérimentales. Un résumé des principales bandes calculées est donné au tableau 3.3. Nos calculs réussissent

TABLEAU 3.3 – Longueurs d'onde  $\lambda$  calculées (nm), force de l'oscillateur  $f$ , assignation théorique et comparaison avec les données expérimentales pour les ligands TPA et TPZA.

$\lambda_{calc.}$ , nm	$f$	Assignation	$\lambda_{exp.}$ , nm	intensité exp.
TPA				
259	0,0364	n-s(C)	-	-
241	0,0249	n-s(C)	268 ?	sh
233	0,0405	$\pi - \pi^*$	262	fort
231	0,0391	$\pi - \pi^*$	257	sh
TPZA				
302	0,0153	$n - \pi^*$	315	faible
265	0,0109	$n - \pi^*$	-	
254	0,0200	$\pi - \pi^*$	-	
238	0,0618	$\pi - \pi^*$	272	sh
233	0,1417	$\pi - \pi^*$	266	fort
223	0,0059	$\pi - \pi^*$	260 ?	sh

globalement à reproduire les transitions expérimentales, même si l'accord n'est pas toujours très bon.

Expérimentalement, le ligand TPA présente une bande très intense à 262 nm encadrée par deux épaulements à 268 et 257 nm. Aucune transition significative n'a été observée au-delà de 300 nm. Nos calculs permettent bien de retrouver une bande intense à caractère  $\pi - \pi^*$  à 233 nm. Ce décalage de 30 nm vers le bleu par rapport à l'expérience est assez commun en TDDFT pour les transitions  $\pi - \pi^*$ . L'épaulement expérimental à 257 nm apparaît juste en-dessous, à 231 nm. La transition expéri-

mentale à 268 nm est en revanche plus difficile à localiser dans le spectre calculé, d'où le point d'interrogation dans le tableau 3.3. Nous observons bien une transition autour de 241 nm avec une force d'oscillateur raisonnable, mais elle est attribuée à une transition entre une orbitale de type  $n$  du ligand et des orbitales à caractère atomique  $s$  des carbones.

Dans le cas de la TPZA, une bande principale intense à 266 nm apparaît également dans le spectre expérimental, avec deux épaulements à 260 et 272 nm. Une transition d'absorbance plus limitée est également mesurée à 315 nm. Ces bandes se retrouvent assez aisément dans nos spectres théoriques (tableau 3.3) : transition  $n - \pi^*$  à 302 nm, transition  $\pi - \pi^*$  à 233 nm, là encore déplacée vers le bleu d'environ 30 nm. Un épaulement est également observé un peu plus haut, à 238 nm. L'assignation de la bande expérimentale à 260 nm est en revanche assez discutable car la force d'oscillateur calculée est alors trop faible par rapport au coefficient d'extinction molaire mesuré. Deux transitions apparaissent également dans notre spectre théorique à 265 et 254 nm, mais elles n'ont pas d'équivalent expérimental.

### 3.2.2 Cas des complexes modèles

Les résultats de TDDFT obtenus pour les systèmes modèles  $X_3Mpy$  et  $X_3Mpz$  ( $M=La, Nd, U$  -  $X=F, I$ ) ne sont pas donnés dans ce paragraphe, d'une part pour des raisons de taille, mais surtout parce qu'ils reproduisent globalement assez mal les spectres expérimentaux. Seule la bande du ligand  $\pi - \pi^*$  la plus intense se retrouve correctement, toujours avec un décalage de 30 nm environ vers le bleu par rapport à l'expérience. Les autres transitions du ligand ( $n - \pi^*$  et épaulements de la bande principale  $\pi - \pi^*$ ) n'apparaissent pas. Outre les problèmes liés à la méthode de calcul elle-même, deux limitations principales apparaissent :

- Les systèmes modèles que nous considérons représentent bien entendu une grosse approximation par rapport aux complexes expérimentaux de la TPA et de la TPZA auxquels nous comparons nos calculs. Le principal problème apparaît pour les systèmes  $F_3Mpy$  et  $F_3Mpz$  puisque les orbitales  $p$  du fluor participent alors aux orbitales frontières des complexes modèles. Des artefacts apparaissent donc dans les spectres théoriques, là où nous devrions au contraire observer les bandes du ligand.
- Même si nous avons fortement réduit la taille des systèmes par rapport aux

complexes expérimentaux, le temps de calcul est très long puisqu'il faut compter environ 3 mois de calcul pour obtenir le spectre complet d'un complexe modèle à couches ouvertes sur un monoprocesseur. Qui plus est, il est difficile de descendre suffisamment bas dans le spectre UV-vis (jusqu'à 200 nm environ) pour pouvoir observer toutes les bandes expérimentales.

Dans le cas plus spécifique des complexes de l'uranium, plusieurs bandes apparaissent expérimentalement mais elles n'ont pas d'équivalents dans les spectres du ligand libre ou des complexes de lanthanides (bandes au-delà de 350 nm dans le tableau 3.1). Dans nos calculs, nous pouvons les assigner à des transitions f-d entre 350 et 500 nm avec une force d'oscillateur de l'ordre de 0,01 environ. Cette assignation semble a priori raisonnable. D'une part, l'intensité calculée correspond à peu près à celle obtenue expérimentalement et à celle attendue normalement pour des transitions f-d. D'autre part, nous constatons expérimentalement que ces bandes sont assez sensibles à la nature du contre-ion ( $I^-$  ou  $Otf^-$ ), et les transitions f-d sont en effet connues pour être dépendantes de l'environnement chimique du métal. Il faut toutefois rester prudent sur ces assignations car nos transitions f-d calculées ne se retrouvent pas aux mêmes longueurs d'onde que les bandes expérimentales, et il n'est donc absolument pas sûr que nos calculs ne fassent pas apparaître des artéfacts. Pour preuve, nous retrouvons sur tous les spectres des complexes d'uranium une transition de transfert de charge f- $\pi^*$  dans la gamme 800-1000 nm. Les spectres expérimentaux ont été mesurés sur une fenêtre spectrale trop étroite pour pouvoir éventuellement observer ces transitions. Nous pensons malgré tout qu'il s'agit là encore d'artéfacts de calcul.

### 3.3 Conclusion

Compte-tenu des nombreuses difficultés rencontrées, à la fois pour effectuer les calculs de TDDFT et pour interpréter les résultats obtenus, nous avons considéré que la TDDFT n'était pas une méthode adaptée pour décrire le spectre d'absorption électronique des complexes de la TPA et de la TPZA. Nos résultats sur les complexes modèles manquent globalement de cohérence avec les données expérimentales, et ne sont pas suffisamment fiables pour pouvoir espérer les interpréter. C'est pourquoi nous nous sommes limités dans ce chapitre à donner quelques éléments importants

de nos résultats, sans détailler l'ensemble des tests effectués en pratique. Un des problèmes rencontrés tient notamment au fait que les temps de calculs sont très longs, même dans le cas de nos systèmes modèles. La TDDFT souffre également de nombreuses limitations que nous avons énumérées au chapitre 1, et sur lesquelles nous avons malheureusement peu de marge de manœuvre. Mais le problème principal vient en fait du choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation adéquate pour traiter les complexes d'actinides et la covalence dans la liaison métal-ligand. Comme nous l'avons montré, le choix de la fonctionnelle PBE+12% d'échange exact tient assez du "bricolage" et n'est donc pas pleinement satisfaisant. Les résultats sont de plus assez mauvais. Une solution pourrait être d'utiliser le code ADF où le potentiel LB94 [21], implémenté spécialement pour les calculs de propriétés électriques, semble décrire assez correctement les orbitales métalliques. Nous avons d'ailleurs effectué quelques tests sur nos systèmes modèles. Malheureusement, la TDDFT n'est implémentée que depuis peu dans ADF, et présente encore quelques problèmes. Dans le cas de nos complexes, la dégénérescence des orbitales f empêche le programme d'identifier clairement les excitations. Nous avons envoyé une note à l'équipe technique d'ADF pour rapporter cette erreur, mais aucune solution n'a pour le moment été trouvée. Il serait également intéressant de tester les performances de la fonctionnelle HCTH-AC puisque nous avons noté dans cette étude que la fonctionnelle HCTH décrivait assez bien les niveaux relatifs des orbitales f dans le complexe  $F_3U_{py}$ .

# Bibliographie

*Partie IV - Chapitre 3*

- [1] L. Karmazin, M. Mazzanti, J. Pécaut, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5900.
- [2] M. Mazzanti, R. Wietzke, J. Pécaut, J-M. Latour, P. Maldivi, M. Rémy, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2389.
- [3] R. Wietzke, M. Mazzanti, J-M. Latour, J. Pécaut, P-Y. Cordier, C. Madic, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6690.
- [4] V. Vetere, P. Maldivi, C. Adamo, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 850.
- [5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865 - J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- [6] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098 - J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [7] W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7535 - X. Cao, M. Dolg, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 487.
- [8] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- [9] D.J. Tozer, N.C. Handy, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 6264.
- [10] P.C. Hariharan, J.A. Pople, *Theoret. Chim. Acta* **1973** *28*, 213.
- [11] M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. DeFrees, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.
- [12] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [13] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [14] A.J. Sadlej, *Collec. Czech. Chem. Commun.* **1988**, *53*, 1995.
- [15] I.C. Walker, M.H. Palmer, A. Hopkirk, *Chem. Phys.* **1989**, *141*, 365.
- [16] L. Goodman, *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 109.

- [17] A. Bolvinos, P. Tsekeris, J. Philis, E. Pantos, G. Andritsopoulos, *J. Mol. Spectrosc.* **1984**, *103*, 240.
- [18] Gaussian 03, Revision C.02, M.J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [19] X. Cao, M. Dolg, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2002**, *581*, 139.
- [20] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431.
- [21] R. van Leeuwen, E.J. Baerends, *Phys. Rev. A* **1994**, *49*, 2421.





# Chapitre 4

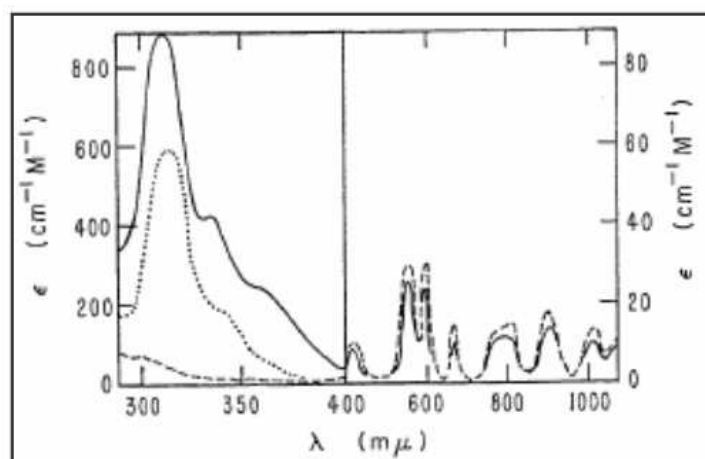
## Reproduction théorique de transitions f-f par LFDFT

Au chapitre précédent, nous avons essayé de caractériser les différences de covalence au sein de la liaison métal-ligand entre des complexes d'actinides et de lanthanides. Nous nous sommes rendus compte que la TDDFT, à cause du problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation notamment, ne permettait pas d'obtenir un bon accord avec les spectres expérimentaux. Nous avons donc décidé d'utiliser à nouveau les données spectroscopiques pour sonder le degré de covalence dans la liaison métal-ligand, mais en adoptant cette fois-ci une nouvelle méthode : la *LFDFT* (*Ligand Field Density Functional Theory*). Comme son nom l'indique, cette méthode se fonde sur la théorie du champ des ligands, mais les paramètres électroniques inhérents à cette théorie ne sont pas obtenus à partir de données expérimentales mais grâce à des calculs préalables de DFT. Il s'agit donc d'une méthode non empirique. Elle ne permet cependant de calculer que des transitions centrées sur le métal, et en particulier les transitions f-f. Afin de tester ses performances pour la caractérisation de la covalence, nous nous sommes intéressés à des complexes chlorés d'actinides et de lanthanides trivalents. Ces systèmes ont fait l'objet de nombreuses recherches dans le cadre de la gestion à long terme des déchets nucléaires. On suppose en effet qu'ils peuvent se former au sein des formations géologiques lors du stockage des déchets. Leurs propriétés de transport et leur interaction avec l'environnement ont donc été particulièrement étudiées. Des travaux expérimentaux ont notamment essayé de déterminer les constantes de formation de ces complexes [1, 2, 3], avec plus ou moins de

succès. Les incohérences entre les résultats obtenus par diverses techniques montrent en effet que la description de ces complexes est encore mal maîtrisée.

Dans les années 60, Shiloh et al. [4, 5] ont étudié l'évolution du spectre d'absorption UV-visible de plusieurs actinides trivalents en fonction de la concentration en chlorure de lithium. A forte concentration en LiCl, ils ont observé que le plutonium présentait une bande intense autour de  $32000\text{ cm}^{-1}$ , alors attribuée à une transition intra-métallique f-d (figure 4.1). Cette bande, inexistante dans l'acide chlorhydrique dilué, fut expliquée par l'entrée de deux chlorures en première sphère de coordination du plutonium. Plus récemment, Allen et al.

FIGURE 4.1 – Spectre d'absorption UV-visible du plutonium trivalent enregistré par Shiloh et al [4].



--- HCl dilué

— [LiCl]=10,2 mol/L

..... [LiBr]=10,2 mol/L

[6, 7] ont réalisé des mesures EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) dans les mêmes conditions expérimentales, sur une série de lanthanides ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ , et  $\text{Yb}^{3+}$ ) et d'actinides ( $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Cm}^{3+}$ ). Leurs résultats sont globalement en accord avec ceux de Shiloh et al. : sphère de coordination composée exclusivement de molécules d'eau dans HCl dilué, coordination de chlorures à haute concentration en LiCl. Cependant, pour l'ion  $\text{Pu}^{3+}$ , aucun chlorure n'est détecté en

EXAFS même pour une concentration en chlorure de lithium de 12,3 mol/L. Dans ce cas, seules cinq molécules d'eau sont présentes en première sphère de coordination du métal. Ce résultat est d'autant plus surprenant que pour l'américium et le curium, plusieurs méthodes [2, 7] ont caractérisé la coordination de chlorures au métal. Il est malgré tout connu que les expériences sur le plutonium trivalent sont difficiles à mettre en œuvre à cause de son oxydation facile en Pu(IV). L'EXAFS est par ailleurs une technique qui souffre de plusieurs limitations, dont sa forte dépendance au modèle d'interprétation des spectres.

Afin de lever cette contradiction entre les données spectrales UV-vis et les données EXAFS, nous avons voulu reproduire les spectres obtenus par Shiloh et al. avec le plutonium trivalent. L'objectif est de comparer les spectres de complexes purement aqueux  $[M(H_2O)_9]^{3+}$  et de complexes dichlorés  $[M(Cl)_2(H_2O)_7]^{3+}$  afin de voir si la bande intense f-d observée expérimentalement à  $32000\text{ cm}^{-1}$  est bien liée à la coordination de chlorures. Toutefois, avant d'envisager le cas des transitions f-d, nous avons voulu valider notre méthode de calcul sur les transitions f-f, plus simples à obtenir dans le cadre de la LFDFT. Pour cela, nous avons comparé le comportement des complexes de l'uranium(III), du neptunium(III) et du plutonium(III) pour lesquels des données expérimentales sont disponibles [4, 5]. Nous avons également considéré le cas du lanthanide  $Pr^{3+}$  afin de pouvoir comparer les effets de la covalence entre les deux séries de métaux.

Le travail présenté dans ce chapitre a été réalisé lors de mon séjour à l'université de Fribourg en juin 2005 en collaboration avec Pr. Claude Daul. Cette mission a été financée par l'agence COST (European Cooperation in the field of Scientific and Technical Research, action D26).

## 4.1 Partie théorique

### 4.1.1 Le modèle LFDFT

L'objectif de ce paragraphe est de donner les principales caractéristiques du modèle LFDFT. Le lecteur trouvera des exposés plus complets dans les références [8] et [9]. Nous donnons également en annexe une description de l'utilisation pratique des programmes de LFDFT pour guider d'éventuels utilisateurs.

La théorie du champ des ligands fut initiée en 1929 par H. Bethe [10]. Il publie alors

un article dans lequel il modélise l'effet des chlorures dans un cristal de NaCl par des charges ponctuelles négatives générant au sein de la matrice un champ électrostatique, le *champ cristallin*. Bien que négligeant toute part de covalence, ce modèle s'avèra particulièrement performant par la suite pour prédire la levée de dégénérescence des orbitales métalliques dans les complexes. La théorie du *champ des ligands*, qui prend indirectement en compte les effets de covalence, lui sera par la suite préférée. A son instar, le champ des ligands considère bien que les orbitales métalliques (d ou f) sont modifiées lors du passage de l'ion libre à l'ion complexé, mais qu'une telle modification doit également s'appliquer à toutes les grandeurs relatives, comme la répulsion électronique par exemple. Dans la pratique, ces grandeurs sont introduites sous forme de paramètres évalués à partir de données expérimentales. La théorie du champ des ligands s'impose de ce fait comme une méthode empirique, encore largement utilisée de nos jours par les expérimentateurs pour l'interprétation des spectres d'absorption. Elle fournit globalement de bons résultats, sur des propriétés variées comme les transitions électroniques ou les grandeurs magnétiques. Elle suppose toutefois de disposer de données expérimentales pour pouvoir évaluer a priori les différents paramètres du calcul. Elle permet donc d'interpréter des résultats mais en aucun cas de les prédire. Cette limite peut s'avérer gênante dans le cas de systèmes pour lesquels peu ou pas de données expérimentales existent, comme les sites actifs de protéines par exemple. C'est à partir de ce constat que la théorie LF-DFT (Ligand Field - Density Functional Theory) a vu le jour. L'idée de base est d'évaluer les paramètres du champ des ligands non plus à partir de l'expérience mais à partir de calculs préalables de DFT. La procédure générale de calcul dans la théorie LFDFT se divise en trois étapes :

#### 1. CALCULS DFT

La première étape consiste logiquement en la détermination de l'état fondamental du système, soit à partir de données expérimentales si elles sont disponibles, soit par une optimisation de géométrie. Nous procédons alors à l'*Average Of Configuration (AOC)* : les orbitales Kohn-Sham à caractère majoritairement f sont remplies de manière homogène, c'est-à-dire avec  $\frac{n}{7}$  électrons par orbitale. Par exemple, dans le cas du plutonium III (configuration  $5f^5$ )  $\frac{5}{7}$  électron est placé dans chaque orbitale f. Nous assurons de la sorte un point de départ correct pour nos calculs en imposant une symétrie sphérique.

Les paramètres utilisés dans la deuxième étape du calcul (Slater-Condon notamment) sont en effet des paramètres atomiques. L'*Average Of Configuration* correspond juste à un point d'énergie. Les orbitales KS résultantes sont ensuite utilisées, sans aucune relaxation, pour générer tous les déterminants de Slater possibles, soit  $C_{14}^n$  déterminants au total pour une configuration  $f^n$  (2002 déterminants envisageables pour  $Pu^{3+}$ ). L'énergie de chacun de ces déterminants est calculée sans relaxation, c'est-à-dire en gelant les orbitales KS. Ce sont ces énergies qui vont être utilisées dans l'étape 2 pour calculer les paramètres LFDFT.

## 2. CALCUL DES PARAMÈTRES LFDFT À PARTIR DES ÉNERGIES DFT

Dans la théorie du champ des ligands, l'Hamiltonien total du système prend la forme :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{ER}(F_0, F_2, F_4, F_6) + \mathcal{H}_{SO}(\zeta) + \mathcal{H}_{LF}(h_{11}, \dots, h_{77}) \quad (4.1)$$

où  $\mathcal{H}_0$  regroupe l'énergie cinétique et l'interaction attractive électron/noyau,  $\mathcal{H}_{ER}$  correspond à l'interaction électronique fonction des paramètres de Slater-Condon  $F_0, F_2, F_4, F_6$ ,  $\mathcal{H}_{SO}$  est l'Hamiltonien du couplage spin-orbite dépendant de la constante de couplage spin-orbite  $\zeta$  et  $\mathcal{H}_{LF}$  représente le terme du champ des ligands fonction de 7 paramètres  $h_{ii}$ . A noter que seuls les électrons f sont ici considérés explicitement. Les électrons métalliques de cœur agissent comme un écrantage de la charge nucléaire si bien qu'une charge effective  $Z_{eff}$  remplace la charge réelle du noyau. Les termes relatifs aux ligands sont indirectement considérés dans l'Hamiltonien Ligand Field qui se réduit alors à un terme d'interaction monoélectronique en  $1/r$ . Comme l'indique l'équation précédente, les différentes interactions (intégrales relatives) sont paramétrées, c'est-à-dire que pour déterminer la matrice de chacun des Hamiltoniens, il suffit de calculer les paramètres dont il dépend. C'est l'objet de cette deuxième étape qui se déroule en deux temps.

La constante de couplage spin-orbite  $\zeta$  est calculée à partir d'un point d'énergie sur l'ion libre  $M^{3+}$ , en tenant compte du couplage spin-orbite. Pour les orbitales f de l'ion libre, le nombre quantique azimutal l vaut 3, et deux états propres de l'observable  $J^2$  apparaissent :  $f_{\frac{5}{2}}$  et  $f_{\frac{7}{2}}$ . Ils admettent tous deux des

valeurs propres de la forme :

$$E(F_J) = \frac{\zeta}{2}[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (4.2)$$

Nous retrouvons ainsi l'expression de Landé (en u.a) :

$$\Delta E = E(f_{\frac{7}{2}}) - E(f_{\frac{5}{2}}) = \frac{\zeta}{2}\left[\frac{7}{2}\left(\frac{7}{2}+1\right) - \frac{5}{2}\left(\frac{5}{2}+1\right)\right] = \frac{7\zeta}{2} \quad (4.3)$$

Comme nous connaissons les énergies des états propres à partir du point d'énergie ADF sur l'ion libre, la valeur de  $\zeta$  se déduit aisément de cette équation.

Le calcul des paramètres Ligand Field ( $h_{ii}$ ) et de Slater-Codon ( $F_k$ ) suit une procédure différente puisqu'ils sont obtenus à partir des énergies DFT calculées à l'étape précédente. L'équation 4.1 permet en effet d'écrire l'énergie de chaque déterminant de Slater (SD) sous la forme :

$$E(SD) = a_1F_0 + a_2F_2 + a_3F_4 + a_4F_6 + a_5\zeta + a_6h_{11} + \dots + a_{12}h_{77}. \quad (4.4)$$

soit encore, matriciellement :

$$\vec{E} = A \cdot \vec{P} \quad (4.5)$$

où  $\vec{E}$  est le vecteur  $C_{14}^n \times 1$  des énergies des déterminants de Slater,  $A$  ( $C_{14}^n * (C_{14}^n + 1)/2 \times 12$ ) contient les coefficients  $a_i$  et  $\vec{P}$  ( $12 \times 1$ ) les paramètres susdits. Ce système étant surdéterminé, il est résolu par la méthode des moindres carrés :

$$A^t \cdot \vec{E} = A^t \cdot A \cdot \vec{P} \quad (4.6)$$

$$\vec{P} = (A^t \cdot A)^{-1} \cdot A^t \cdot \vec{E} \quad (4.7)$$

Les éléments de la matrice  $A = [\langle SD_i | \mathcal{H} | SD_j \rangle]$  sont calculés à partir des règles de Slater tandis que le vecteur  $\vec{E}$  est connu grâce à l'étape 1. Le vecteur  $\vec{P}$  contenant les paramètres de Slater-Condon et du champ des ligands s'obtient donc sans difficulté.

### 3. CALCUL DES MULTIPLETS

L'Hamiltonien global du système est finalement obtenu à partir de l'équation 4.1, dans la base des déterminants de Slater. Comme dans une procédure CI (Configuration Interaction), sa diagonalisation conduit aux énergies des multiplets, chacun étant exprimé comme une combinaison linéaire des déterminants de Slater.

### 4.1.2 Méthode de calcul

L'ensemble des calculs DFT a été effectué avec le code ADF (Amsterdam Density Functional, version 2004) [11] tandis que les programmes élaborés par A. Borel et C. Daul [12] ont permis de réaliser les étapes LFDFT et CI (étapes 2 et 3).

En l'absence de certaines structures expérimentales, nous avons choisi d'optimiser toutes nos géométries, en prenant comme point de départ les structures cristallographiques de  $[Pr(H_2O)_9]^{3+}$  ou de  $[Th(Cl)_2(H_2O)_7]^{2+}$  [13, 14]. Nous les avons légèrement modifiées pour imposer la symétrie la plus proche, à savoir  $C_{3v}$  pour les complexes aqueux et  $C_{2v}$  pour les complexes chlorés. Le nombre de coordination de 9 a été choisi en accord avec les données de transport, d'EXAFS, de diffraction X ou même de précédents calculs [7, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 20]. Il est important de noter que le complexe aqueux d'uranium III a été considéré et ce malgré son oxydation facile en U(IV). Plusieurs études ont en effet montré qu'il pouvait être stabilisé dans certaines conditions [17, 21, 22, 23, 24].

Les complexes d'éléments f sont généralement des systèmes à champ faible si bien que la plus haute multiplicité de spin a été systématiquement choisie : triplet pour le praséodyme, quadruplet pour l'uranium, quintuplet pour le neptunium et sextuplet pour le plutonium. Comme indiqué dans de précédents travaux [25, 26], les fonctionnelles GGA (Generalized Gradient Approximation) ont tendance à donner des distances métal-ligand trop longues pour des calculs en phase gaz, alors qu'elles fournissent de bons résultats pour le calcul des propriétés électroniques. Les fonctionnelles LDA (Local Density Approximation) peuvent permettre, par compensation d'erreur, d'obtenir des géométries en phase gaz plus proches des structures expérimentales. De mauvaises géométries pouvant grandement altérer la qualité de nos résultats, nous avons utilisé la procédure suivante : les optimisations de géométrie sont réalisées avec la fonctionnelle LDA VWN (Vosko, Wilk, Nusair, ref.[27]) tandis que les transitions électroniques f-f sont déterminées avec la fonctionnelle GGA de Becke et Perdew [28]. Nous avons également augmenté la valeur de la grille d'intégration numérique afin de faciliter la convergence électronique tout en respectant le principe Aufbau. Nous avons pris en compte les effets relativistes au niveau scalaire via l'Hamiltonien de ZORA. Les électrons de valence des atomes sont décrits à l'aide de la base de fonctions de Slater TZ2P (une fonction de polarisation pour le métal, deux pour les autres éléments). La densité électronique de cœur est calculée avec l'Hamiltonien

de Dirac à 4 composantes mais reste gelée tout au long des calculs. La transition cœur/valence se fait au niveau des orbitales 4d/5d pour les lanthanides/actinides, au niveau 2p pour les chlorures et 1s pour les oxygènes. Le tableau 4.1 indique la précision sur le calcul des paramètres (écart-type) obtenue en comparant les énergies DFT (étape 1) à celles calculées à partir des paramètres  $F_k$  et  $h_{ii}$  selon l'équation 4.5. L'écart se situe ainsi entre 30 et 90  $\text{cm}^{-1}$ , contre 80-120  $\text{cm}^{-1}$  généralement attendus, ce qui montre la qualité de nos fits par la méthode des moindres carrés.

TABLEAU 4.1 – Ecart-type  $\sigma$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) sur les paramètres fittés  $F_k$  et  $h_{ii}$ .

	$\text{Pr}^{3+}$	$\text{U}^{3+}$	$\text{Np}^{3+}$	$\text{Pu}^{3+}$
$\sigma$	80,3	41,4	34,4	29,8
	$[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	$[\text{U}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	$[\text{Np}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	$[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$
$\sigma$	80,6	45,4	36,4	30,9
	$[\text{Pr}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_7]^+$	$[\text{U}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_7]^+$	$[\text{Np}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_7]^+$	$[\text{Pu}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_7]^+$
$\sigma$	87,7	48,7	37,8	32,2

## 4.2 Résultats et discussion

### 4.2.1 Géométries

Le tableau 4.2 compare les distances calculées aux valeurs expérimentales. Tous les métaux étudiés se situant en début de série, il est normal que leur nombre de coordination reste à peu près constant. Pour les complexes aqueux, le nombre d'hydratation de 9 a été validé par diverses techniques expérimentales [7, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 20]. En revanche, peu d'études expérimentales sont disponibles sur les complexes chlorés si bien que le nombre de chlorures en première sphère de coordination des éléments f est encore incertain. Nous avons donc interpolé les nombres de coordination à partir des quelques données EXAFS existants pour les éléments voisins [6, 7], de même que pour les distances mentionnées entre parenthèses dans le tableau 4.2. Quelques mois après nos travaux, une étude expérimentale relative à la complexation du plutonium(III) en solution aqueuse est parue [30]. Les auteurs y présentent les structures cristallographiques de complexes



TABLEAU 4.2 – Comparaison des distances (en Å) métal-oxygène ( $d_{M-O}$ ) et métal-chlorure ( $d_{M-Cl}$ ) théoriques (ADF) et expérimentales. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux distances attendues par comparaison avec les données EXAFS [7] pour les éléments voisins.

Complexe	Symétrie	ADF - SVWN		Expérience	
		$d_{M-O}$	$d_{M-Cl}$	$d_{M-O}$	$d_{M-Cl}$
$[Pr(H_2O)_9]^{3+}$	$C_{3v}$	2,53		2,51 <sup>1</sup> - 2,51 <sup>2</sup>	
$[Pr(Cl)_2(H_2O)_7]^{3+}$	$C_{2v}$	2,50	2,75	(2,54)	(2,87)
$[U(H_2O)_9]^{3+}$	$C_{3v}$	2,53		2,56 <sup>3</sup>	
$[U(Cl)_2(H_2O)_7]^{3+}$	$C_{2v}$	2,52	2,76		
$[Np(H_2O)_9]^{3+}$	$C_{3v}$	2,51		2,52 <sup>2</sup> - 2,48 <sup>4</sup>	
$[Np(Cl)_2(H_2O)_7]^{3+}$	$C_{2v}$	2,50	2,74		
$[Pu(H_2O)_9]^{3+}$	$C_{3v}$	2,50		2,51 <sup>2,5</sup> - 2,50 <sup>6</sup> - 2,49 <sup>7</sup>	
$[Pu(Cl)_2(H_2O)_7]^{3+}$	$C_{2v}$	2,49	2,73	(2,52)	2,81 <sup>8</sup> , (2,82)

de plutonium, dont le système chloré de formule  $[Pu(Cl)_2(H_2O)_6]^+$ . Bien que seules six molécules d'eau (au lieu de 7 dans notre cas) soient présentes en première sphère de coordination, ces résultats ne contredisent toutefois pas notre étude. Tout d'abord, les conditions de synthèse, dont notamment le solvant, sont différentes. Rien n'indique, bien au contraire, que le complexe  $[Pu(Cl)_2(H_2O)_7]^+$  n'existe pas en solution. Dans tous les cas, la présence d'une molécule d'eau supplémentaire affecte sans doute assez peu nos résultats. De notre point de vue, l'idée était plutôt de choisir une stœchiométrie identique pour tous les métaux afin de faciliter les comparaisons. Notons que les distances métal-ligand obtenues expérimentalement pour le complexe  $[Pu(Cl)_2(H_2O)_6]^+$  valident les valeurs que nous avons interpolées au ta-

<sup>1</sup>transport, ref.[16]

<sup>2</sup>diffraction RX, ref.[13]

<sup>3</sup>EXAFS, ref[29]

<sup>4</sup>EXAFS, ref.[18]

<sup>5</sup>EXAFS, ref.[6]

<sup>6</sup>diffraction RX, ref.[15]

<sup>7</sup>EXAFS, ref.[19]

<sup>8</sup>diffraction RX, ref.[30]

bleau 4.2 (valeurs entre parenthèses) :  $d(\text{Pu-Cl}) \approx 2,81 \text{ \AA}$  et  $d(\text{Pu-O}) = 2,447-2,497 \text{ \AA}$ . Leurs distances Pu-O sont logiquement un peu plus courtes que les nôtres car il y a une molécule d'eau en moins.

Les distances M-O sont globalement en très bon accord avec les valeurs expérimentales, avec un écart de l'ordre de  $0,02 \text{ \AA}$ . A titre de comparaison, l'erreur sur les distances expérimentales n'excède pas  $0,003 \text{ \AA}$ . Les distances M-Cl calculées semblent un peu courtes, mais le manque de données expérimentales nous empêche d'établir une comparaison fiable. Atanasov et al. [31] ont expliqué de telles différences par une surestimation de la covalence au sein de la liaison métal-ligand dans les calculs DFT. Nous remarquons en effet un léger mélange des orbitales d et f du métal avec les niveaux 2p des chlorures qui pourrait expliquer la contraction des distances métal-chlore dans nos optimisations. Cette erreur n'a toutefois qu'une influence limitée sur les calculs LFDFT puisque seules les orbitales métalliques à caractère f sont alors considérées. Sur ces niveaux, l'occurrence des orbitales p(Cl) et p(O) est négligeable : moins de 2% par niveau, et moins de 5% au total. Nous avons testé des optimisations avec la fonctionnelle GGA BP86 mais les distances M-Cl ne sont alors pas améliorées tandis que les distances M-O augmentent d'environ  $0,1 \text{ \AA}$ . Ceci est probablement lié à l'absence de molécules de solvant en sphère externe de coordination, effet artificiellement corrigé avec la fonctionnelle LDA.

### 4.2.2 Transitions f-f

Les spectres électroniques calculés pour les complexes  $[M(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  et  $[M(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_7]^+$  (M=Pr, U, Np, Pu) sont donnés aux tableaux 4.3 à 4.6. Les résultats relatifs à l'ion libre y figurent également (valeurs entre parenthèses). Les transitions f-f relatives à un même état étant réparties sur une large gamme d'énergie, seuls les extrema (minimum et maximum) de la fenêtre spectrale sont indiqués, sous la dénomination "région spectrale". Nos calculs sont globalement en bon accord avec les données expérimentales : nous trouvons une bonne correspondance entre nombres d'onde et assignations jusqu'à  $13000 \text{ cm}^{-1}$ , avec des erreurs ne dépassant pas quelques centaines de  $\text{cm}^{-1}$ . Ces erreurs sont tout à fait raisonnables pour un calcul de LFDFT. Nos résultats sont toutefois bien moins précis que les valeurs obtenues par exemple par Karbowski et al. [24, 32] avec un modèle semi-empirique où les erreurs sont alors inférieures à  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Qui plus est, à mesure que l'énergie

augmente, nos erreurs s'accroissent, avec une forte surestimation des valeurs expérimentales de plusieurs milliers de  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes  $^3\text{P}$  du praséodyme sont ainsi calculées environ  $6000 \text{ cm}^{-1}$  au-dessus de la valeur expérimentale. Le mélange entre les différents états rend l'assignation très complexe à mesure que l'on se dirige vers les hautes énergies.

Il est en fait particulièrement difficile de comprendre l'origine de ces erreurs, d'autant plus qu'elles semblent provenir aussi bien de nos calculs que des imprécisions expérimentales.

Du point de vue théorique, plusieurs sources d'erreurs systématiques existent, dont certaines ont déjà été signalées dans de précédentes études de LDFDT [31] :

- Les calculs sont effectués dans le vide et les effets de solvation ne sont donc pas pris en compte.
- L'utilisation de symétries relativement basses ( $C_{2v}$  et  $C_{3v}$ ) peut accroître nos erreurs car le nombre d'intégrales à évaluer est inversement proportionnel à l'ordre du groupe de symétrie.
- La procédure CI (voir la troisième étape de calcul au paragraphe 4.1.1) permet de traiter explicitement la corrélation statique mais introduit du même coup une part de corrélation dynamique déjà introduite lors du calcul DFT, donnant lieu à une surestimation de ces effets.
- Enfin, l'échange n'étant pas pris en compte de manière exacte, une partie des erreurs est probablement liée à la 'self-interaction', c'est-à-dire à l'interaction fictive d'un électron avec lui-même.

Nous sommes malheureusement dans l'impossibilité d'estimer ces erreurs séparément, voire même de quantifier la marge d'erreur liée à nos calculs. En particulier, le tableau 4.1 nous indique que l'erreur est légèrement plus élevée pour le praséodyme que pour les autres métaux. Il est cependant difficile d'expliquer une telle erreur, d'autant plus qu'une différence d'environ  $40 \text{ cm}^{-1}$  n'est pas forcément significative. Du point de vue expérimental, peu de références sont disponibles dans la littérature et leur fiabilité peut parfois être mise en doute : les imprécisions sur les assignations au-delà de  $10000 \text{ cm}^{-1}$  sont ouvertement admises [33], les nombres de coordination sont souvent inconnus. Il faut d'ailleurs souligner que lorsque des données plus précises sont disponibles, comme pour l'uranium par exemple (tableau 4.4), l'accord théorie/expérience se révèle bien meilleur et se poursuit jusqu'à  $20000 \text{ cm}^{-1}$ . C'est pourquoi, dans les tableaux 4.3 à 4.6, seules les transitions clairement identifiées sont

TABLEAU 4.3 – Comparaison théorie/expérience (ref. [34, 35, 36, 37, 38]) des énergies et de leurs assignations pour les transitions f-f des complexes du praséodyme. Les énergies entre parenthèses pour le complexe aqueux correspondent aux valeurs calculées pour l'ion libre.

Calcul LFDFT		Expérience	
Assignation	Région spectrale (cm <sup>-1</sup> )	Assignation	Région spectrale (cm <sup>-1</sup> )
$[Pr(H_2O)_9]^{3+}$			
<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	0-1370 (0-1222)	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	200
<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	2325-3620 (2391-3525)	<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	2360
<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	4600-5330 (4742-5837 ; 6280)	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	4500
<sup>1</sup> G <sub>4</sub>	5436 ; 7115 ; 7365 ; 7606 (5970 ; 6577-7633)	<sup>1</sup> G <sub>4</sub>	9100-11000, 9900
<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	7307 ; 7430 ; 7535 (7651-7700 ; 7813)	<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	5200
<sup>3</sup> F <sub>3</sub>	8670-9360 (9073-9537)	<sup>3</sup> F <sub>3</sub> , <sup>3</sup> F <sub>4</sub>	5800-7700, 6500 ( <sup>3</sup> F <sub>3</sub> )
<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	10875-11645 (11279-11894)	<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	6950
<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	17635-19180 (18508-20016)	<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	16000-17500, 16840
<sup>1</sup> I <sub>6</sub>	22990-25045 (24364-26322)	<sup>1</sup> I <sub>6</sub> , <sup>3</sup> P <sub>1</sub>	21000-22100, 21500
<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	29554 (31356)	<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	20200-21000, 20750
<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	30385 ; 30536 (32139-32308)	<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	21300
<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	31435-31710 ; 44884 (33169-33485 ; 47722)	<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	22100-23500, 22520
$[Pr(Cl)_2(H_2O)_7]^+$			
<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	0-1340		
<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	2530-4650		
<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	4730-6030		
<sup>1</sup> G <sub>4</sub>	6385	<sup>1</sup> G <sub>4</sub>	9930
<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	6840-7020		
<sup>3</sup> G <sub>4</sub>	7130-8080		
<sup>3</sup> F <sub>3</sub>	8300-8820		
<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	10690-11450		
<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	16240-17550	<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	16807, 17210
<sup>1</sup> I <sub>6</sub>	21320-23200	<sup>1</sup> I <sub>6</sub> , <sup>3</sup> P <sub>1</sub>	21231, 21213
<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	26670	<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	20704, 20690
<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	27740		
<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	28545-28845 ; 43374	<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	22422, 22578

TABLEAU 4.4 – Comparaison théorie/expérience (ref. [33, 39]) des énergies et de leurs assignations pour les transitions f-f des complexes de l'uranium. Les énergies entre parenthèses pour le complexe aqueux correspondent aux valeurs calculées pour l'ion libre.

Calcul LFDFT		Expérience	
Assignation	Région spectrale (cm <sup>-1</sup> )	Assignation	Région spectrale (cm <sup>-1</sup> )
$[U(H_2O)_9]^{3+}$			
$^4I_{9/2}$	0-1100 (0-465)		
$^4I_{11/2}$	4442-5204 (4222-4522)	$^4I_{11/2}$	4300-5100, 4560
$^4I_{13/2}$	7973-9034 (7878-8263)	$^4I_{13/2}$	7550-8950, 8201
$^2H_{9/2}$	9906-10345 (10505-10693)	$^2H_{9/2}, ^4F_{5/2}$	9000-10600
$^4I_{15/2}$	11295-12587 (11025-11709)	$^4F_{7/2}, ^4S_{3/2},$ $^4G_{5/2}, ^4I_{15/2}$	10650-12900
$^4G_{7/2}$	13755-14511 (14888-15085)	$^4G_{7/2}$	13000-14400
$^4F_{5/2}$	14663-14895 (15105 ; 15135)	$^4F_{5/2}$	6500-7500
$^2H_{11/2}, ^2H_{11/2},$ $^2P_{1/2}, ^4G_{7/2},$ $^4G_{9/2}, ^2I_{11/2}$	15595-17520 ( $^2H_{11/2}$ : 16123- 16234 ; $^2K_{13/2}$ : 17125 -17683 ; $4G_{9/2}$ : 17781-17976)	$^4F_{9/2}, ^2H_{11/2}, ^2K_{13/2},$ $^4D_{3/2}, ^2P_{1/2}, ^2G_{7/2},$ $^2G_{9/2}$	14600-17800
$^4G_{7/2}$	17699-18735 (19106-19407)	$^4D_{5/2}, ^2K_{15/2}, ^4D_{3/2},$ $^2H_{11/2}, ^2D_{5/2}$	17800-21000
$^2I_{13/2}, ^2K_{15/2}$	19266-20505 ( $^2D_{5/2}$ : 15731 -15771 ; $^2K_{15/2}$ : 20617-21024)		
$[U(Cl)_2(H_2O)_7]^+$			
$^4I_{9/2}$	0-726		
$^4I_{11/2}$	4368-4822	J=11/2	≈ 4600
$^4I_{13/2}$	7871-8484	J=13/2	≈ 8200
$^4F_{5/2}$	8864-9226	J=5/2	≈ 10200
$^2H_{9/2}$	9495-9954	J=9/2	≈ 9500
$^4I_{15/2}$	10756-11880	J=15/2	≈ 11300
$^4G_{7/2}$	12099-12986	J=5/2 ; 7/2	≈ 12200
$^4D_{5/2}, ^4G_{7/2},$ $^4H_{7/2}$	13025-15200	J=7/2	≈ 13500
$^2H_{11/2}$	15268-15959		
$^4G_{9/2}, ^4H_{9/2},$ $^2K_{13/2}, ^4G_{7/2},$ $^2D_{5/2}, ^2K_{15/2}$	15992-19055	J=9/2 J=3/2 J=5/2 ; 15/2	≈ 14900 ≈ 16600 ≈ 18500

TABLEAU 4.5 – Comparaison théorie/expérience (ref. [33]) des énergies et de leurs assignations pour les transitions f-f des complexes du neptunium. Les énergies entre parenthèses pour le complexe aqueux correspondent aux valeurs calculées pour l'ion libre.

Calcul LFDFT		Expérience	
Assignation	Région spectrale (cm <sup>-1</sup> )	Assignation	Région spectrale (cm <sup>-1</sup> )
$[Np(H_2O)_9]^{3+}$			
<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	0-1148 (0-456)		
<sup>5</sup> I <sub>5</sub>	4246-4849 (3894-4121)	J=5	≈ 4000
<sup>5</sup> I <sub>6</sub>	7389-7810 (7019-7190)	J=6	≈ 7350
<sup>5</sup> I <sub>7</sub>	9415-9605 ; 9723-9770 ; 9954 (9310-9462)	J=7	≈ 10100
<sup>3</sup> H <sub>5</sub> , <sup>3</sup> I <sub>6</sub>	9648 ; 9907-10691 ( <sup>3</sup> I <sub>6</sub> : 10827,10834 ; <sup>3</sup> H <sub>5</sub> : 11044)		
<sup>3</sup> I <sub>7</sub>	10972 ; 10983 ; 11277 (11016 ; 11035 ; 11222 ; 11355)		
<sup>3</sup> K <sub>8</sub>	11153 ; 11272 ; 11318 ; 11321 (11060-11194)	J=8	≈ 12130
<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	11195-11270 (11224,11236)		
<sup>3</sup> I <sub>6</sub>	11612-11642		
<sup>3</sup> K <sub>7</sub>	11005 ; 11663 ; 11782 (15045-15377)		
<sup>3</sup> K <sub>6</sub>	12836-13061 (12937-12996)		
<sup>5</sup> F <sub>2</sub>	13606-13716	J=2	≈ 12800
$[Np(Cl)_2(H_2O)_7]^+$			
<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	0-923		
<sup>5</sup> I <sub>5</sub>	4090-4597	J=5	≈ 4000
<sup>5</sup> I <sub>6</sub>	7190-7581	J=6	≈ 7350
<sup>3</sup> G <sub>4</sub>	9073, 9141		
<sup>5</sup> I <sub>6</sub> , <sup>5</sup> I <sub>7</sub>	9291-9553, 9600, 9607		
<sup>3</sup> H <sub>5</sub>	9571, 9704-10509, 10746		
<sup>3</sup> I <sub>7</sub>	10671-10711	J=7	≈ 10100
<sup>3</sup> K <sub>8</sub>	10857-11277, 11526-11566	J=8	≈ 12130
<sup>3</sup> I <sub>6</sub>	11406, 11463		
<sup>5</sup> F <sub>2</sub>	12287-12426	J=2	≈ 12800
<sup>3</sup> K <sub>6</sub>	12823-13007		
<sup>3</sup> G <sub>4</sub> , <sup>3</sup> G <sub>3</sub>	13241-13494	J=3	≈ 12370

TABLEAU 4.6 – Comparaison théorie/expérience (ref. [33]) des énergies et de leurs assignations pour les transitions f-f des complexes du plutonium. Les énergies entre parenthèses pour le complexe aqueux correspondent aux valeurs calculées pour l'ion libre.

Calcul LFDFT		Expérience	
Assignation	Région spectrale (cm <sup>-1</sup> )	Assignation	Région spectrale (cm <sup>-1</sup> )
$[Pu(H_2O)_9]^{3+}$			
$^4G_{5/2}$	0-333 (0-125)		
$^6H_{7/2}$	4345-4967 (4116-4307)		
$^4G_{7/2}$	7186, 7211, 7334		
$^6H_{9/2}$	7475-8142 (7329-7497)	J=9/2	≈ 7000
$^4G_{5/2}$	8387,8601 (7523-7554)		
$^4K_{15/2}$	8813-9510 (9646 ; 9669 ; 9782-10001)	J=15/2	≈ 11700
$^4K_{15/2}$ ; $^4I_{11/2}$	9617-9741	J=11/2	9090
$^6H_{11/2}$	9836-9994	J=7/2	9900
$^4I_{13/2}$	10060-11096 (9695 ; 9710 ; 10656-10813)	J=13/2	11070
$^4G_{9/2}$	11137-13183 ( $^4G_{5/2}$ : 11114-13430)	J= 9/2, 15/2, 5/2	≈ 12500
$[Pu(Cl)_2(H_2O)_7]^+$			
$^6H_{5/2}$	0-584		
$^6H_{7/2}$	3987-6974		
$^4G_{7/2}$	6998-7297		
$^6H_{9/2}$	7412,7665,7709	J=9/2	≈ 7000
$^4F_{5/2}$ , $^4G_{7/2}$ , $^4G_{9/2}$	7556,8190,8335,9012		
$^6H_{11/2}$ , $^6I_{11/2}$ , $^4I_{13/2}$	9351-9861	J=11/2	9090
$^4K_{15/2}$	9893-10246	J=15/2	≈ 11700
$^6H_{11/2}$ , $^4I_{13/2}$	10497-10611	J=13/2	11070
$^6G_{7/2}$	10728,12824	J=7/2	9900
$^4H_{11/2}$	10783-11062		
$^4H_{9/2}$	13105-13350	J= 9/2, 15/2, 5/2	≈ 12500

données.

Malgré ces erreurs, l'accord qualitatif de nos calculs avec les données expérimentales demeure très bon, en particulier pour la description de la covalence au sein de la liaison métal-ligand. Ces effets sont relativement faibles dans les complexes de terres rares, et notamment avec les lanthanides dont les niveaux 4f sont fortement écrantés par les orbitales 5s et 5p. Ceci présente néanmoins l'avantage de donner des bandes spectrales étroites, et donc de permettre l'observation de faibles variations énergétiques. Bien que les programmes de LFDFT n'incluent aucune information concernant les intensités ou les largeurs de bande, nous pouvons remarquer des changements entre les complexes aqueux et chlorés. Quel que soit le métal, les transitions f-f se déplacent vers le rouge lorsque les ligands chlorure sont introduits en première sphère. Ce phénomène est attribué à une légère augmentation de la covalence dans la liaison entre le métal et les chlorures par rapport à la liaison M-O. Il a déjà été observé pour des complexes chlorés de néodyme et d'américium [40, 41], et même quantifié dans les années 60 par Wong et collaborateurs [42]. Ce déplacement est généralement appelé '*effet néphélauxétique*' [43, 44] : à mesure que le recouvrement orbitalaire entre le métal et le ligand augmente, l'extension spatiale des orbitales f augmente, ce qui relaxe la répulsion électronique entre les électrons f. Généralement, les niveaux f se rapprochent énergétiquement les uns des autres, et l'énergie des transitions f-f diminue. Ce phénomène peut toutefois se révéler bien plus complexe lorsque le couplage spin-orbite est fort. Ainsi, dans les tableaux 4.3 à 4.6, la comparaison des transitions f-f entre l'ion libre et le complexe aqueux montre un déplacement vers le rouge, mais cet effet tend à s'inverser pour les éléments les plus lourds. Notons également que cette inversion se retrouve pour les deux ou trois premières bandes de chaque complexe.

L'effet néphélauxétique est logiquement faible avec le praséodyme à cause de la contraction de ses orbitales 4f. La littérature cite les bandes  ${}^3H_5$  et  ${}^3F_2$  comme étant hypersensibles, c'est-à-dire qu'elles varient beaucoup avec l'environnement. Cependant, le manque de données expérimentales pour ces états interdit toute comparaison. Pour les actinides, les niveaux 5f sont plus diffus et la covalence augmente donc [45, 46]. Ceci a déjà été observé pour des complexes de l'américium avec des ligands polyaminocarboxylates pour lesquels les déplacements spectraux se sont révélés plus importants qu'avec les complexes analogues de lanthanides [47]. L'effet néphélauxétique est néanmoins difficile à apprécier dans nos systèmes. L'amplitude du couplage

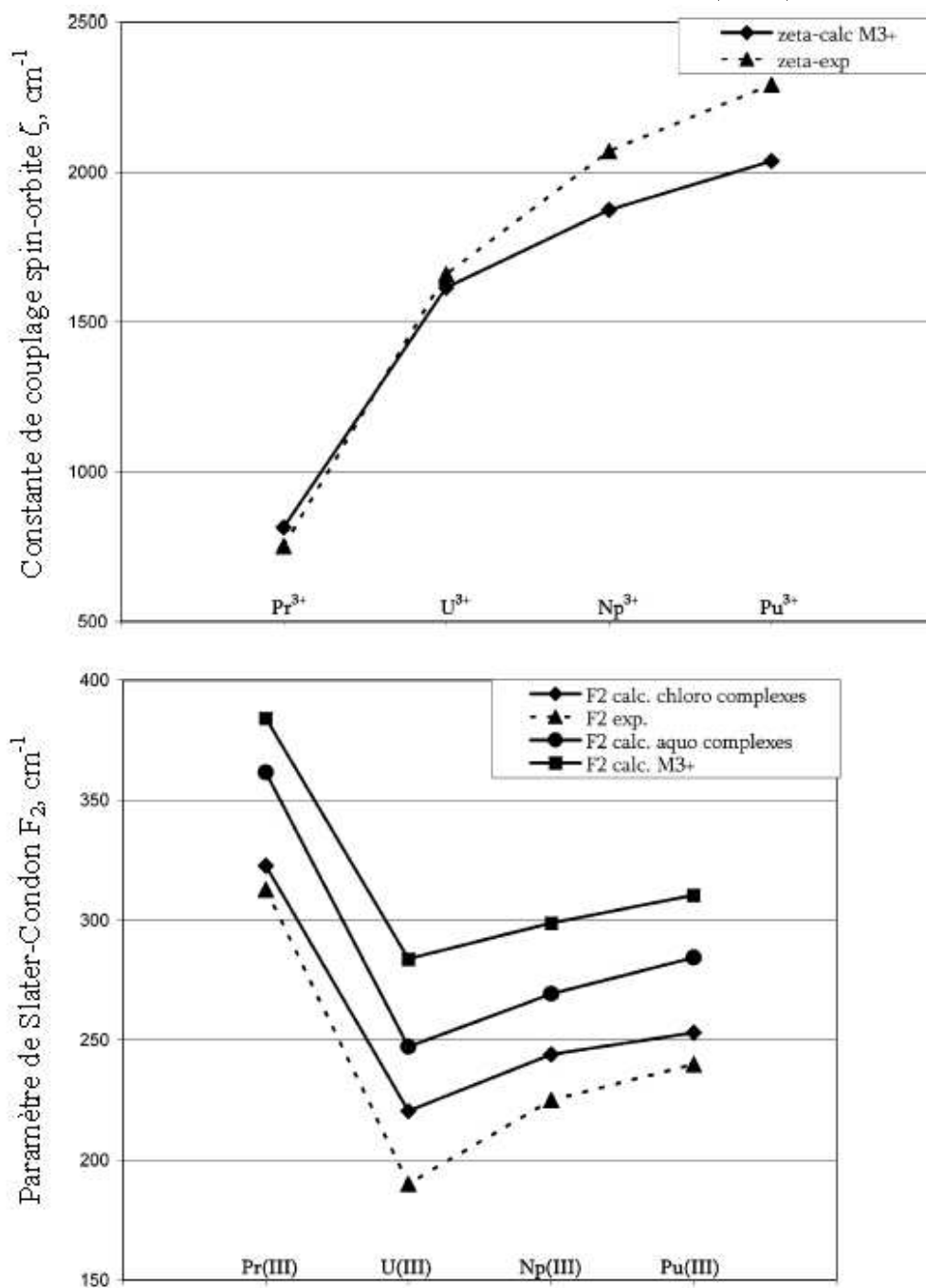


spin-orbite induit en effet une forte levée de dégénérescence et un mélange important des nombres quantiques  $l$ ,  $s$  et  $j$ . Ces difficultés sont renforcées par l'incertitude sur les assignations expérimentales, en particulier pour le neptunium et le plutonium. Les bandes à basse énergie des spectres de l'uranium et du neptunium présentent néanmoins un déplacement net des transitions f-f vers le rouge allant de 100 à 600  $\text{cm}^{-1}$  :  $\Delta E=374 \text{ cm}^{-1}$  pour l'état  $^4I_{\frac{9}{2}}$  de l'uranium ou  $\Delta E=225 \text{ cm}^{-1}$  pour l'état  $^5I_4$  du neptunium par exemple. Le fort mélange entre les différents états empêche de telles interprétations pour le plutonium. Plus généralement, les complexes de lanthanides peuvent se traiter dans le cadre du couplage intermédiaire, et il est donc encore possible d'assigner les bandes de manière précise. Pour les actinides, le couplage j-j est important et seule une indexation en fonction de la valeur de  $J$  est souvent pertinente.

Nous pouvons cependant affiner ces tendances à partir des paramètres calculés et représentés sur la figure 4.2. La répulsion électrostatique et le couplage spin-orbite sont les deux principaux effets ressentis par les électrons f. Le paramètre de Slater-Condon  $F_2$  et la constante du couplage spin-orbite  $\zeta$  sont donc de bons indicateurs de la cohérence de nos résultats. Logiquement,  $F_2$  est fonction de l'expansion des orbitales f : plus les orbitales sont diffuses et plus la répulsion électronique (et partant  $F_2$ ) diminue. Le couplage spin-orbite dépend lui du numéro atomique  $Z$  et s'intensifie avec le nombre d'électrons. Ces deux paramètres devraient donc augmenter à mesure que l'on avance dans la série des lanthanides/actinides [45, 46]. C'est en effet ce qui est observé sur la figure 4.2 : les valeurs de  $F_2$  et de  $\zeta$  augmentent de U à Pu avec l'accroissement de  $Z$  et la contraction des orbitales 5f.  $\zeta$  passe ainsi de 1615  $\text{cm}^{-1}$  pour  $U^{3+}$  à 1875 et 2038  $\text{cm}^{-1}$  pour  $Np^{3+}$  et  $Pu^{3+}$  respectivement.  $F_2$  et  $\zeta$  présentent en revanche des évolutions opposées lorsque l'on compare les lanthanides (Pr dans notre cas) aux actinides. Logiquement, la contraction des orbitales f étant plus importante pour les lanthanides, la valeur de  $F_2$  y est supérieure à celle des actinides. Dans le tableau 4.7,  $F_2([Pr(H_2O)_9]^{3+})=361,5 \text{ cm}^{-1}$  contre  $F_2([U(H_2O)_9]^{3+})=247,5 \text{ cm}^{-1}$ . Parallèlement, nous obtenons une valeur de  $\zeta$  deux fois plus forte pour l'uranium (1615  $\text{cm}^{-1}$ ) que pour le praséodyme (814  $\text{cm}^{-1}$ ) du fait de l'augmentation de la charge nucléaire.

D'un point de vue plus quantitatif, les valeurs de ces paramètres sont en accord avec les données expérimentales. La constante de couplage spin-orbite  $\zeta$  est en moyenne 140  $\text{cm}^{-1}$  supérieure à nos références expérimentales, avec des écarts allant de 2,7%

FIGURE 4.2 – Evolution des valeurs expérimentales et théoriques de la constante de couplage spin-orbite  $\zeta$  et du paramètre de Slater-Condon  $F_2$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).



pour  $U^{3+}$  à 11,1% pour  $Pu^{3+}$ . Cette fois-ci cependant, l'erreur ne semble pas venir des données expérimentales : la référence expérimentale est en effet la même pour les trois actinides et nous obtenons un bon accord pour l'uranium. Les valeurs du paramètre de Slater-Condon  $F_2$  sont aussi légèrement supérieures à nos références ( $\Delta F_2 \approx 30 \text{ cm}^{-1}$ ). Ceci confirme, comme nous l'avons souligné dans l'analyse géométrique (paragraphe 4.2.1), que nos calculs ne surestiment pas la covalence dans la liaison M-Cl.

Les autres paramètres de Slater-Condon  $F_4$  et  $F_6$  sont en comparaison quasiment constants, avec des variations inférieures à quelques  $\text{cm}^{-1}$  (tableau 4.7). Ferguson et Wood [48] ont d'ailleurs interprété ces paramètres en fonction des "régions électroniques" qu'ils décrivent.  $F_2$  reflète ainsi les propriétés externes, et sa diminution va de paire avec l'augmentation de la covalence ; cela apparaît clairement lorsque l'on compare les valeurs de l'ion libre à celles des complexes.  $F_4$  et  $F_6$  correspondent aux zones plus internes, faiblement affectées dans notre cas. Usuellement, le rapport  $\frac{F_4}{F_2}$  est utilisé pour évaluer l'amplitude de l'effet néphélauxétique. Les valeurs correspondantes sont indiquées en dernière colonne du tableau 4.7, mais les différences entre complexes aqueux et complexes chlorés ne sont pas vraiment significatives.

### 4.2.3 Cas des transitions f-d

A terme, l'objectif de notre étude était de reproduire les transitions f-d pour les complexes aqueux et chlorés de l'uranium, du neptunium et du plutonium afin de déterminer si la coordination de chlorures en première sphère était responsable de l'apparition d'une bande intense dans le spectre électronique. Une meilleure connaissance des programmes de LFDFT montre néanmoins qu'une telle étude est difficile. Tout d'abord, ce ne sont plus dans ce cas 14 mais 24 spin-orbitales qu'il faut considérer pour générer les déterminants de Slater. Nous devinons aisément que pour des métaux comme le plutonium (5 électrons célibataires), le nombre de déterminants à considérer devient rapidement ingérable (42504 déterminants) avec les moyens de calcul que nous utilisons. En particulier, les matrices ont alors des dimensions telles qu'il serait nécessaire de les calculer par blocs. Des modifications dans le code se-

---

<sup>1</sup>ion libre, ref. [49].

<sup>2</sup> $Pr^{3+}$  aq., ref. [35].

<sup>3</sup> $Pr^{3+}$  in  $LaF_3$ , ref. [50].

<sup>4</sup> $M^{3+}$  ion libre, ref. [39].

<sup>5</sup> $M^{3+}$  (M=U, Nd ou Pu), ref. [33].

TABLEAU 4.7 – Comparaison des valeurs calculées et expérimentales de la constante de couplage spin-orbite  $\zeta$  et des paramètres de Slater-Condon  $F_k$ .

Complexes	$\zeta$ , $\text{cm}^{-1}$ (ion libre)	Paramètres de Slater-Condon, $\text{cm}^{-1}$			$F_4/F_2$
		$F_2$	$F_4$	$F_6$	
$\text{Pr}^{3+}$	814 (759 <sup>1</sup> )	384,2	39,6	0,7	0,103
$[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	814 (741 <sup>2</sup> ; 757 <sup>3</sup> )	361,5 (312,7 <sup>3</sup> )	35,9 (51,0 <sup>3</sup> )	0,7 (4,8 <sup>3</sup> )	0,099 (0,16 <sup>3</sup> )
$[\text{Pr}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_7]^+$	814	322,7	38,8	1,2	0,120
$\text{U}^{3+}$	1615 (1654 <sup>4</sup> ; 1666 <sup>5</sup> )	283,8 (196 <sup>5</sup> )	31,9 (27,9 <sup>5</sup> )	0,7 (3,1 <sup>5</sup> )	0,112 (0,14 <sup>5</sup> )
$[\text{U}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	1615	247,3	28,9	0,8	0,117
$[\text{U}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_7]^+$	1615	220,4	25,7	1,7	0,117
$\text{Np}^{3+}$	1875 (2070 <sup>5</sup> )	298,7 (225 <sup>5</sup> )	33,3(32,0 <sup>5</sup> )	0,8 (3,6 <sup>5</sup> )	0,111 (0,14 <sup>5</sup> )
$[\text{Np}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	1875	269,3	29,2	0,7	0,108
$[\text{Np}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_7]^+$	1875	244,1	29,1	1,3	0,119
$\text{Pu}^{3+}$	2038 (2292 <sup>5</sup> )	310,3 (240 <sup>5</sup> )	34,3 (34,1 <sup>5</sup> )	0,8 (3,9 <sup>5</sup> )	0,110 (0,14 <sup>5</sup> )
$[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	2038	284,4	30,0	0,7	0,105
$[\text{Pu}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_7]^+$	2038	253,2	31,4	1,2	0,124

raient toutefois envisageables. Ensuite, comme nous l'avons vu au paragraphe 4.1.1, la procédure de calcul requiert de préciser les orbitales du métal impliquées dans les transitions à calculer. Or, si le bloc des 7 orbitales f est facilement repérable, il n'en va pas de même pour les orbitales d vacantes. Plus étendues, ces orbitales se mélangent beaucoup plus avec les niveaux du ligand. Les orbitales moléculaires résultantes perdent leur caractère purement métallique, condition pourtant requise dans le cadre du modèle LFDFT. Plus gênant, ce ne sont plus 5 mais environ 8 orbitales vacantes qui se retrouvent avec un fort caractère d ( $>50\%$ ). Malgré nos efforts pour pallier ce problème (utilisation d'un groupe de symétrie plus élevé, tests des fragments métalliques chargés ou neutres), aucune solution n'a pu être trouvée dans le cadre de la LFDFT.

Nous avons ensuite envisagé d'utiliser la TDDFT (Time Dependent Density Functional Theory) pour le calcul des transitions f-d. Malheureusement, les transitions f-d ainsi calculées ne sont pas dans la gamme de longueur d'onde attendue, même si nous montrons au tableau 4.8 un cas où la TDDFT donne des résultats raisonnables. Nous pensons que ce problème est lié à la mauvaise description de l'éclatement énergétique des niveaux f par les fonctionnelles hybrides. Le calcul des transitions f-d a finalement dû être abandonné.

TABLEAU 4.8 – Longueur d'onde ( $\lambda$ ) et force de l'oscillateur (f) de quelques transitions f-d calculées par TDDFT/PBE0 pour le complexe  $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ , et comparaison avec l'expérience (  $\text{Pu}^{3+}$  dans  $\text{HClO}_4$ , ref. [51]).

Calcul TDDFT		Expérience	
$\lambda$ , nm	f	$\lambda$ , nm	$\epsilon$ , $\text{cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
237	0,0029	245	1700
217	0,0086	243	1600
215	0,0108	238	1600

### 4.3 Conclusion

Le modèle LFDFT nous a permis de reproduire les transitions f-f dans les complexes aqueux et chlorés de terres rares de manière satisfaisante. Les bandes et leurs

assignations sont en accord avec les données expérimentales, tout au moins pour la première partie des spectres. Au-delà, des incohérences significatives apparaissent, sans que nous puissions toutefois identifier clairement leur origine, probablement à la fois expérimentale et théorique. Malgré tout, et c'est là que réside l'intérêt principal de notre étude, nous réussissons à mettre en évidence la différence de covalence entre des complexes d'actinides et de lanthanides au travers de leurs spectres électroniques. L'effet néphélauxétique apparaît nettement : l'énergie des transitions f-f et le paramètre de Slater-Condon  $F_2$  diminuent de l'ion libre aux complexes aqueux puis chlorés. Autre intérêt à souligner, nous parvenons à reproduire correctement le spectre électronique d'éléments f trivalents, là où la TDDFT connaît encore de nombreuses difficultés. Reste que la LFDFT ne permet pas à l'heure actuelle de calculer les transitions f-d comme nous le souhaitions initialement, et qu'il semble a priori difficile de pouvoir y parvenir.

Cette étude a fait l'objet d'un article dans le journal *Inorganic Chemistry* : L. Petit, A. Borel, C. Daul, P. Maldivi, C. Adamo, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7382.

# Bibliographie

Partie IV - Chapitre 4

- [1] L.G. Sillen, A.E. Martell, *Stability constants of metal-ion complexes*, Spec. Publ. No.17; The Chemical Society : London, 1964 - Spec. Publ. No.25; The Chemical Society : London, 1971.
- [2] T. Fanghänel, J.I. Kim, R. Klenze, Y. Kato, *J. Alloys. Compd.* **1995**, *225*, 308.
- [3] G.R. Chopin, *J. Alloys. Compd.* **1997**, *249*, 9.
- [4] M. Shiloh, Y. Marcus, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 2725.
- [5] M. Shiloh, Y. Marcus, *Isr. J. Chem.* **1965**, *3*, 123.
- [6] P.G. Allen, J.J. Bucher, D.K. Shuh, N.M. Edelstein, T. Reich, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4676.
- [7] P.G. Allen, J.J. Bucher, D.K. Shuh, N.M. Edelstein, I. Craig, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 595.
- [8] M. Atanasov, C. Daul, C. Rauzy, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *367*, 737.
- [9] M. Atanasov, C. Daul, C. Rauzy, *Structure and Bonding*, Springer Verlag, 2003, vol. 106, 97.
- [10] H. Bethe, *Ann Physik* **1929**, *3*, 133.
- [11] E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1993**, *2*, 42 - P.M. Boerrigter, G. te Velde, E.J. Baerends, *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, *33*, 87 - G. te Velde, E.J. Baerends, *Comput. Phys.* **1992**, *99*, 84.
- [12] Les programmes sont disponibles sur demande au professeur C. Daul : [claude.daul@unifr.ch](mailto:claude.daul@unifr.ch)
- [13] A. Chatterjee, E.N. Masten, K.J. Watson, *Acta. Crystallogr. Sect. B : Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1988**, *381*, 44.
- [14] R.D. Rogers, *Lanth. Actin. Res.* **1989**, *3*, 71.

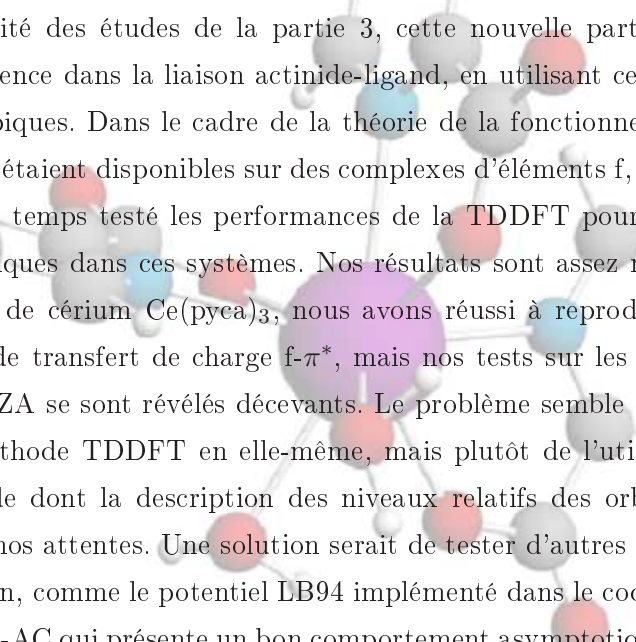
- [15] J.H. Matonic, B.L. Scott, M.P. Neu, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2638.
- [16] F. David, V. Vokhmin, G. Ionova, *J. Mol. Liq.* **2001**, *90*, 45.
- [17] F. David, B. Fourest, *New. J. Chem.* **1997**, *21*, 167.
- [18] M.R. Antonio, L. Soderholm, C.W. Williams, J.P. Blandeau, B.E. Bursten, *Radiochim. Acta* **2001**, *89*, 17.
- [19] S.D. Conradson, *Appl. Spectrosc.* **1998**, *52*, 252A.
- [20] J.P. Blandeau, S.A. Zygmunt, L.A. Curtiss, D.T. Reed, B.E. Bursten, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *89*, 3310.
- [21] J. Drozdzyński, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *109*, 79.
- [22] E. Zych, J. Drozdzyński, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *115*, 219.
- [23] M. Karbowski, J. Drozdzyński, J. Janczak, *Polyhedron* **1996**, *2*, 241.
- [24] M. Karbowski, J. Drozdzyński, Z. Gajek, *J. Alloys. Compounds* **2001**, *323-324*, 678.
- [25] A. Borel, L. Helm, C.A.E. Daul, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *383*, 584.
- [26] D. Guillaumont, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6893.
- [27] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [28] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098 - J.P. Perdew *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [29] F. David et al. dans *Speciation, Techniques and Facilities for Radioactive Materials at Synchrotron Light Sources*, pp.95-100. Nuclear Energy Agency : Organisation for Economic Co-Operation and Development, Grenoble, France 1998.
- [30] R.E. Wilson, P.M. Almond, P.C. Burns, L. Soderholm, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8483.
- [31] M. Atanasov, C. Daul, H.U. Gudel, T.A. Wesolowski, M. Zbiri, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2954.
- [32] M. Karbowski, Z. Gajek, J. Drozdzyński, *Chem. Phys.* **2000**, *261*, 301.
- [33] W.T. Carnall, B.G. Wybourne, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 3428.
- [34] W.T. Carnall, P.R. Fields, K.J. Rajnak, *Chem. Phys* **1968**, *49*, 4412.
- [35] W.T. Carnall, P.R. Fields, K.J. Rajnak, *Chem. Phys* **1968**, *49*, 4424.
- [36] B. Keller, J. Legendziewicz, J. Glinski, S. Samela, *Alloys Compounds* **2000**, *300-301*, 334.
- [37] B. Keller, J. Legendziewicz, J. Glinski, *Spect. Chim. Acta A* **1998**, *54*, 2207.
- [38] L.I. Katzin, M.L. Barnett, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 3779.
- [39] J. Drozdzyński, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 319.
- [40] G.R. Choppin, D.E. Henrie, K. Buijs, *Inorg. Chem* **1966**, *5*, 1743.



- [41] J.L. Tilson, C. Naleway, M. Seth, R. Shepard, A.F. Wagner, W.C. Ermler, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 5661.
- [42] E.Y. Wong, O.M. Stafsudd, D.R. Johnston, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 786.
- [43] G.R. Choppin, *J. Alloys. Comp.* **2002**, *344*, 55.
- [44] S.F.A. Kettle, *Physical Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, New-York, 1998.
- [45] J.C. Krupa, *J. Alloys. Comp.* **1995**, *225*, 1.
- [46] G.K. Liu, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 489.
- [47] A. Della Site, R.D. Baybarz, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, *31*, 2201.
- [48] J. Ferguson, D.L. Wood, *Aust. J. Chem.* **1970**, *23*, 861.
- [49] J. Sugar, *Phys. Rev.* **1965**, *14*, 731.
- [50] H.H. Caspers, R.A. Buchanan, *J. Chem Phys.* **1965**, *43*, 2124.
- [51] D. Cohen, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961** *18*, 211.



## Conclusion de la partie 4



Dans la continuité des études de la partie 3, cette nouvelle partie a tenté de caractériser la covalence dans la liaison actinide-ligand, en utilisant cette fois-ci des données spectroscopiques. Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, peu de travaux étaient disponibles sur des complexes d'éléments f, et nous avons dû dans un premier temps tester les performances de la TDDFT pour le calcul des excitations électroniques dans ces systèmes. Nos résultats sont assez mitigés : dans le cas du complexe de cérium  $\text{Ce}(\text{pyca})_3$ , nous avons réussi à reproduire correctement la transition de transfert de charge  $f\text{-}\pi^*$ , mais nos tests sur les complexes de la TPA et de la TPZA se sont révélés décevants. Le problème semble en fait ne pas tant venir de la méthode TDDFT en elle-même, mais plutôt de l'utilisation d'une fonctionnelle hybride dont la description des niveaux relatifs des orbitales f n'est pas en accord avec nos attentes. Une solution serait de tester d'autres fonctionnelles d'échange-corrélation, comme le potentiel LB94 implémenté dans le code ADF, ou la fonctionnelle HCTH-AC qui présente un bon comportement asymptotique. Une autre limitation vient du temps de calcul extrêmement long qui limite beaucoup les systèmes que l'on peut traiter. Face à ces difficultés, nous avons envisagé une approche alternative, la LFDFT. Nous l'avons testée sur des complexes aqueux et chlorés de lanthanides (Pr) et d'actinides (U, Np, Pu) pour décrire leurs transitions f-f. Les résultats sont très encourageants, en particulier car nous réussissons ainsi à distinguer des différences de covalence dans la liaison métal-ligand : déplacements énergétiques des transitions f-f, diminution du paramètre de Slater-Condon  $F_2$ . Malheureusement, cette méthode reste assez limitée dans le type de transitions qu'elle peut décrire, et nous n'avons par exemple pas pu obtenir les transitions f-d que nous souhaitions ini-

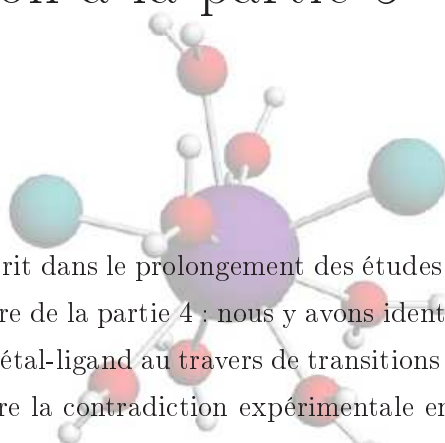
tialement calculer. D'autre part, l'architecture des programmes de LFDFT est assez complexe, et il serait souhaitable pour la suite d'écrire une routine afin de regrouper toutes les étapes de calcul sous un même programme. Cela permettrait notamment de démocratiser un peu plus la LFDFT.

## Cinquième partie

# Etude de la sphère de coordination du lanthane par dynamique moléculaire ab initio



## Introduction à la partie 5



Cette partie s'inscrit dans le prolongement des études spectroscopiques effectuées dans le dernier chapitre de la partie 4 : nous y avons identifié les effets de la covalence au sein de la liaison métal-ligand au travers de transitions f-f. L'autre objectif de cette étude était de résoudre la contradiction expérimentale entre les données spectroscopiques UV-visible et les données EXAFS pour savoir si, dans une solution de chlorure de lithium concentrée (14 mol/L), des ions  $\text{Cl}^-$  pouvaient pénétrer la première sphère de coordination du plutonium(III). Pour y parvenir, nous voulions initialement reproduire les transitions f-d du complexe dichloré de plutonium, ce que nous n'avons toutefois pas pu faire avec la méthode LDDFT. Nous avons donc envisagé une approche alternative : il s'agit d'étudier la sphère de coordination du plutonium non plus au travers de données spectrales mais directement, par dynamique moléculaire *ab initio*. La dynamique moléculaire consiste à calculer les mouvements atomiques au cours du temps en appliquant les lois de la mécanique newtonienne, et à en déduire ainsi les propriétés dynamiques du système. Cependant, nous nous sommes très vite rendus compte que le cas du plutonium serait bien trop long et complexe à traiter, et nous nous sommes donc limités à l'étude de la sphère de coordination du lanthane. Cette partie s'articule pour cela en deux chapitres : dans un premier temps, nous étudions le comportement du chlorure de lithium à 14 mol/L par dynamique *ab initio*, ce qui nous permet de valider notre méthode de calcul. Nous pouvons alors dans un second temps y introduire le lanthane et étudier sa sphère de coordination. A titre de comparaison, nous avons également étudié la sphère de coordination du lanthane dans l'eau.

La dynamique moléculaire *ab initio* a été assez peu appliquée aux complexes d'élé-

ments f, et un des intérêts de cette étude est donc de tester dans quelle mesure elle serait appropriée pour étudier des complexes trivalents de lanthanides et d'actinides. Cela pourrait permettre à terme de décrire ces systèmes de manière beaucoup plus réalistes, notamment avec la prise en compte explicite des effets de solvant. Bien entendu, une approche QM/MM serait envisageable. En fait, il s'agissait également d'une volonté personnelle de m'initier aux calculs de dynamique.

Les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus dans le cadre d'une collaboration avec Dr. Rodolphe Vuilleumier du Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée (LPTMC). Je tiens à remercier l'ensemble des membres de ce laboratoire pour l'excellent accueil qu'ils m'ont réservé, et plus particulièrement Pr. Bertrand Guillot, directeur du LPTMC, pour sa sollicitude et ses encouragements. La majeure partie des simulations a été effectuée au Centre de Calcul Recherche et Technologie (CCRT) grâce à une généreuse allocation de temps de calcul. Nous tenons ici à les en remercier vivement.



# Table des Matières

---

<b>1</b>	<b>Solution de LiCl par dynamique ab initio</b>	<b>289</b>
1.1	La dynamique moléculaire . . . . .	290
1.1.1	La dynamique moléculaire classique . . . . .	290
1.1.2	La dynamique moléculaire ab initio . . . . .	294
1.1.3	Orbitales de Wannier et moment dipolaire . . . . .	295
1.2	Détails des calculs . . . . .	297
1.2.1	Génération et test des pseudopotentiels . . . . .	297
1.2.2	Calcul préalable de dynamique classique . . . . .	298
1.2.3	Calcul CPMD . . . . .	300
1.3	Résultats et discussion . . . . .	300
1.3.1	Sphère de coordination des ions lithium . . . . .	301
1.3.2	Sphère de coordination des chlorures . . . . .	304
1.3.3	Comportement des molécules d'eau . . . . .	306
1.3.4	Discussion sur les paires d'ions en contact . . . . .	310
<b>2</b>	<b>Etude de la coordination du lanthane</b>	<b>317</b>
2.1	Quelques données bibliographiques . . . . .	317
2.2	Détails des calculs . . . . .	319
2.2.1	Génération et test du pseudopotentiel . . . . .	319
2.2.2	Calculs préalables de dynamique classique . . . . .	320
2.2.3	Calculs CPMD . . . . .	321
2.3	Lanthane dans LiCl concentré : résultats et discussion . . . . .	322
2.4	Lanthane en solution aqueuse : résultats et discussion . . . . .	326

---



# Chapitre 1

## Etude d'une solution de chlorure de lithium concentrée par dynamique moléculaire *ab initio*

Avant d'essayer de décrire le comportement du lanthane dans une solution de chlorure de lithium concentrée, la première étape consiste bien entendu à vérifier que nous décrivons correctement le solvant lui-même par dynamique moléculaire *ab initio*. C'est l'objet de ce premier chapitre, dans lequel nous présentons les résultats obtenus (distances, nombre de coordination, moments dipolaires) pour une solution de chlorure de lithium à 14 mol/L. C'est également l'occasion de tester les différents paramètres de calculs que nous appliquerons ensuite au cas du lanthane. Néanmoins, au-delà de la simple étude préliminaire, nos calculs sont de manière générale intéressants pour la description du chlorure de lithium aux hautes concentrations. De nombreuses études, aussi bien expérimentales [1]-[15] que théoriques [16]-[23], ont en effet porté sur le chlorure de lithium afin de mieux comprendre le comportement des électrolytes en fonction de la concentration. Néanmoins, des controverses apparaissent souvent, par exemple sur la formation de paires d'ions en contact. Avant de présenter nos résultats, nous allons brièvement rappeler le principe de la dynamique moléculaire, classique et *ab initio*. Nous renvoyons le lecteur aux ouvrages généraux cités aux références [24] et [25] pour plus de détails.

## 1.1 La dynamique moléculaire

### 1.1.1 La dynamique moléculaire classique

La dynamique moléculaire classique a vu le jour à la fin des années 50 suite aux travaux d'Alder et Wainwright [26]. Chaque simulation consiste à suivre au cours du temps les mouvements nucléaires. On se place dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer ; les électrons ne sont pas pris en compte.

#### DE LA SIMULATION MICROSCOPIQUE AUX PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES

Du point de vue microscopique, et dans la limite classique, un système chimique est entièrement caractérisé par la position  $\vec{r}=(x, y, z)$  et l'impulsion  $\vec{p}=(p_x, p_y, p_z)$  de ses particules. Pour un système à  $N$  particules, l'espace défini par ces coordonnées contient donc  $6N$  dimensions, et est appelé *espace des phases*. Le but d'une simulation de dynamique moléculaire est de déterminer à partir des coordonnées microscopiques ( $\vec{r}(t)$ ,  $\vec{p}(t)$ ) des particules les propriétés macroscopiques (thermodynamiques) du système. Les équations de la physique statistique permettent de faire le lien entre ces deux échelles. Elles définissent notamment la probabilité  $\mathcal{P}$  de trouver une particule en un point de l'espace des phases ( $\vec{r}$ ,  $\vec{p}$ ) grâce à la fonction de distribution de Boltzmann <sup>1</sup> :

$$\mathcal{P}(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{\exp[-H(\vec{r}, \vec{p})/kT]}{Z} \quad (1.1)$$

$H$  est l'Hamiltonien du système, et  $Z$  est la fonction de partition canonique :

$$Z = \int_V \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{H(\vec{r}, \vec{p})}{kT}\right] d\vec{r} d\vec{p} \quad (1.2)$$

Dans ce cadre, la moyenne d'une grandeur thermodynamique  $A$  à l'équilibre peut se calculer en intégrant sur tout l'espace des phases, à un instant  $t$  fixé :

$$\langle A(\vec{r}, \vec{p}) \rangle_Z = \int_V \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{P}(\vec{r}, \vec{p}) A(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r} d\vec{p} \quad (1.3)$$

$\langle A(\vec{r}, \vec{p}) \rangle_Z$  est appelée *moyenne d'ensemble* par référence à l'ensemble thermodynamique considéré (ici ensemble canonique). C'est la grandeur que nous voulons

---

<sup>1</sup>pour un ensemble canonique, c'est-à-dire à température, volume et nombre de particules constants

obtenir. En théorie, elle pourrait se calculer numériquement, en trouvant une fonction approchée intégrable. Dans la pratique cependant, intégrer sur tout l'espace des phases est impossible car il est beaucoup trop grand. Plusieurs solutions sont alors possibles. Dans l'approche Monte-Carlo, seules les coordonnées correspondant à une énergie raisonnable, c'est-à-dire à une probabilité non négligeable (cf. équation 1.1) sont retenues. En dynamique moléculaire, les coordonnées des particules ( $\vec{r}(t)$ ,  $\vec{p}(t)$ ) sont suivies au cours du temps. Contrairement à la moyenne d'ensemble où la propriété A est obtenue par intégration sur tout l'espace des phases, on peut alors calculer la *moyenne dynamique*  $\langle A(\vec{r}, \vec{p}) \rangle_T$  en intégrant sur le temps T de la simulation :

$$\langle A(\vec{r}, \vec{p}) \rangle_T = \frac{1}{T} \int_0^T A(\vec{r}(t), \vec{p}(t)) dt \quad (1.4)$$

L'*hypothèse ergodique* permet de relier la moyenne dynamique à la moyenne d'ensemble. Elle établit que pour une simulation infiniment longue, ces deux moyennes sont égales :

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \langle A(\vec{r}, \vec{p}) \rangle_T = \langle A(\vec{r}, \vec{p}) \rangle_Z \quad (1.5)$$

Dans la pratique, la simulation doit donc être aussi longue que possible. Il faut également s'assurer que le système est dans un état d'équilibre (probabilité non négligeable, équation 1.1). Pour cela, une étape d'équilibration est nécessaire avant de commencer à calculer la moyenne dynamique.

## LES ÉQUATIONS DU MOUVEMENT

Le calcul de la moyenne dynamique suppose de pouvoir suivre l'évolution des coordonnées des noyaux au cours du temps. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, et dans la limite classique pour les noyaux, les équations de la mécanique newtonienne sont applicables. Nous rappelons la seconde loi de Newton :

$$\vec{F}_i = M_i \vec{a}_i(t) = M_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (1.6)$$

$\vec{a}_i$  est le vecteur accélération du noyau d'indice  $i$ ,  $\vec{F}_i$  la force agissant sur ce noyau,  $\vec{r}_i$  son vecteur position et  $M_i$  sa masse. Pour obtenir les coordonnées ( $\vec{r}(t)$ ,  $\vec{p}(t)$ ), il est nécessaire d'intégrer l'équation 1.6. En l'absence de solution analytique, la résolution se fait numériquement par discrétisation dans le temps. Plusieurs algorithmes (Verlet, Leap-Frog, Velocity-Verlet, Beeman, etc.) peuvent être utilisés, tous fondés sur le

développement de Taylor de la position à l'instant  $t+\delta t$  :

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \frac{\delta t^2}{2M}\vec{F}(t) + O(dt^3) \quad (1.7)$$

Nous ne détaillons ici que l'algorithme de Velocity-Verlet qui est celui utilisé dans nos calculs (code CPMD). La vitesse à l'instant  $t+\delta t$  y est écrite sous la forme :

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \frac{\delta t}{2M}[\vec{F}(t) + \vec{F}(t + dt)] \quad (1.8)$$

Les équations 1.7 et 1.8 sont alors divisées en trois équations faisant apparaître la vitesse au demi-temps  $t+\delta t/2$  :

$$\vec{v}(t + \delta t/2) = \vec{v}(t) + \frac{\delta t}{2M}\vec{F}(t) \quad (1.9)$$

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t + \delta t/2)\delta t \quad (1.10)$$

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t + \delta t/2) + \frac{\delta t}{2M}\vec{F}(t + \delta t) \quad (1.11)$$

La vitesse à  $t+\delta t/2$  est calculée à partir des données à  $t$  (équation 1.9). La position à  $t+\delta t$  s'en déduit ensuite (équation 1.10). Enfin, en utilisant les forces calculées à partir des nouvelles coordonnées atomiques à  $t+\delta t$ , la vitesse est mise à jour (équation 1.11). Les forces atomiques dérivent d'un potentiel analytique issu de la mécanique moléculaire, et ajusté sur des résultats expérimentaux. Les interactions "liantes" (élongation entre deux atomes par exemple) sont souvent obtenues par un potentiel harmonique, tandis que les interactions de Van der Waals sont calculées à partir d'un potentiel de type Lennard-Jones.

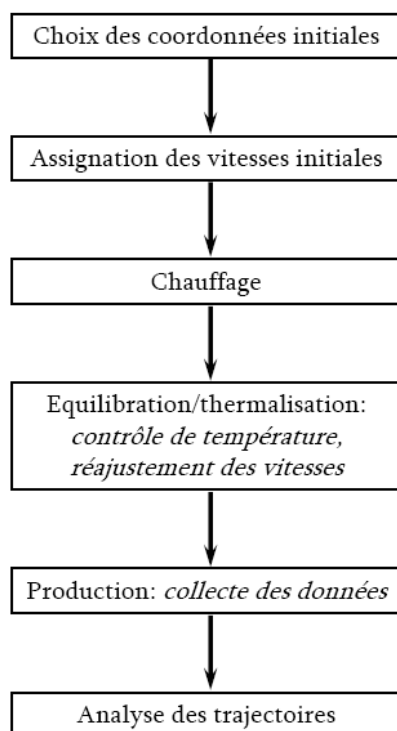
## RÉALISATION PRATIQUE

Il existe différents moyens d'effectuer une simulation de dynamique moléculaire, dont les différentes étapes sont dépendantes de l'ensemble thermodynamique dans lequel elle est réalisée. A titre d'exemple, la figure 1.1 détaille les différentes étapes d'une simulation de dynamique moléculaire dans l'ensemble microcanonique NVE (nombre de particules, volume et énergie constants). Après avoir choisi les coordonnées initiales de notre système (données expérimentales, optimisation de géométrie, etc.), nous affectons à chaque noyau une vitesse initiale de manière aléatoire selon une distribution de Maxwell pour une température inférieure à celle indiquée par l'utilisateur. Le système est alors chauffé progressivement et les particules sont déplacées

en intégrant les équations de Newton. Périodiquement, de nouvelles vitesses, correspondant à une température croissante, sont assignées aux atomes et la simulation continue ainsi jusqu'à atteindre la température désirée. L'énergie totale est maintenue constante durant toute cette phase conformant à l'ensemble NVE. La phase d'équilibration commence alors. Plusieurs propriétés (température, énergie, pression, structure...) y sont enregistrées jusqu'à ce qu'elles se stabilisent. En particulier, si la température s'écarte trop de la valeur de référence, les vitesses sont modifiées en conséquence pour maintenir une valeur de  $T$  constante. Enfin, durant la phase de production, les trajectoires sont enregistrées au cours du temps, et leur analyse permet de calculer les grandeurs thermodynamiques du système. La température n'est plus contrôlée, et seule l'énergie est maintenue constante.

Dans le cas des simulations Car-Parrinello présentées dans ce chapitre et au chapitre suivant, la phase d'équilibration est réalisée dans l'ensemble canonique NVT (nombre de particules, volume et température constants), tandis que la collecte des données

FIGURE 1.1 – Etapes d'une simulation de dynamique moléculaire.



se fait dans l'ensemble NVE. La phase de chauffage indiquée sur le schéma 1.1 n'a alors plus lieu d'être puisque la température doit être constante. Dans ce cas, les vitesses initiales sont assignées de sorte à correspondre dès le départ à la température indiquée par l'utilisateur tandis que l'énergie totale fluctue pour maintenir T constant.

### 1.1.2 La dynamique moléculaire ab initio

La méthode la plus immédiate pour prendre en compte les électrons consiste à séparer les mouvements nucléaires et électroniques selon l'approximation de Born-Oppenheimer. Les noyaux sont alors traités de manière classique, tandis que les électrons sont pris en compte dans le potentiel d'interaction électron-noyau  $V_{eN}$ . A chaque pas de temps, l'énergie électronique est minimisée de manière autocohérente. La valeur de  $V_{eN}$  résultante permet alors de calculer la force exercée sur les ions, et de les déplacer en conséquence :

$$F = -\frac{\partial V_{eN}}{\partial R} = M_I \frac{d^2 R}{dt^2} \quad (1.12)$$

Cette approche est cependant assez demandeuse en temps de calcul à cause de la minimisation de l'énergie électronique à chaque pas.

En 1985, Car et Parrinello [27] proposèrent une méthode permettant de résoudre simultanément l'équation des mouvements nucléaires et électroniques, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Dans cette approche, les orbitales de Kohn-Sham  $\phi_i$  sont développées sur une base d'ondes planes. Normalement, l'énergie doit alors être minimisée par rapport aux coefficients d'expansion  $c_i$  des orbitales sur cette base. Car et Parrinello envisagent une approche alternative, dans laquelle les coefficients  $c_i$  sont introduits comme degrés de liberté électroniques. Ils utilisent pour cela un lagrangien étendu [28, 29] :

$$\mathcal{L}^{CP} = \mu \sum_i^N \int \frac{d\phi_i(\vec{r})^2}{dt} d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_I M_I \frac{dR_I^2}{dt} - E[\phi(\vec{r}), \vec{R}] + \sum_i \sum_j \Lambda_{ij} \left( \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) d\vec{r} - \delta_{ij} \right) \quad (1.13)$$

$\mathcal{L}^{CP}$  est une fonctionnelle des positions nucléaires  $R_I$  et des fonctions d'onde électroniques  $\phi_i$ . Dans l'équation 1.13, les deux premiers termes représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons et celle des noyaux. Nous remarquons l'introduction du terme  $\mu$ . C'est un paramètre sans signification physique, et qui représente la masse



fictive associée aux degrés de liberté électroniques.  $E$  est l'énergie potentielle du système couplé noyaux+électrons donnée par la DFT. Les  $\Lambda_{ij}$  sont les multiplicateurs de Lagrange assurant le respect de l'orthonormalité des orbitales  $\phi_i$ . La résolution des équations de la DFT en utilisant ce nouveau lagrangien conduit finalement à un système couplé d'équations du mouvement :

$$\mu \frac{d^2 \phi_i(\vec{r}, t)}{dt^2} = - \frac{\partial E[\phi(\vec{r}), \vec{R}]}{\partial \phi_i^*(\vec{r}, t)} + \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j(\vec{r}, t) \quad (1.14)$$

$$M_i \frac{d^2 R_I}{dt^2} = - \frac{\partial E[\phi(\vec{r}), \vec{R}]}{\partial R_I} \quad (1.15)$$

Les équations de Car et Parrinello sont valables dans le cadre de l'approximation adiabatique, c'est-à-dire pour une bonne séparation des mouvements électroniques et nucléaires. Pour cela, la fréquence électronique minimale  $\omega_{elec,min}$  doit être supérieure à la fréquence nucléaire la plus élevée. Il est possible de relier  $\omega_{elec,min}$  à la masse fictive :

$$\omega_{elec,min} = \left( \frac{2E_g}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.16)$$

$E_g$  étant l'énergie du gap. L'utilisateur doit donc maintenir la masse fictive  $\mu$  suffisamment basse pour garder le système proche de la surface de Born-Oppenheimer.

### 1.1.3 Orbitales de Wannier et moment dipolaire

Une analyse intéressante et souvent réalisée pour les solutions aqueuses consiste à calculer l'évolution du moment dipolaire de l'eau en fonction de la concentration en électrolyte par exemple. Du point de vue classique, le moment dipolaire est calculé comme une somme sur les charges atomiques  $q_A$ , supposées ponctuelles et positionnées en  $\vec{r}_A$  :

$$\vec{\mu} = \sum_A q_A \vec{r}_A \quad (1.17)$$

Du point de vue quantique, le vecteur position  $\vec{r}$  doit être remplacé par l'observable de position  $\langle \hat{R} \rangle$ , et le moment dipolaire se calcule alors en intégrant sur le volume  $V$  du système.

$$\vec{\mu} = - \int_{-\infty}^{+\infty} \rho[\vec{r}(t)] \cdot \vec{r}(t) d^3 \vec{r} + \sum_i Z_i \vec{R}_i(t) \quad (1.18)$$

L'équation 1.18 introduit la densité électronique  $\rho$  du système. Pour pouvoir calculer le moment dipolaire d'atomes ou de groupes d'atomes, il est donc nécessaire de

pouvoir discrétiser la densité totale du système. Dans les études précédentes, nous avons à chaque fois développé les spin-orbitales de nos systèmes sur une base de fonctions gaussiennes ou de Slater mimant les orbitales atomiques. Dans ce cas, les charges se calculent aisément à partir du remplissage des orbitales moléculaires. Le code Car Parrinello (CPMD, ref.[35]) utilisé pour réaliser nos calculs de dynamique ab initio utilise au contraire des bases d'ondes planes, c'est-à-dire des fonctions de la forme  $\chi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ , où  $\vec{k}$  est le vecteur d'onde. Ces orbitales présentent la particularité d'être indépendantes des positions nucléaires, et n'ont donc pas de signification chimique immédiate [29]. En particulier, la notion d'orbitale moléculaire n'a alors plus de sens et la partition de la charge totale en contributions atomiques se fait à l'aide d'un autre formalisme, appelé formalisme des *fonctions de Wannier* [30]. Les fonctions de Wannier correspondent à la généralisation aux systèmes périodiques de taille infinie de la méthode de localisation de Boys-Foster [31]. Dans la pratique, les fonctions de Wannier ainsi que leur localisation spatiale, appelée *centre de wannier*, sont calculées au fur et à mesure de la simulation. On peut supposer alors que les charges électroniques sont situées sous la forme de charge ponctuelle au niveau des centres de Wannier. Dans ces conditions, le moment dipolaire retrouve son expression classique comme la somme des contributions ioniques (noyaux N) et des contributions électroniques (centres de Wannier W)[30]<sup>2</sup> :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{ion} + \vec{\mu}_{elec} = \sum_N q_N \vec{r}_N + \sum_W q_W \vec{r}_W \quad (1.19)$$

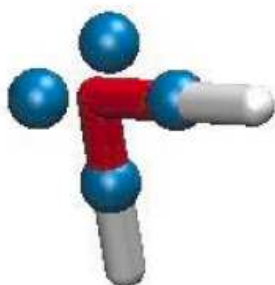
A titre d'exemple, la figure 1.2 représente les centres de Wannier d'une molécule d'eau. Quatre centres de Wannier de charge  $-2|e^-|$  se retrouvent au niveau des doublets de l'oxygène et des liaisons O-H. Les noyaux d'oxygène et d'hydrogène sont respectivement chargés  $+6$  et  $+1$  [33].

Le calcul des moments dipolaires n'étant pas disponible directement dans le code CPMD [35], nous avons rédigé un programme en langage C spécifique à ce calcul. Un programme relatif au calcul des distributions angulaires a également été écrit.

---

<sup>2</sup>Le calcul du moment dipolaire dans le cas de conditions aux bords périodiques est problématique car l'opérateur position ne satisfait pas aux conditions de périodicité. N. Resta a toutefois proposé un moyen de résoudre ce problème dans la référence [32].

FIGURE 1.2 – Représentation (VMD, ref.[34]) des centres de Wannier de l'eau : oxygène en rouge, hydrogène en blanc, centres de Wannier en bleu.



## 1.2 Détails des calculs

Expérimentalement, le lanthane a été étudié par EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) dans une solution de chlorure de lithium à 14 mol/L [36]. C'est donc cette solution que nous avons tout d'abord modélisée. A notre connaissance, le comportement du chlorure de lithium dans l'eau n'a jamais fait l'objet d'études par dynamique *ab initio*. De nombreux travaux existent en revanche sur les interactions ions/solvant ([37]-[40]) et notamment sur des électrolytes voisins : LiBr [41], HCl [42], HBr [43], LiCl dans le méthanol [44] par exemple. Ces études ont donné des résultats tout à fait probants, et nous ont donc conforté dans le choix de la dynamique Car-Parrinello. L'étude du comportement du chlorure de lithium par dynamique *ab initio* a fait l'objet de trois étapes de calcul que nous allons détailler successivement.

### 1.2.1 Génération et test des pseudopotentiels

Pour décrire les atomes de lithium, chlore, hydrogène et oxygène, nous avons généré des pseudopotentiels à norme conservée selon la procédure de Troullier-Martins [45], puis nous les avons transformés sous la forme Kleinman-Bylander [46]. Les rayons de coupure sont respectivement de 0,51 u.a. pour l'orbitale 1s de  $\text{Li}^+$ , 1,52 u.a. pour les orbitales 3s et 3p du chlore, de 1,05 u.a. pour les orbitales 2s, 2p et 3d de l'oxygène, et de 0,5 u.a. pour les orbitales 1s et 2p de l'hydrogène. Pour plus de détails, nous renvoyons le lecteur à la deuxième partie de la thèse où un paragraphe est consacré aux pseudopotentiels. Comme dans les études précédentes, la

fonctionnelle de Becke et Perdew [47] a été choisie pour sa bonne description des complexes d'éléments f. Nous rediscuterons ce choix lors de l'étude du lanthane au chapitre suivant. Tous les pseudopotentiels correspondent au remplissage atomique, sauf dans le cas du lithium où nous avons choisi le cation  $\text{Li}^+$ . Les pseudopotentiels ne sont en effet pas parfaitement transférables, et il est donc prudent de choisir des pseudopotentiels proches de la configuration électronique de notre système. Afin de tester la validité de nos pseudopotentiels, nous avons comparé les géométries des systèmes  $\text{Cl}_2$  et  $\text{LiH}_2\text{O}^+$  optimisés avec les codes CPMD (Car-Parrinello Molecular Dynamics, ref.[35]), Gaussian 03 [48] et ADF [49]. Le tableau 1.1 montre que les paramètres structuraux sont en très bon accord entre les trois codes de calcul.

TABLEAU 1.1 – Comparaison des géométries de  $\text{Cl}_2$  et  $\text{LiH}_2\text{O}^+$  optimisées avec CPMD, G03 et ADF.<sup>3</sup>

	CPMD	G03	ADF
<i>Cl<sub>2</sub></i>			
d(Cl-Cl), Å	2,07	2,04	2,02
<i>LiH<sub>2</sub>O<sup>+</sup></i>			
d(Li-O), Å	1,86	1,86	1,84
d(O-H), Å	0,98;0,98	0,97;0,97	0,97;0,97
(Li-Ô-H), °	126,7;128,3	127,4;127,4	127,3;127,3

### 1.2.2 Calcul préalable de dynamique classique

Une fois les pseudopotentiels générés, plusieurs simulations de dynamique moléculaire classique ont été effectuées à l'aide du code MOLLY [50]. Ces simulations ont un double objectif :

- choisir la taille de la boîte (i.e. le nombre de molécules)
- pré-équilibrer la position relative des atomes afin d'avoir un point de départ raisonnable pour la simulation CPMD.

Nos calculs sont réalisés avec une boîte de solvant répliquée dans les trois dimensions

<sup>3</sup>Calcul CPMD : BP86, cutoff à 70 Ry, cellule de 15,0 Å de côté

Calcul G03 : BP86, base 6-31++G(2d,2p)

Calcul ADF : BP86, ZORA, coeur gelé + valence TZ2P.

grâce à des conditions aux bords périodiques, ce qui permet de simuler un milieu infini avec un plus faible nombre d'atomes. Le code MOLDY distribue les positions initiales des atomes selon un réseau dépendant des centres de masse, tandis que les orientations moléculaires sont aléatoires. La simulation permet de passer de ce réseau quasi cristallin à la phase liquide. Les équations du mouvement sont résolues à l'aide d'une adaptation de l'algorithme de Beeman [51]. Les interactions coulombiennes à longue distance sont calculées par la méthode de la sommation d'Ewald tandis que nous avons choisi un potentiel de type Lennard-Jones pour les interactions de van der Waals :

$$\phi(r_{ij}) = \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1.20)$$

Les valeurs des paramètres  $\sigma$  et  $\epsilon$  sont issues des travaux de dynamique de Dang et al. [52] sur la solvation du lithium(I). Egorov et al. [23] les ont testées en dynamique moléculaire classique dans le cas du chlorure de lithium à diverses concentrations et ont obtenu des résultats conformes aux données expérimentales.

Les molécules d'eau sont décrites à l'aide du modèle SPC [53]. Dans ce modèle, les trois sites atomiques sont considérés pour les interactions électrostatiques, tandis que seul l'oxygène est pris en compte pour les interactions de van der Waals. Le tableau 1.2 rappelle les différentes valeurs choisies pour  $\sigma$  et  $\epsilon$  dans nos simulations, ainsi que les charges utilisées pour traiter les interactions coulombiennes. En accord

TABLEAU 1.2 – Paramètres  $\sigma$  et  $\epsilon$  (équation 1.20) pour le potentiel de Lennard-Jones, et charge  $q$  pour la sommation d'Ewald.

atomes i et j en interaction	$\epsilon_{ij}$ , kJ/mol	$\sigma_{ij}$ , Å	atome	q  e <sup>-</sup>
O-O	2,600	3,165	O	-0,8476
Li <sup>+</sup> -Li <sup>+</sup>	2,759	1,506	Li	1,00
Cl <sup>-</sup> -Cl <sup>-</sup>	1,672	4,450	Cl	-1,00
O-Li <sup>+</sup>	2,678	2,335	H	0,4238
O-Cl <sup>-</sup>	2,085	3,807		
Li <sup>+</sup> -Cl <sup>-</sup>	2,148	2,978		

avec l'étude de Egorov et al. [23], nous avons choisi une boîte de référence avec

243 molécules d'eau pour 50 LiCl et une densité de 1,196, correspondant à une concentration de 13,7 mol/L. Deux boîtes plus petites, respectant le même rapport entre le nombre de molécules d'eau et de LiCl ont été envisagées : boîte à 60 H<sub>2</sub>O avec 12 LiCl et boîte à 30 H<sub>2</sub>O avec 6 LiCl. Dans tous les cas, nous avons effectué une simulation sur 500 ps, incluant une phase préalable de thermalisation à 300K de 100 ps. Les fonctions de distributions radiales ainsi que leurs intégrations ont été comparées afin d'évaluer l'effet de la taille de la boîte. Globalement, les valeurs évoluent peu d'une boîte à l'autre, et nous avons donc choisi la boîte la plus petite (30 H<sub>2</sub>O, 6 LiCl) pour la suite des calculs.

### 1.2.3 Calcul CPMD

La géométrie issue de la simulation MOLDFY a été utilisée comme configuration de départ pour la dynamique ab initio. Nous avons choisi une boîte cubique d'arête 10,33 Å, avec des conditions aux bords périodiques, et une énergie de cutoff de 70 Ry. Comme pour les pseudopotentiels, les calculs sont effectués avec la fonctionnelle BP86. Nous avons utilisé le code CPMD [35], avec une phase de thermalisation à 300K pendant 5 ps (ensemble NVT), suivie d'une phase de collecte des trajectoires pendant 15 ps (ensemble NVE). Le choix de la masse fictive est assez délicat car nous devons faire un compromis entre précision des calculs (le transfert d'énergie entre ions et électrons doit rester négligeable), et performance (plus la masse fictive  $\mu$  est petite, plus le pas de temps sera petit). Suite aux travaux de Grossman et al. [54], nous avons volontairement limité la masse fictive des électrons à la plus faible valeur donnant un temps de calcul raisonnable : 200 u.a., pour un pas de temps de 3,0 u.a. (0,072 fs).

## 1.3 Résultats et discussion

La fonction de distribution radiale <sup>3</sup>, notée  $g(r)$ , est très utile dans le cas de systèmes moléculaires désordonnés comme les liquides pour lesquels elle fournit une description de la structure moyenne du système. Elle donne en effet la probabilité de trouver un atome à une distance  $r$  d'un autre, en prenant pour référence le comportement d'un gaz idéal. C'est donc une grandeur sans dimension. L'intégration de

---

<sup>3</sup>la fonction de distribution radiale est parfois appelée fonction de corrélation de paire

la fonction  $g(r)$  entre 0 et son premier minimum permet de calculer le nombre de coordination. Dans toute la suite, nous avons analysé les fonctions de distribution radiale avec le logiciel VMD [34]. La fonction de distribution radiale peut également s'obtenir par diffraction de neutrons, ce qui va nous permettre de comparer nos valeurs avec celles obtenues expérimentalement [1]-[15]. Soulignons que nos références expérimentales sont, dans la plupart des cas, à des concentrations différentes de celle de nos calculs, ce qui peut expliquer en partie les différences rencontrées. Le faible nombre d'atomes considérés dans nos calculs est également une source importante d'erreur, en particulier pour les interactions ion-ion car notre boîte ne contient que 6 ions lithium et 6 anions chlorure. Enfin, rappelons que la boîte ayant une arête de 10,33 Å, la fonction de distribution radiale n'est exploitable qu'entre 0 et 5 Å environ. Au-delà, nous risquons de compter plusieurs fois les mêmes interactions à cause des conditions aux bords périodiques. Concernant les nombres de coordination calculés pour les pics secondaires, nous indiquons à chaque fois entre parenthèses la valeur calculée en tenant compte des intégrations précédentes. Ainsi, pour un pic dont l'intégration globale vaut 3 mais qui est précédé d'un pic intégrant lui-même pour 2, le véritable nombre de coordination est de 1, et nous indiquons alors la valeur : 3(1).

### 1.3.1 Sphère de coordination des ions lithium

La fonction de distribution radiale  $g_{LiO}$  est représentée sur la figure 1.3 et ses deux principaux pics sont détaillés au tableau 1.3. Le premier maximum de  $g_{LiO}$  est centré à 1,97 Å, en très bon accord avec les distances Li-O expérimentales. Le pic est fin, et descend nettement jusqu'à 0, ce qui nous indique que la première sphère d'hydratation du lithium est très bien définie et séparée de la seconde. Ceci est assez cohérent avec l'électronégativité élevée des ions  $Li^+$ , qui interagissent donc fortement avec les oxygènes voisins, et bloquent ainsi l'échange avec les molécules d'eau externes. La comparaison avec les distances Li-O à plus faibles concentrations montrent par ailleurs que la position de ce premier pic varie assez peu alors que le nombre de coordination est lui beaucoup plus dépendant de la concentration. Dans notre boîte modélisant une solution à 14 mol/L, la première sphère d'hydratation des ions lithium compte en moyenne 3,5 molécules d'eau, en accord avec les données expérimentales (tableau 1.3). Bien que non entière, cette valeur ne signifie pas que la sphère de coordination du lithium est très mobile, mais au contraire qu'elle est

TABLEAU 1.3 – Distances des premiers maxima de la fonction de distribution radiale relative au lithium ( $r_{max}$ ), et intégration correspondante (nc, nombre de coordination). DN : diffraction des neutrons ; DRX : diffraction des rayons X.

	Calcul CPMD		Expérience				
	$r_{max}$ , Å	nc	$r_{max}$ , Å	nc	LiCl	Méthode	Ref.
Li-O, 1 <sup>er</sup> pic	1,97	3,5	1,95±0,02	3,3±0,5	9,95 mol/kg	DN	[2]
			1,96±0,02	3,2 ± 0,2	14 mol/kg	DN	[3]
			2,01±0,05	4 ±1	9,5 mol/kg	DN	[4]
			2,22±0,02	4	13,75 mol/L	DN	[5]
			1,95±0,02	3,3±0,5	9,95 mol/kg	DN	[6]
Li-O, 2 <sup>e</sup> pic	4,0	-	4,4-4,7		10 mol/L	DRX	[7]
Li-H, 1 <sup>er</sup> pic	2,58	≈8,6	2,50±0,2		9,95 mol/kg	DN	[2]
			2,52 ±0,02		14 mol/kg	DN	[3]
			2,61±0,05		9,5 mol/kg	DN	[4]
			2,68±0,01		13,75 mol/L	DN	[5]
			2,50±0,02		9,95 mol/kg	DN	[6]
Li-Cl, 1 <sup>er</sup> pic	2,41	0,5	2,76	1,5	12,8 mol/kg	DN	[13]
Li-Cl, 2 <sup>e</sup> pic	4,49	-	3,28	7,4	12,8 mol/kg	DN	[13]

en équilibre entre deux formes stables :  $\text{Li}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Li}^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . La forme trigonale  $\text{Li}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est souvent associée dans notre simulation à la formation d'une paire d'ion en contact  $\text{Li}^+ \cdot \text{Cl}^-$ , aspect que nous détaillons au paragraphe 1.3.4. Un ion chlorure peut en effet venir compléter la sphère de coordination du lithium, ce qui permet de maintenir un nombre de coordination total de 4 (3,5 pour Li-O + 0,5 pour Li-Cl, voir tableau 1.3). La figure 1.4 permet d'illustrer ces deux formes pour la sphère de coordination du lithium. La distribution angulaire ( $\text{O}-\widehat{\text{Li}}-\text{O}$ ) présente un pic bien défini centré sur  $108,6^\circ$ , c'est-à-dire conforme à une géométrie tétraédrique ( $109^\circ$ ). Ceci confirme bien que les ions lithium sont le plus souvent entourés de quatre voisins.

L'influence du lithium sur sa seconde sphère d'hydratation est nettement plus réduite. Le second pic, situé autour de  $4,0 \text{ \AA}$ , est plus mal résolu, plus large et se confond en partie avec le pic suivant à cause de l'interpénétration de molécules d'eau



FIGURE 1.3 – Fonction de distribution radiale  $g_{LiO}$  et nombre de coordination  $n_{C_{LiO}}$  correspondant (en pointillés) pour l'interaction  $Li^+-O$ .

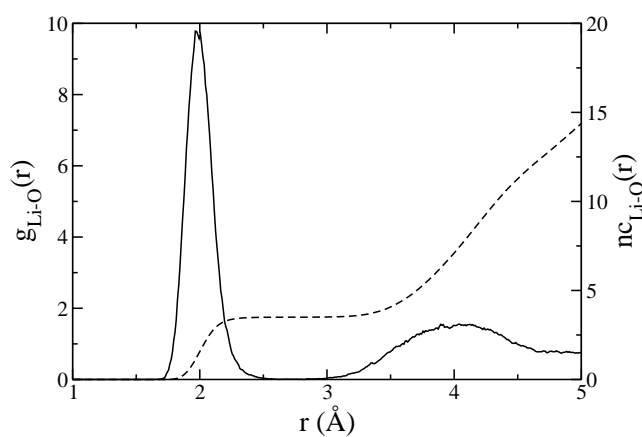
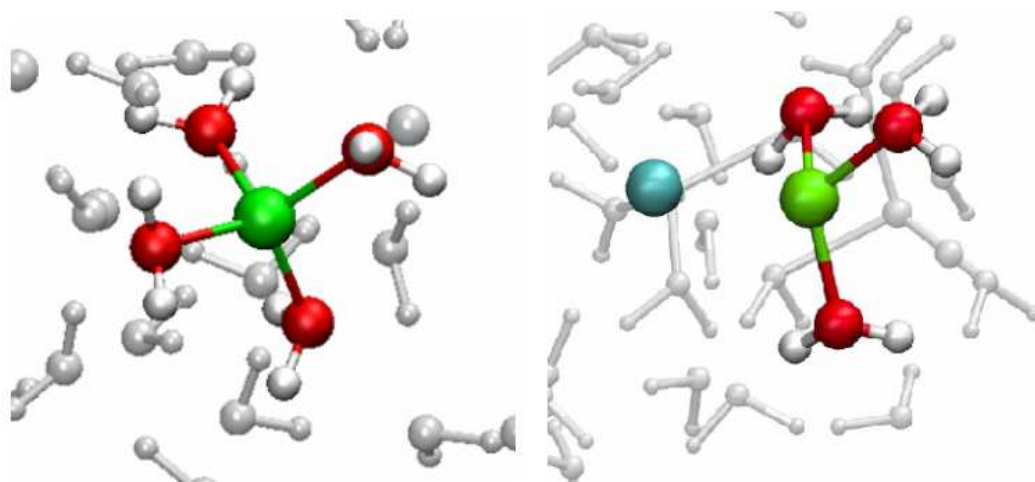


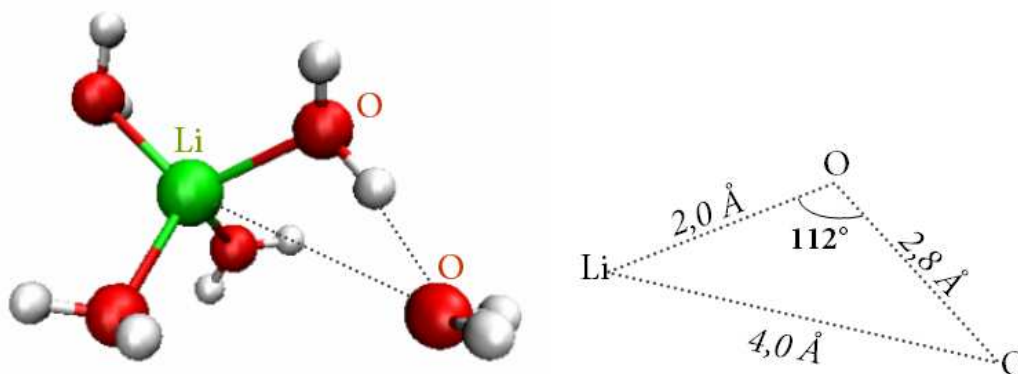
FIGURE 1.4 – Représentation des deux formes les plus fréquentes de la sphère de coordination de l'ion lithium dans notre solution à 14 mol/L (lithium en vert, chlorure en bleu, oxygène en rouge, hydrogène en blanc). Visualisation VMD [34].



externes. L'accord avec l'expérience se dégrade (tableau 1.3), mais nous ne disposons alors que d'une seule valeur expérimentale [7], qui plus est assez ancienne. Notons que ce second pic reflète toutefois une certaine orientation de la seconde sphère de coordination des ions lithium. Pour mieux le comprendre, nous avons schématisé

l'interaction  $\text{Li}^+\text{-H}_2\text{O}$  sur la figure 1.5. La distance  $\text{Li-O}$  vaut environ  $2,0 \text{ \AA}$ , tandis que, comme nous le verrons un peu plus loin, la distance  $\text{O-O}$  entre deux molécules d'eau est de l'ordre de  $2,8 \text{ \AA}$ . Dans le cas d'une solution totalement déstructurée, le second pic  $\text{Li-O}$  devrait être observé vers  $4,8 \text{ \AA}$ . Dans notre solution, ce pic apparaît plus tôt, vers  $4,0 \text{ \AA}$ . Il est alors aisé de constater que cela correspond à un angle d'interaction ( $\text{Li-O-O}$ ) voisin de  $109^\circ$ , c'est-à-dire à une structure tétraédrique.

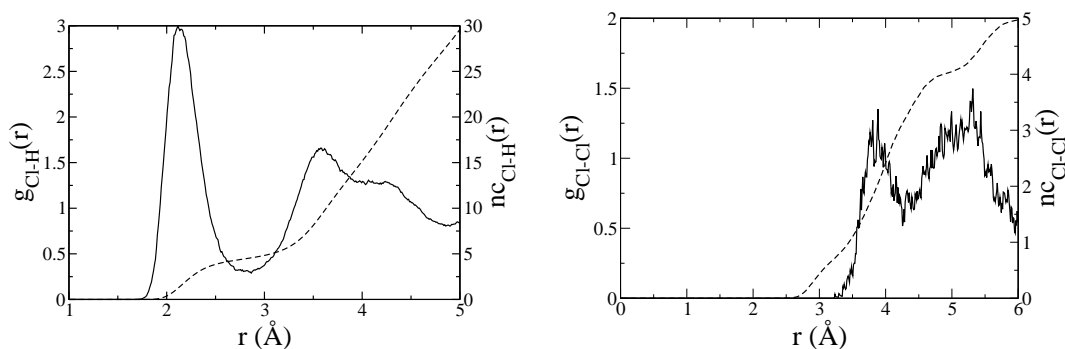
FIGURE 1.5 – Représentation schématique de l'interaction des ions lithium avec les molécules d'eau.



### 1.3.2 Sphère de coordination des chlorures

La fonction de distribution radiale  $g_{ClH}$  est représentée sur la figure 1.6, et le détail des différents pics est donné dans le tableau 1.4. Les premiers voisins des ions chlorure, à  $2,12 \text{ \AA}$ , sont logiquement des atomes d'hydrogène des molécules de solvant, via la formation de liaisons hydrogène. La directionalité de ces liaisons confère au complexe chlore-eau une certaine stabilité géométrique, confirmée par la bonne résolution du premier pic de  $g_{ClH}$ . Il ne descend toutefois pas jusqu'à 0, indiquant que les molécules d'eau sont plus mobiles que pour la sphère d'hydratation du lithium. L'intégration, bien qu'en très bon accord avec les valeurs expérimentales, est assez délicate. Les chlorures entrant en contact avec les ions lithium sont en effet assez proches des molécules d'eau de la sphère d'hydratation de  $\text{Li}^+$  qui peuvent alors être aussi comptées dans la sphère de coordination des chlorures. Ceci explique notamment qu'il soit possible de trouver plus d'atomes d'oxygène (5,3) que d'hydrogène

FIGURE 1.6 – Fonction de distribution radiale  $g_{ClH}$  (à gauche) et  $g_{ClCl}$  (à droite) et nombre de coordination  $n_c$  correspondant (en pointillés) pour l'interaction  $Cl^-$ -H et  $Cl^-$ - $Cl^-$  respectivement.



(4,4) à proximité du chlore (tableau 1.4).

Le deuxième pic est plus large et moins bien défini (figure 1.6, à gauche). Il se dédouble en deux pics secondaires, signe de l'imbrication d'atomes d'hydrogène à différentes distances.

Afin de mieux comprendre le comportement des chlorures, il est intéressant d'étudier la fonction de distribution radiale  $g_{Cl-Cl}$ , reproduite figure 1.6. En accord avec les résultats obtenus par diffraction des neutrons [1, 11], deux pics principaux apparaissent. Ils sont néanmoins très mal résolus car le nombre de chlorures dans la boîte est trop faible, et la statistique sur les fonctions de distribution radiale est donc assez mauvaise. Le premier pic est situé à 3,9 Å, tandis que les distances expérimentales par diffraction des neutrons [1, 11] sont mesurées à 3,75 Å et 4,2 Å. Dans notre simulation, ce pic correspond à l'interaction avec les chlorures participant aux paires d'ions en contact. Il se retrouve en effet de manière assez caractéristique dans les sels fondus de chlorure de lithium [1]. Degreève et al. [21] ont remarqué que cette distance  $d_{Cl-Cl} \simeq 3,8$  Å était très proche de la somme des rayons ioniques des deux chlorures ( $r_{Cl^-} = 1,81$  Å), une telle proximité entre deux anions n'étant envisageable que si un cation est présent pour apporter une contribution électrostatique stabilisante. A l'opposé, le second pic à 5,3 Å correspond à la distance entre deux chlorures solvatés, en accord avec les résultats obtenus par Neilson et al [55] sur des solutions diluées de chlorure de nickel. Nous le mentionnons ici car il permet de souligner le comportement intermédiaire du chlorure de lithium à 14 mol/L entre solution diluée

TABLEAU 1.4 – Distances des premiers maxima de la fonction de distribution radiale relative aux chlorures ( $r_{max}$ ), et intégration correspondante (nc, nombre de coordination). DN : diffraction des neutrons ; DRX : diffraction des rayons X.

	Calcul CPMD		Expérience				
	$r_{max}$ , Å	nc	$r_{max}$ , Å	nc	[LiCl]	Méthode	Ref.
Cl-O, 1 <sup>er</sup> pic	3,11	5,3	3,10	5,3±0,2	11 mol/L	DRX	[8]
			3,29±0,04		9,95 mol/kg	DN	[9]
Cl-H, 1 <sup>er</sup> pic	2,12	4,4	2,22±0,02	4,4±0,3	9,95 mol/kg	DN	[9]
			2,24		14,9 mol/kg	DN	[1]
			2,225		9,2 mol/L	DN	[10]
			2,238±0,006		13,75 mol/L	DN	[5]
Cl-H, 2 <sup>e</sup> pic	3,59	-	3,5-3,7		9,95 mol/kg		[9]
			3,56±0,04		14,9 mol/kg	DN	[1]
			3,625		9,2 mol/L	DN	[10]
Cl-Cl, 1 <sup>er</sup> pic	3,89	1,0	3,75±0,03	2,3±0,3	14,9 mol/kg	DN	[1]
			4,2±0,1	1,2±0,5	8,6 mol/kg	DN	[11]
Cl-Cl, 2 <sup>e</sup> pic	5,3 <sup>3</sup>	-	6,38±0,03	10,0±0,5	14,9 mol/kg	DN	[1]
			6,4±0,2	7,0 ±1,0	8,6 mol/kg	DN	[11]

(second pic) et sel fondu (premier pic). Il n'a cependant pas vraiment de signification car comme précisé précédemment, nos fonctions de distribution radiale ne sont exploitables qu'entre 0 et 5 Å.

### 1.3.3 Comportement des molécules d'eau

Les données relatives à l'interaction des molécules d'eau entre elles sont rassemblées au tableau 1.5 à la fin du chapitre. Nos résultats (CPMD) sont comparés aux données expérimentales pour des solutions de chlorure de lithium de concentration voisine. En dernière colonne, nous donnons aussi quelques références relatives à l'eau

<sup>3</sup>valeur non significative car en dehors du domaine de validité de la fonction de distribution radiale.

pure afin de mettre en évidence les changements liés aux ions lithium et chlorure. Afin de faciliter la lecture du tableau 1.5, les pics sont classés en fonction de leur caractère *intramoléculaire*, *intermoléculaire* ou de leur participation aux liaisons hydrogène (*liaisons-H*).

La structure intramoléculaire des molécules d'eau est relativement peu affectée par le soluté. Elle correspond logiquement aux premiers pics des fonctions de distribution radiale (tableau 1.5). Le pic relatif à l'interaction oxygène-hydrogène intramoléculaire est fin et bien résolu, avec un maximum à 1,0 Å en accord avec les données expérimentales. Dans l'eau pure, ce pic présente la même allure, et se retrouve également à une distance d'environ 1,0 Å. Pour l'interaction H-H, nous constatons une augmentation des distances par rapport à l'eau pure, mais qui n'est toutefois pas significative car il s'agit probablement d'un effet de la fonctionnelle BP. L'angle (H- $\widehat{O}$ -H) n'évolue pas : la distribution angulaire (H- $\widehat{O}$ -H) est centrée sur 104,4°, contre 104,5° pour l'eau pure [56].

Les effets à plus longues distances sont en revanche plus prononcés, avec une forte réorganisation de la structure du solvant par rapport aux solutions diluées. Dans l'eau pure, les molécules d'eau s'arrangent selon une configuration tétraédrique, où chaque oxygène établit deux liaisons hydrogène avec des molécules voisines, tandis que chacun de ses atomes d'hydrogène interagit avec un autre oxygène. Dans notre solution, une seule liaison hydrogène par oxygène subsiste : le second pic de la fonction  $g_{OH}$  n'intègre que pour 1,0, tandis que chaque oxygène n'est plus entouré que par trois voisins (fonction  $g_{OO}$ ) au lieu de 4 dans l'eau pure. La fusion des pics de  $g_{HH}$  à 2,25 et 3,68 Å, normalement bien séparés dans l'eau pure, suggère également une rupture significative du réseau des liaisons hydrogène. Le cas des liaisons hydrogène O-H est plus délicat à interpréter. Les liaisons hydrogène étant affaiblies dans notre solution concentrée par rapport à l'eau pure, nous nous attendons a priori à ce que leur longueur augmente. Dans le tableau 1.5, nous observons l'effet opposé : les liaisons hydrogène O-H passent de 1,87 Å dans l'eau pure à 1,70 Å dans notre simulation. Même si ce raccourcissement est probablement surestimé par nos calculs, la tendance reste toutefois correcte, en accord avec les données expérimentales. Bien que contraire à l'intuition, cet effet est très probablement le résultat d'une coopération positive entre les ions et les liaisons hydrogène : les atomes d'oxygène interagissant avec les ions lithium se retrouvent fortement polarisés. Leurs hydrogènes deviennent plus acides, et les liaisons hydrogène peuvent localement se renforcer. Une bonne

méthode pour juger de la force et du nombre des liaisons hydrogène en solution est de comparer le spectre vibrationnel de la solution étudiée à celui obtenu dans l'eau pure. Nous sommes actuellement en train de calculer ce spectre.

Collins [57] puis Hribar [58] ont expliqué la structuration de l'eau dans les solutions électrolytiques comme résultant d'une compétition entre les effets électrostatiques favorables de l'interaction ion- $\text{H}_2\text{O}$  et la formation des liaisons hydrogène. Ils ont montré que suivant la nature des ions du soluté, l'un ou l'autre de ces deux effets devenait prédominant. Dans le cas du chlorure de lithium, la forte densité de charge de l'ion lithium conduit à des interactions électrostatiques  $\text{Li}^+$ - $\text{H}_2\text{O}$  très fortes, si bien que l'organisation des molécules d'eau en solution se fait de sorte à favoriser au maximum ces interactions.

FIGURE 1.7 – Molécule d'eau pontante entre  $\text{Li}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , boîte LiCl 14 mol/L (lithium en vert, chlorure en bleu). Visualisation VMD [34].

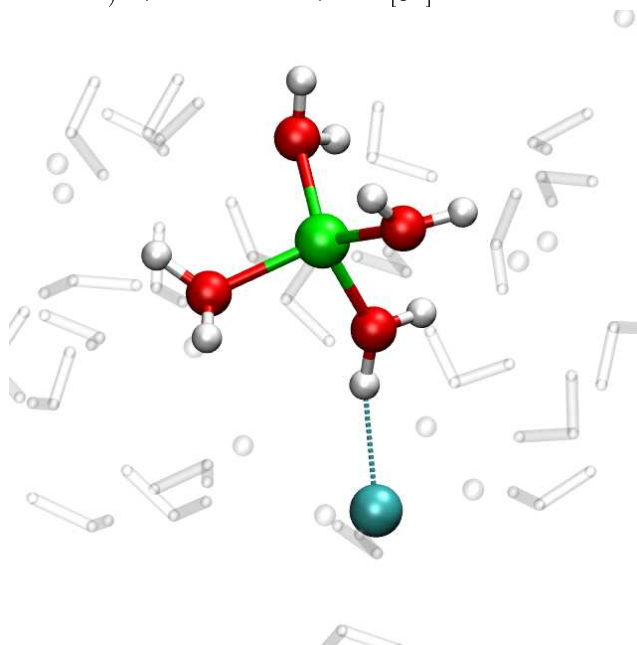


TABLEAU 1.5 – Distances des premiers maxima de la fonction de distribution radiale relative aux molécules d'eau ( $r_{max}$ ), et intégration correspondante (nc, nombre de coordination). Les nombres de coordination entre parenthèses sont les intégrations réelles, c'est-à-dire tenant compte de l'intégration des pics précédents. DN : diffraction des neutrons.

	Calcul CPMD		Expérience solution LiCl					Expérience eau pure				
	$r_{max}$ , Å	nc	$r_{max}$ , Å	nc	[LiCl]	Méthode	Ref.	$r_{max}$ , Å	nc	Ref.		
O-H, 1 <sup>er</sup> pic <i>intra</i>	1,00	2,0	0,97±0,02		10 mol/kg	DN	[12]	1,02±0,02		[65]		
			0,97		9,2 mol/L	DN	[10]				0,966±0,006	[66]
			0,970±0,002		13,75 mol/L	DN	[13]					
			0,940±0,005		13,75 mol/L	DN	[5]					
O-H, 2 <sup>e</sup> pic <i>liaison-H</i>	1,70	3,0(1,0)	1,8±0,1		10 mol/kg	DN	[12]	1,87±0,04		[65]		
O-H, 3 <sup>e</sup> pic <i>inter</i>	3,25	-	3,5±0,4		10 mol/kg	DN	[12]	3,3 ±0,2		[65]		
H-H, 1 <sup>er</sup> pic <i>intra</i>	1,59	1,0	1,55±0,02		10 mol/kg	DN	[12]	1,50±0,02	1,2± 0,1	[65]		
			1,57		9,2 mol/L	DN	[10]				1,51±0,03	[66]
			1,59±0,01		13,75 mol/L	DN	[13]					
			1,487±0,006		13,75 mol/L	DN	[5]					
H-H, 2 <sup>e</sup> pic <i>liaison-H</i>	2,25	3,8(2,8)	2,3±0,06		10 mol/kg	DN	[12]	2,44±0,04	6,0 ±0,4	[65]		
H-H, 3 <sup>e</sup> pic <i>inter</i>	3,68	-	3,8±0,2		10 mol/kg	DN	[12]	3,8±0,2	30±4	[65]		
O-O, 1 <sup>er</sup> pic <i>liaison-H</i>	2,70	3,0										
O-O, 2 <sup>e</sup> pic <i>inter</i>	3,30	5,9(2,9)						3,6	5,2±0,04	[67]		
O-O, 3 <sup>e</sup> pic <i>inter</i>	4,25	-						4,5		[67]		

Dans le cas des solutions très concentrées comme la nôtre, l'organisation du solvant est également affectée par le déficit en molécules d'eau : il n'y a pas suffisamment de molécules d'eau en solution pour pouvoir compléter la sphère de coordination de tous les ions, qui doivent alors mettre en commun leur sphère d'hydratation. Comme illustré sur la figure 1.7, des molécules d'eau se placent alors dans une position pontante entre lithium et chlorure, les oxygènes se liant aux ions lithium tandis qu'un de leurs hydrogènes interagit avec un ion chlorure. Aucune liaison hydrogène à trois centres, c'est-à-dire pour laquelle un chlorure interagit avec les deux hydrogènes d'une même molécule d'eau, n'est toutefois observée.

Afin de préciser les perturbations engendrées par les ions sur la structure électronique du solvant, nous avons calculé le moment dipolaire de l'eau selon la procédure indiquée au paragraphe 1.1.3. La distribution des moments dipolaires de l'eau présente un pic principal net à 3,07 D. Du point de vue théorique, de nombreuses études sont disponibles sur l'eau pure (voir notamment références [59] à [63]), les plus fiables d'entre elles (dynamique Car Parrinello, ref.[62, 63]) indiquant un moment dipolaire de l'ordre de 3,0 D, avec de larges fluctuations autour de cette valeur. Expérimentalement, Badyal et al. [64] ont obtenu une valeur de  $2,9 \pm 0,6$  D. Notre valeur dans LiCl concentré est donc légèrement supérieure, et tend logiquement à montrer que la présence des ions polarise les molécules d'eau plus fortement que dans l'eau pure.

### 1.3.4 Discussion sur les paires d'ions en contact

Les travaux de Collins [57] sur la structuration des solutions électrolytiques, tels qu'introduits au paragraphe précédent, ont montré que les paires d'ions en contact étaient généralement observées pour des ions de taille similaire, comme dans les solutions de chlorure de potassium par exemple. Dans notre cas, les ions lithium et chlorure ont des rayons ioniques bien distincts : ils ne s'associent donc que difficilement, ce qui explique notamment la haute solubilité du chlorure de lithium dans l'eau. Malgré tout, la formation de paires d'ions en contact dans les solutions hautement concentrées est encore largement débattue.

La plupart des mesures de diffraction des neutrons [1, 3, 11, 13] ont montré l'existence d'un contact  $\text{Li}^+-\text{Cl}^-$ , soit directement grâce à la fonction de distribution radiale  $g_{\text{LiCl}}$ , soit indirectement grâce à l'étude de l'interaction  $\text{Cl}^--\text{Cl}^-$ , comme nous l'avons fait au paragraphe 1.3.2 [1, 11]. La plupart de ces études sont assez récentes,



et les incertitudes sur la précision des mesures sont donc minimales. La formation de paires d'ions a été également observée par spectroscopie Raman [68], par effet Compton [15] ou dans des simulations de dynamique moléculaire classique [21, 69]. Toutefois, de récents calculs Monte-Carlo ont contredit ces résultats, même pour des solutions à saturation [20]. Ils sont par ailleurs en accord avec les travaux de Collins, d'où l'incertitude actuelle sur la formation des paires d'ions  $\text{Li}^+\text{-Cl}^-$ .

Dans notre simulation, il apparaît clairement (tableau 1.3) que des chlorures peuvent pénétrer la première sphère de coordination des ions lithium. La fonction de distribution radiale Li-Cl présente ainsi un premier pic dès 2,41 Å, contre 1,97 Å pour les premiers oxygènes et 2,58 Å pour les premiers hydrogènes. Bien que mal résolu, ce pic est assez fin et intègre pour 0,5 chlore en moyenne. Nous n'avons trouvé qu'une seule valeur expérimentale pour ce pic mesurée à 2,76 Å [13], tandis que Degève et al. [21] ont obtenu une distance Li-Cl de 2,20 Å par dynamique moléculaire classique. À haute concentration en électrolyte, les molécules d'eau ne sont en effet plus assez nombreuses pour compléter entièrement la sphère de coordination du lithium, qui compte normalement six ligands à plus basse concentration. Des chlorures y pénètrent alors pour former des *paires d'ions en contact*, comme illustré sur la figure 1.4. Il est important de rappeler que le potentiel de Lennard-Jones que nous avons utilisé pour le calcul préalable de dynamique classique [52, 23] est en accord avec l'apparition de paires d'ions en contact. Nous avons donc naturellement voulu savoir dans quelle mesure cette étape préalable pouvait biaiser les résultats de notre simulation. En effet, la solution que nous modélisons est si concentrée que les déplacements atomiques sont limités et les atomes s'éloignent assez peu de la configuration qu'ils avaient à la fin de la simulation de dynamique classique. Toutefois, le temps de résidence moyen des molécules d'eau en première sphère de coordination du lithium a été évalué entre 30 et 100 ps [22, 69], et il était donc tout à fait exclu que notre simulation puisse totalement réorganiser la sphère d'hydratation du lithium. En revanche, le temps de résidence des paires d'ions en contact est bien plus court, de l'ordre de 4,5 ps en moyenne [22]. Nous observons effectivement au cours de la simulation des échanges de chlorures en première sphère de coordination des ions lithium. Plus généralement, les distances interatomiques varient de manière nette pendant la simulation, signe que la dépendance de nos calculs à l'étape préalable de dynamique classique reste assez limitée. Nous pouvons également souligner que le bon accord avec les distances expérimentales montre que nos résultats sont tout à fait probables. Cependant, nous

ne pouvons pas conclure de manière définitive sur l'existence des paires d'ions en contact.

# Bibliographie

*Partie V - Chapitre 1*

- [1] A.P. Copestake, G.W. Neilson, J.E. Enderby, *J. Phys. C : Solid St. Phys.* **1985**, *18*, 4211.
- [2] J.R. Newsome, G.W. Neilson, J.E. Enderby, *J. Phys. C : Solid St. Phys.* **1980**, *13*, L923.
- [3] I. Howell, G.W. Neilson, *J. Phys. : Condens. Matter* **1996**, *8*, 4455.
- [4] M. Yamagami, T. Yamaguchi, H. Wakita, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 3122.
- [5] A.H. Narten, F. Vaslow, H.A. Levy, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 5017.
- [6] J.E. Enderby, G.W. Neilson, *Rep. Prog. Phys.* **1981**, *44*, 38.
- [7] R.M. Lawrence, R.F. Kruh, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 4758.
- [8] K. Yamanaka, M. Yamagami, T. Takamuku, T. Yamaguchi, H. Wakita, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10835.
- [9] S. Cummings, J.E. Enderby, G.W. Neilson, J.R. Newsome, R.A. Howe, W.S. Howells, A.K. Soper, *Nature* **1980**, *287*, 714.
- [10] J.F. Jal, A.K. Soper, P. Carmona, J. Dupuy, *J. Phys. : Condens. Matter* **1991**, *3*, 551.
- [11] S. Ansell, G.W. Neilson, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 3942.
- [12] R.H. Tromp, G.W. Neilson, A.K. Soper, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 8460.
- [13] K. Ichikawa, Y. Kameda, *J. Phys. : Condens. Matter* **1989**, *1*, 257.
- [14] N. Ohtomo, K. Arakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 2755.
- [15] K. Nygard et al., *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 024208.
- [16] K. Heinzinger, *Physica B* **1985**, *131*, 196.
- [17] K. Hermansson, M. Wojcik, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6089.
- [18] T. Asada, K. Nishimoto, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *232*, 518.

- [19] H. Du, J.C. Rasaiah, J.D. Miller, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 209.
- [20] I. Harsányi, L. Pusztai, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 124512.
- [21] L. Degrève, F.M. Mazzé, *Mol. Phys.* **2003**, *101*, 1443.
- [22] R.W. Impey, P.A. Madden, I.R. McDonald, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 5071.
- [23] A.V. Egorov, A.V. Komolkin, V.I. Chizhik, A.P. Lyubartsev, A. Laaksonen, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3234.
- [24] F. Ercolessi, *A Molecular Dynamics Primer* : [www.fisica.uniud.it/~ercolessi/md/md/](http://www.fisica.uniud.it/~ercolessi/md/md/)
- [25] M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, 1987.
- [26] B.J. Alder, T.E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 1208.
- [27] R. Par, M. Parrinello *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2471.
- [28] D. Marx and J. Hutter *Ab initio molecular dynamics : Theory and Implementation, Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, J. Grotendorst (Ed.), Jonh von Neumann Institute for Computing, Julich, NIC Series **2000**, *1*, 301.
- [29] R. Vuilleumier *Density Functional Theory based ab initio Molecular Dynamics using the Car-Parrinello approach*, dans *Computer Simulations in Condensed Matter : From Materials to Chemical Biology (Lecture Notes in Physics)*, M. Ferrario, G. Ciccotti et K. Binder éditeurs (Springer, Heidelberg, 2006), chapitre 8.
- [30] P.L. Silvestrelli, N. Marzari, D. Vanderbilt, M. Parrinello, *Solid State Comm.*, **1998**, *107*, 7 - N. Marzari, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **1997**, *56*, 12847.
- [31] S.F. Boys, *Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State*, P.O. Löwdin, Academic Press, New York, 1966 - J.M. Foster, S.F. Boys, *Rev. Mod. Phys.*, **1960**, *32*, 300.
- [32] R. Resta, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 1800 - R. Resta, S. Sorella, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 370.
- [33] D. Vanderbilt, R.D. King-Smith, *Phys. Rev. B*, **1993**, *48*, 4442.
- [34] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *J. Mol. Graphics* **1996**, *14*, 33.
- [35] J. Hutter, A. Alavi, T. Deutsch, M. Bernasconi, S. Goedecker, D. Marx, M. Tuckerman, M. Parrinello, *CPMD*, version 3.11, Copyright IBM Corp., 1990-2001, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997-2001.
- [36] P.G. Allen, J.J. Bucher, D.K. Shuh, N.M. Edelstein, I. Craig *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 595.
- [37] J.A. White, E. Schwegler, G. Galli, F. Gygi, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 4688.
- [38] L.M. Ramaniah, M. Bernasconi, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 1587.

- [39] R. Vuilleumier, M. Sprik, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3454.
- [40] A.P. Lyubartsev, K. Laasonen, A. Laaksonen, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 3120.
- [41] S. Izvekov, M.R. Philpott, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10676.
- [42] K. Laasonen, M.L. Klein, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 98.
- [43] S. Raugei, M.L. Klein, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 196.
- [44] M. Pagliai, G. Cardini, V. Schettino, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 7475.
- [45] N. Troullier, J.L. Martins, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1993.
- [46] L. Kleinman, D.M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *48*, 1425.
- [47] A.D. Becke *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098 - J.P. Perdew *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [48] Gaussian 03, Revision C.02, M.J. Frisch et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [49] E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros *Chem. Phys.* **1993**, *2*, 42 - P.M. Boerrigter, G. te Velde, E.J. Baerends *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, *33*, 87 - G. te Velde, E.J. Baerends *Comput. Phys.* **1992**, *99*, 84.
- [50] *Moldy : a portable molecular dynamics simulation program for serial and parallel computers*, Computer Physics Communications **2000**, *126*, 309.
- [51] K. Refson, *Physica B* **1985**, *131*, 256.
- [52] L.X. Dang, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6970.
- [53] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, J. Hermans, *Interaction models for water in relation to protein hydration*, B. Pullman, *Intermolecular Forces*, Dordrecht, Reidel, 1981.
- [54] J.C. Grossman, E. Schwegler, E.W. Draeger, F. Gygi, G. Galli, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 300.
- [55] G.W. Neilson, J.E. Enderby, *Proc. R. Soc.* **1983**, *390*, 353.
- [56] S.A. Clough, Y. Beers, G.P. Klein, L.S. Rothman, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 2254.
- [57] K.D. Collins, *Biophys. Chem.* **1997**, *72*, 65.
- [58] B. Hribar, N.T. Southall, V. Vlachy, K.A. Dill, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12302.
- [59] E.R. Batista, S.S. Xantheas, H. Jonsson, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 4546.
- [60] K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 9080.
- [61] F-X. Coudert, R. Vuilleumier, A. Boutin, *Chem. Phys. Chem.* **2006**, *7*, 2464.
- [62] P.L. Silvestrelli, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 3572.
- [63] P.L. Silvestrelli, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, *82*, 3308 - P.L. Silvestrelli, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, *82*, 5415.

- [64] Y.S. Badyal, M-L. Saboungi, D.L. Price, S.D. Shastri, D.R. Haeffner, A.K. Soper, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9206.
- [65] A.K. Soper, M.G. Phillips, *Chem. Phys.* **1986**, *107*, 47.
- [66] W.E. Thiessen, A.H. Narten, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 2656.
- [67] A.K. Soper, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 6888.
- [68] W. Rudolph, M.H. Brooker, C.C. Pye, *J. Chem. Phys.* **1995**, *99*, 3793.
- [69] H. Du, J.C. Rasaiah, J.D. Miller, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 209.

# Chapitre 2

## Etude de la sphère de coordination de complexes de lanthane par dynamique moléculaire ab initio

Au chapitre précédent, nous avons étudié le comportement du chlorure de lithium concentré en solution aqueuse. Cette étude est ici prolongée afin d'analyser par dynamique Car-Parrinello la sphère de coordination du lanthane. Deux cas sont envisagés : lanthane dans une solution de chlorure de lithium concentrée ( $|\text{LiCl}| \approx 14$  mol/L) d'une part, et en solution aqueuse ( $\text{LaCl}_3$ ,  $|\text{Cl}^-| \approx 2,7$  mol/L) d'autre part.

### 2.1 Quelques données bibliographiques

Dans la littérature, les complexes de lanthanides et d'actinides ont fait l'objet de nombreuses études par dynamique classique (voir par exemple les références [1] à [10]). L'amélioration constante des potentiels interatomiques utilisés permet d'obtenir des résultats tout à fait satisfaisants pour décrire notamment la sphère de coordination des cations en solution. La dureté prononcée des lanthanides trivalents autorise en effet à les décrire via des modèles de sphères dures auxquels des effets de polarisation voire de transfert de charge sont ajoutés [1, 5, 11]. Peu d'études en revanche ont porté sur le comportement des actinides en solution car les potentiels actuels ne permettent pas de les distinguer des lanthanides. L'uranyle dans l'eau a fait toutefois l'objet de plusieurs travaux grâce à ses interactions fortement ioniques

avec les ligands [1, 4, 12, 13]. Comme nous l'avons vu, la différenciation entre lanthanides et actinides est essentiellement liée à l'expansion spatiale de leurs orbitales f, et requiert donc la prise en compte des électrons. Dans ce cadre, la dynamique moléculaire *ab initio* est une méthode de choix. A l'heure actuelle, cette approche a été assez peu appliquée aux complexes de terres rares à cause des limitations bien connues liées à ces systèmes : grand nombre d'électrons, effets relativistes, quasi-dégénérescence des orbitales f, etc. Quelques pseudopotentiels ont toutefois été proposés [14, 15], et plusieurs simulations ont donné des résultats encourageants [16, 17, 18, 19]. Le traitement des systèmes à couches ouvertes reste un des points sensibles des simulations *ab initio*, en particulier pour l'approche de Car et Parrinello. Au chapitre précédent, nous avons en effet montré que la fréquence électronique minimale dépendait au numérateur de l'énergie du gap HOMO-LUMO. Dans le cas des complexes de terres rares, les orbitales frontières correspondent généralement aux orbitales f. Or ces orbitales ressentent un champ cristallin si faible qu'elles sont quasi-dégénérées. Dans ces conditions, l'énergie du gap est extrêmement faible, et il devient difficile de respecter strictement les conditions de Born-Oppenheimer.

A l'origine, nous souhaitions traiter le cas des complexes de cérium et de plutonium trivalents. Comme rappelé en introduction au chapitre précédent, la sphère de coordination du plutonium en solution de chlorure de lithium concentrée est en effet sujette à controverses [20, 21, 22]. Cependant, des tests sur des clusters de cérium ont révélé que le remplissage des couches ouvertes (configuration  $f^1$  pour  $Ce^{3+}$ ) était faux, probablement à cause de la quasi-dégénérescence des orbitales f. Différents tests ont été effectués, notamment en autorisant un remplissage partiel des orbitales ("*smearing*"), mais aucun n'a permis de résoudre ce problème. Qui plus est, il est très vite apparu que le temps de calcul très important pour nos simulations ne nous permettrait pas de traiter plusieurs métaux. Nous avons donc décidé de nous limiter au cas du lanthane trivalent, pour lequel les orbitales f sont vides.

L'influence des chlorures sur la chimie des terres rares a fait l'objet de nombreuses recherches. Bien que peu complexants, les ions chlorure sont en effet parmi les plus concentrés dans les zones de stockage des déchets nucléaires, et il est donc important de caractériser les conditions propices à leur entrée en première sphère de solvation des terres rares. Expérimentalement, on détermine pour cela la constante de complexation. Or, ces études se contredisent souvent car elles ne parviennent pas à distinguer la formation de complexes en sphère interne ou externe. Concernant les



lanthanides, la plupart des études s'accordent cependant pour dire que l'entrée de chlorures en sphère interne nécessite une concentration suffisante en anions, de l'ordre de 4 mol/L au minimum [23]-[29]. Dans le cas des actinides, l'entrée des chlorures en sphère interne y semble plus facile [30]. Ceci peut être le fait du caractère plus diffus des orbitales f des actinides par rapport aux lanthanides qui favorise donc le recouvrement orbitalaire entre les orbitales des actinides et celles des ions chlorure.

## 2.2 Détails des calculs

### 2.2.1 Génération et test du pseudopotentiel

Le pseudopotentiel du lanthane a été généré selon la même procédure que celle détaillée pour le chlorure de lithium, avec la fonctionnelle BP86 [31]. Pour cela, nous avons considéré la configuration électronique du lanthane +III ( $[\text{Xe}]5d^06s^0$ ) qui est celle mise en jeu dans nos calculs. Les rayons de cutoff du lanthane trivalent sont de 2,03 u.a. pour les orbitales 5s, 5p, 5d et 4f, toutes incluses dans l'espace de valence du pseudopotentiel. Les paramètres relatifs à l'eau et aux ions lithium et chlore sont maintenus à l'identique de la simulation pour le chlorure de lithium concentré. Comme précédemment, nous avons testé notre pseudopotentiel sur un système modèle, le complexe  $[\text{La}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_7]^+$ , dont la géométrie optimisée avec le code CPMD [32] a été comparée à celles obtenues avec les codes Gaussian 03 [33] et ADF [34]. En fait, notre principale préoccupation dans ce test était de vérifier que le remplissage orbitalaire était conforme à nos attentes. Dans le cas du lanthane trivalent, toutes les couches électroniques sont pleines et nous avons pu vérifier que les niveaux orbitaires avaient des énergies comparables à celles obtenues par un calcul ADF. Ces problèmes de remplissage nous ont poussés à utiliser la fonctionnelle BP86 [31] que nous avons l'habitude d'appliquer. Elle donne généralement un remplissage orbitalaire correct et des résultats en bon accord avec l'expérience pour les complexes d'éléments f [35]. Cette fonctionnelle a été testée en dynamique Car-Parrinello. Il semble qu'elle ait tendance à trop structurer l'eau liquide et à renforcer les liaisons hydrogène par rapport à l'expérience [36]. Elle donne malgré tout des résultats tout à fait acceptables, et d'une précision à peu près comparable aux autres fonctionnelles GGA [36].

### 2.2.2 Calculs préalables de dynamique classique

Avant de pouvoir pré-optimiser notre système par dynamique moléculaire classique, nous devons choisir un potentiel de Lennard-Jones décrivant les interactions de van der Waals du lanthane avec son environnement. Nous avons pour cela utilisé les travaux de dynamique de Kowall et al. [5], dans lesquels les auteurs proposent une forme de potentiel 8-6 permettant de décrire les interactions lanthanide-oxygène dans l'eau. Ce potentiel est ajusté sur des calculs *ab initio* et prend en compte les effets de polarisation des molécules d'eau. Il n'est pas disponible pour le lanthane, et nous avons donc utilisé les paramètres relatifs au néodyme. A l'aide du logiciel MAPLE [37], nous avons ensuite transformé ce potentiel 8-6 sous la forme d'un potentiel 12-6 utilisable dans le code de dynamique classique MOLDY [38]. Les paramètres manquants (interaction La-Cl et La-Li) sont calculés à partir des lois de Lorentz-Berthelot :

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (2.1)$$

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j} \quad (2.2)$$

Les paramètres relatifs au lanthane sont résumés au tableau 2.1. Les autres sont identiques à ceux utilisés pour le chlorure de lithium au chapitre précédent.

TABLEAU 2.1 – Paramètres  $\sigma$  et  $\epsilon$  (pour le potentiel de Lennard-Jones du lanthane en solution).

atomes i et j en interaction	$\epsilon_{ij}$ , kJ/mol	$\sigma_{ij}$ , Å
La <sup>3+</sup> -O	21,4731	2,5677
La <sup>3+</sup> -Li <sup>+</sup>	22,1191	1,7712
La <sup>3+</sup> -Cl <sup>-</sup>	17,2197	3,0447

Comme pour le chlorure de lithium concentré, nous avons testé différentes tailles de boîtes et vérifié que les fonctions de distribution radiale étaient à peu près semblables dans les trois cas :

- 243 H<sub>2</sub>O, 32 Li<sup>+</sup>, 56 Cl<sup>-</sup> et 8 La<sup>3+</sup>
- 60 H<sub>2</sub>O, 8 Li<sup>+</sup>, 14 Cl<sup>-</sup> et 2 La<sup>3+</sup>

- 30 H<sub>2</sub>O, 5 Li<sup>+</sup>, 7 Cl<sup>-</sup> et 1 La<sup>3+</sup>

La dynamique en solution concentrée étant assez lente, nous avons ajouté une phase préalable de thermalisation à 800K pendant 100 ps, suivie de 100 ps de thermalisation à 300K et de la phase de collecte de 400 ps comme pour LiCl. En fait, de nombreux tests en fonction de la température, du temps de collecte et de thermalisation, de la charge de la boîte, ont été effectués et cette séquence a donné les résultats les plus en accord avec l'expérience [21, 22]. En particulier, nous avons finalement retenu une boîte chargée +1, plutôt qu'une boîte neutre, car nous retrouvions ainsi plus systématiquement la coordination expérimentale.

Dans le cas du lanthane dans l'eau, nous avons suivi la même démarche, en nous basant sur les calculs de dynamique Car-Parrinello de T. Ikeda et al. [39]. Nous avons alors retenu une boîte contenant 64 molécules d'eau, 3 chlorures et 1 ion La<sup>3+</sup>.

### 2.2.3 Calculs CPMD

Comme pour la solution de chlorure de lithium concentrée, nous avons effectué tous les calculs de dynamique moléculaire *ab initio* avec le code CPMD [32]. Nous avons introduit les configurations issues des calculs Moldy comme point de départ, en choisissant des boîtes cubiques avec des conditions aux bords périodiques. Les arêtes sont respectivement de 10,37 Å pour la boîte contenant le lanthane dans LiCl concentré, et de 12,48 Å pour la solution aqueuse. Pour les deux solutions, nous avons choisi une masse fictive à 500 u.a., et un pas d'intégration de 4,0 u.a. (0,096 fs). La même séquence de calcul que pour la solution de chlorure de lithium a été appliquée, soit 5 ps de thermalisation dans l'ensemble NVT suivies de 15 ps de collecte des trajectoires à énergie constante (ensemble NVE).

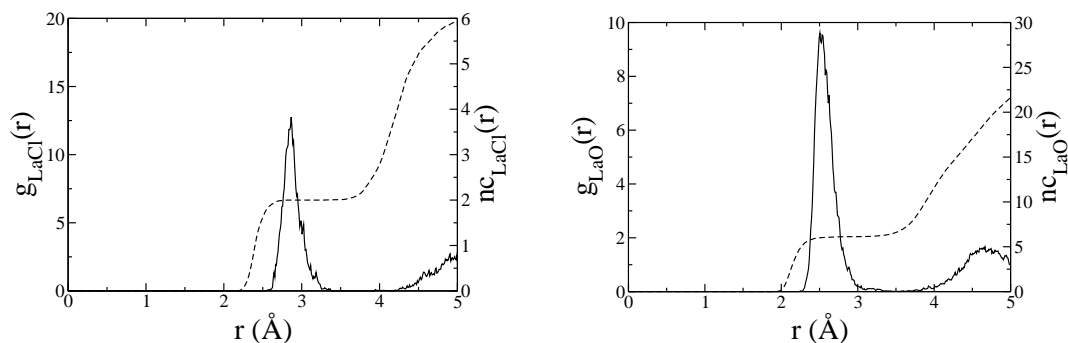
Au chapitre précédent, nous avons constaté que la configuration du système évoluait peu par rapport à la géométrie initiale à cause de la forte concentration en chlorure de lithium. Des études de dynamique ont par ailleurs montré qu'à 300 K, l'eau modélisée par dynamique *ab initio* avait un comportement proche de l'eau surfondue, c'est-à-dire avec une dynamique ralentie par rapport à l'eau volumique [40]. La fonctionnelle BP86 [31] peut également renforcer cet effet car les fonctionnelles GGA sont connues pour augmenter la structuration de l'eau liquide [40, 41, 42]. Enfin, en dessous de 320 K, les systèmes ont tendance à s'écarter de l'ergodicité [40]. Afin d'éviter ces différents problèmes, et d'assurer une dynamique suffisamment rapide à nos systèmes, nous

avons imposé une température de 350 K durant la phase d'équilibration. Dans le cas de l'eau pure, un changement de température de 50 K peut modifier la dynamique de manière significative, alors que pour une solution concentrée, les changements sont plus limités. Nous n'observons d'ailleurs aucune différence entre la dynamique de la solution de chlorure de lithium du chapitre précédent et celle utilisée dans ce chapitre.

### 2.3 Lanthane dans LiCl concentré : résultats et discussion

Les fonctions de distribution radiale pour les interactions La-Cl et La-O sont représentées figure 2.1. Le tableau 2.2 détaille les principaux pics. Conformément aux

FIGURE 2.1 – Fonction de distribution radiale  $g$  et nombre de coordination  $n_C$  correspondant (en pointillés) pour l'interaction  $\text{La}^{3+}\text{-Cl}^-$  (à gauche) et  $\text{La}^{3+}\text{-O}$  (à droite).



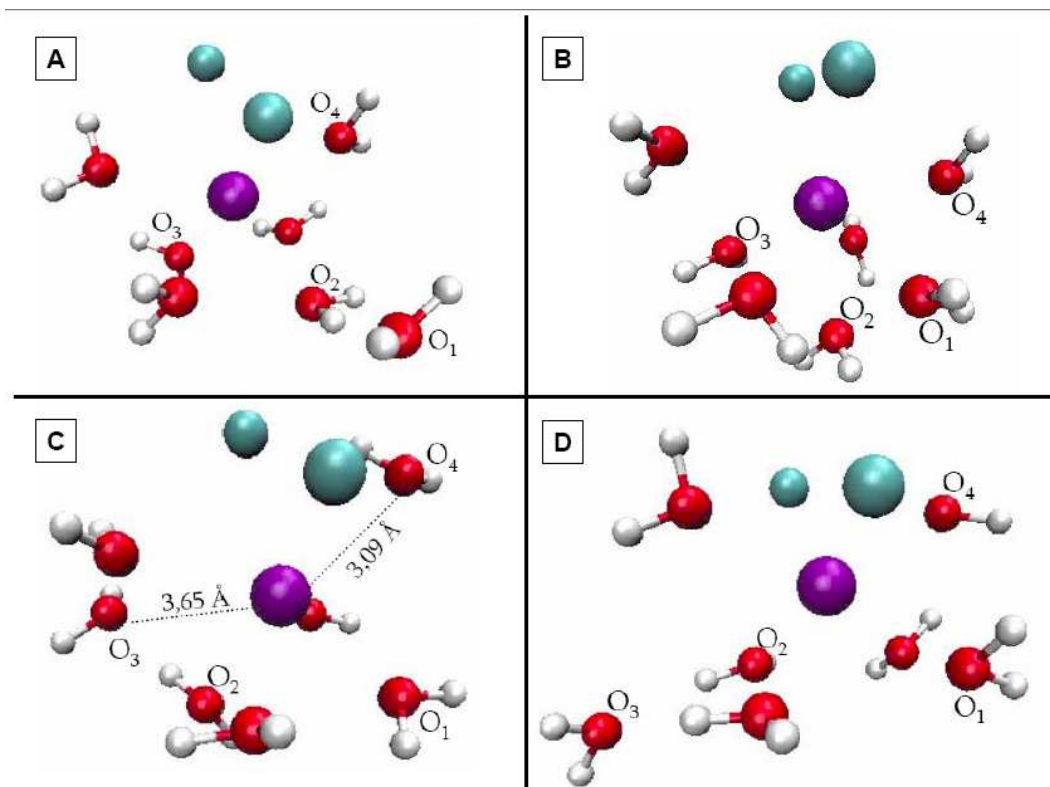
données expérimentales, nous retrouvons que la première sphère de coordination du lanthane est composée en moyenne de 2 chlorures à 2,88 Å et de 6 molécules d'eau à 2,55 Å. L'erreur sur les distances lanthane-ligand est tout à fait raisonnable, de 0,03 Å en moyenne. Dans les deux cas, le premier pic de la fonction de distribution radiale descend nettement jusqu'à 0, signe que la sphère de coordination interne du lanthane est bien séparée de la sphère externe. La position des chlorures liés au métal oscille entre  $(\text{Cl}-\widehat{\text{La}}-\text{Cl})=85^\circ$  et  $95^\circ$ , mais la distribution angulaire présente toutefois deux pics plus prononcés autour de  $90^\circ$ . Notre simulation réussit donc très bien à reproduire les données EXAFS, distances et nombre de coordination. Qui plus est, contrairement à ce que nous craignons, la sphère de coordination du lanthane n'est

TABLEAU 2.2 – Distances des premiers maxima de la fonction de distribution radiale ( $r_{max}$ ), et intégration correspondante (nc, nombre de coordination) pour le lanthane dans la solution de chlorure de lithium concentré.

	Calcul CPMD		Expérience			
	$r_{max}$ , Å	nc	$r_{max}$ , Å	nc	[LiCl]	Ref.
La-Cl, 1 <sup>er</sup> pic	2,88	2,0	$2,92 \pm 0,005$	$2,1 \pm 0,2$	14 mol/L	[22]
La-Cl, 2 <sup>e</sup> pic	4,9	-				
La-O, 1 <sup>er</sup> pic	2,55	6,2	$2,57 \pm 0,003$	$6,5 \pm 0,37$	14 mol/L	[22]
La-O, 2 <sup>e</sup> pic	4,7	-				

pas "figée" et évolue au cours de la simulation. Pour mieux s'en rendre compte, la figure 2.2 représente la sphère interne de coordination du lanthane à différents instants de la simulation. Dans la configuration de départ, le lanthane est entouré de 2 chlorures et de 6 molécules d'eau qui occupent les sommets d'un anti-prisme à base carrée légèrement distordu. Au cours de la thermalisation, la première sphère de coordination du lanthane se distord mais le nombre de coordination se maintient globalement à 8. L'atome d'oxygène  $O_1$  est en seconde sphère (figure 2.2, A). Il faut attendre 2,5 ps de production pour voir entrer en première sphère de coordination du lanthane une molécule d'eau supplémentaire. Sur l'image B (figure 2.2),  $O_1$  est entré en première sphère,  $O_2$  est passé en position quasi apicale, soit un nombre de coordination total de 9. Du fait de la gêne stérique supplémentaire, les deux chlorures se rapprochent alors l'un de l'autre pour former un angle ( $Cl-\widehat{La}-Cl$ ) voisin de  $70^\circ$ . Cette coordination de 9 se maintient environ 2,5 ps, jusqu'à 5 ps de production. Deux molécules d'eau (atomes  $O_3$  et  $O_4$ , figure C) tendent alors à s'écarter du lanthane à plus de 3,0 Å, même si une seule d'entre elle ( $O_3$ ) finit réellement par sortir de la sphère de coordination. Les ligands réajustent alors leurs positions pour retrouver finalement une coordination de 8 sous la forme d'un anti-prisme à base carrée. L'atome d'oxygène  $O_3$  est alors en seconde sphère d'hydratation (figure 2.2, D). La figure 2.3 correspond à la géométrie du complexe dans les dernières ps de la simulation. L'image de gauche permet de visualiser aisément le polyèdre de coordination. Les atomes d'hydrogène n'y sont pas représentés afin de faciliter l'identification de l'anti-prisme à base carrée. Les lanthanides sont connus pour former des complexes

FIGURE 2.2 – Evolution de la première sphère de coordination du lanthane au cours de la simulation. Visualisation VMD [43].



aqueux labiles, et il n'est donc pas étonnant de voir s'échanger des molécules d'eau en sphère interne sur un si petit laps de temps.

Du point de vue électronique, la forte charge du lanthane polarise significativement sa première sphère de solvation. Même si les distances O-H des molécules d'eau liées au lanthane évoluent peu par rapport au reste de la solution, les moments dipolaires varient fortement. Nous les avons représentés sur la figure 2.4 afin de mettre en relief les différences par rapport au bulk : le dipôle des chlorures en première sphère de coordination du lanthane vaut ainsi 1,39 D contre 0,52 D en solution. De même, le moment dipolaire des molécules d'eau augmente de 0,48 D lorsqu'elles sont liées au métal. Le lanthane lui-même est affecté avec un moment dipolaire de 0,15 D. Cette forte polarisation explique également la présence de chlorures en deuxième sphère d'hydratation du métal, comme l'indique le second pic de la fonction de distribu-

FIGURE 2.3 – Sphère de coordination du lanthane dans la solution de chlorure de lithium à 14 mol/L (lanthane en violet, chlorure en bleu, oxygène en rouge). Visualisation VMD [43].

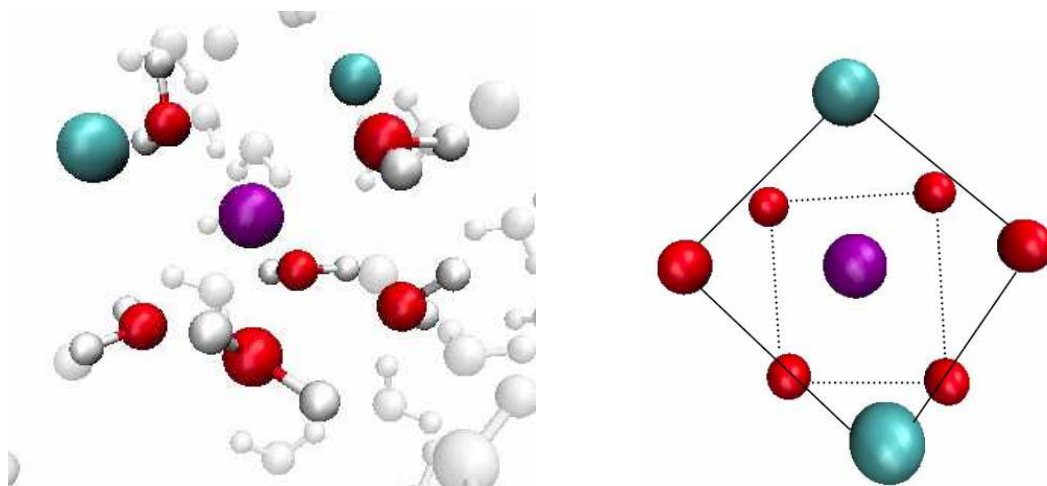
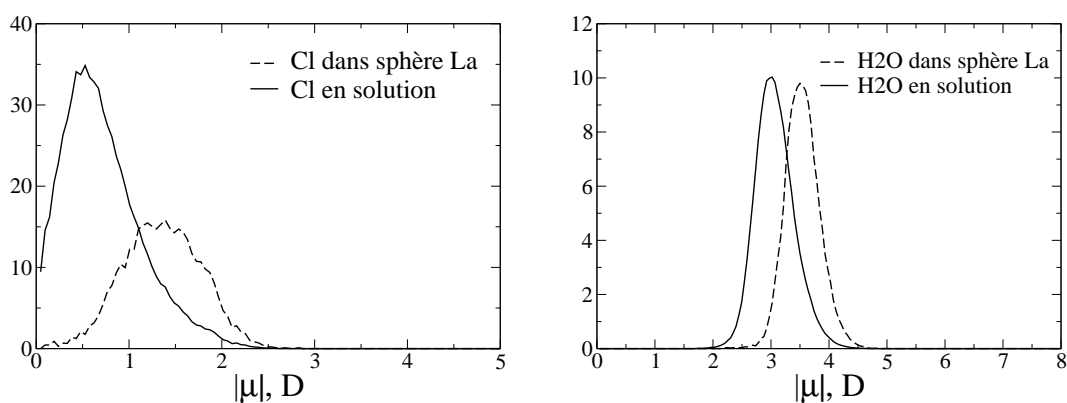


FIGURE 2.4 – Distribution des moments dipolaires des chlorures (à gauche) et des molécules d'eau (à droite) en première sphère de solvation du lanthane, et dans le reste de la solution.



tion radiale  $g_{LaCl}$  autour de 4,5 Å (figure 2.1). Notons toutefois que ces chlorures en deuxième sphère sont souvent en contact avec les cations lithium, et se retrouvent donc stabilisés électrostatiquement. Le reste de la solution est assez peu perturbé (valeurs de  $g(r)$  et intégration) par l'introduction du lanthane par rapport à la solution

de chlorure de lithium étudiée au chapitre précédent. Des contacts directs  $\text{Li}^+$ - $\text{Cl}^-$  et des molécules d'eau pontantes entre un lithium et un chlore sont toujours observés. Compte-tenu du faible nombre d'ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Cl}^-$  dans notre boîte, les légères variations ne nous semblent pas significatives.

## 2.4 Lanthane en solution aqueuse : résultats et discussion

La simulation du lanthane dans le chlorure de lithium concentré ayant donné de très bons résultats, nous avons voulu dans un second temps étudier la sphère de coordination du lanthane dans l'eau. Il s'agissait de voir si nous étions capables de reproduire une sphère de coordination de 9 molécules d'eau, comme cela est généralement constaté expérimentalement [22, 44, 45]. En dynamique moléculaire *ab initio*, les solutions diluées sont les plus difficiles à reproduire car elles requièrent d'utiliser des boîtes de grande taille. Dans notre cas, deux types de boîtes étaient envisageables :

- Une boîte contenant uniquement des molécules d'eau et un cation  $\text{La}^{3+}$ . Cette boîte présente l'avantage de s'affranchir des contre-ions, et donc d'atomes supplémentaires. En revanche, elle possède trois charges positives qui risquent d'avoir pour effet de trop structurer les molécules d'eau, et donc de figer la sphère de coordination du métal.
- Une boîte contenant, en plus des molécules d'eau et du lanthane, trois anions chlorure servant à écranter la charge du métal. Le système est alors neutre mais, afin de garder une taille de boîte raisonnable, nous devons nous limiter à un système contenant 64 molécules d'eau. Même s'il n'y a que trois chlorures en solution, leur concentration n'est alors pas négligeable ( $\approx 2,7$  mol/L).

La fonctionnelle BP86 [31] utilisée dans nos calculs est connue pour donner une structure de l'eau liquide trop rigide, la force des liaisons hydrogène étant renforcée par rapport à l'expérience [36]. Afin de ne pas trop accroître cet effet, nous avons préféré choisir un système à 64 molécules d'eau, contenant un ion  $\text{La}^{3+}$  et trois chlorures. Les résultats sont donnés au tableau 2.3. Même si les distances lanthane-oxygène sont assez bien reproduites, il est clair que notre simulation ne rend pas bien compte de la coordination du métal, qui est normalement de 9 molécules d'eau en solution aqueuse. Il est néanmoins rassurant de constater que le nombre total de coordination reste proche de 9 (8,5 au total), même si dans notre cas, une molécule d'eau est remplacée par un ion chlorure. L'étude de l'évolution de la première sphère de coor-

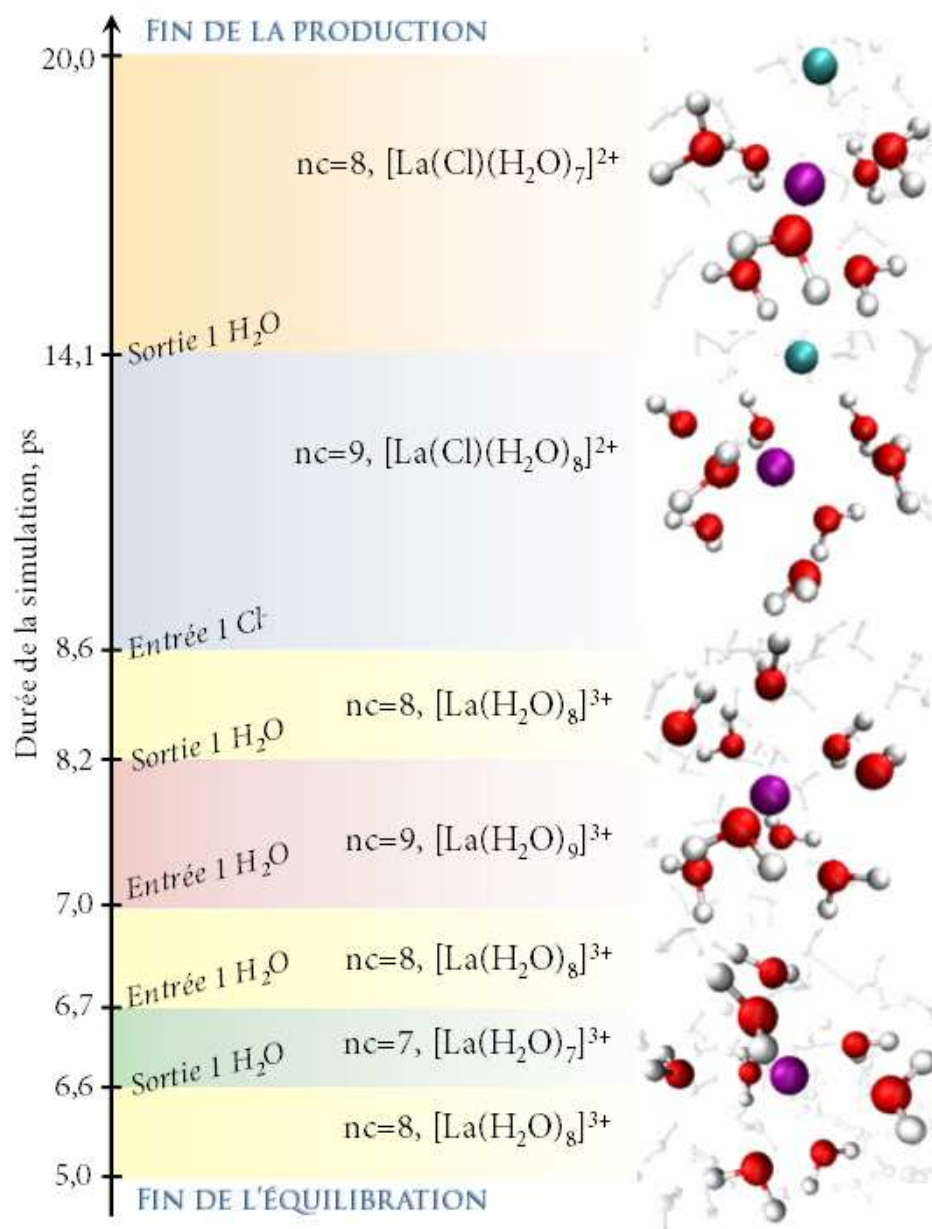


TABLEAU 2.3 – Distances des premiers maxima de la fonction de distribution radiale ( $r_{max}$ ), et intégration correspondante (nc, nombre de coordination) pour le lanthane en solution aqueuse.

	Calcul CPMD		Expérience		
	$r_{max}$ , Å	nc	$r_{max}$ , Å	nc	Ref.
La-Cl, 1 <sup>er</sup> pic	2,89	0,8	-	-	-
La-O, 1 <sup>er</sup> pic	2,57	7,7	2,54±0,003	9,2±0,37	[22]
La-O, 2 <sup>e</sup> pic	4,9	-	-	-	

dination du lanthane tout au long de la simulation révèle une très grande mobilité des molécules d'eau liées au métal. La géométrie initiale issue de la simulation de dynamique classique présente bien un nombre de coordination de 9 molécules d'eau. Ce nombre de coordination se maintient pendant les deux premières picosecondes, mais dès la fin de la thermalisation, nous ne retrouvons plus que 8 molécules d'eau en première sphère du lanthane. Durant la phase de production, plusieurs échanges de molécules d'eau sont visibles, que nous résumons sur la figure 2.5. Nous observons l'entrée d'un chlorure en première sphère de coordination du lanthane dès 8,6 ps de simulation, tandis que les deux autres chlorures présents dans notre boîte de solvant se maintiennent assez loin du métal, à une distance supérieure à 5 Å. Plusieurs études expérimentales ont montré que les chlorures restent normalement en deuxième sphère de coordination du lanthane, sauf pour les hautes concentrations ( $[Cl^-] > 4$  ou 5 mol/L) [24, 26, 27]. Dans nos calculs, le ratio métal/chlorure est de 1 :3 et équivaut à une concentration en chlorures de l'ordre de 2,7 mol/L. Aucun chlorure ne devrait donc être observé en première sphère. Nous avons initialement pensé qu'il pouvait s'agir d'un problème de la fonctionnelle BP86, mais nous avons rapidement exclu cette hypothèse car les fonctionnelles GGA donnent généralement une description très proche de l'eau liquide [36, 40]. Il n'est donc pas évident que cela puisse influencer la coordination du lanthane de manière significative. Des tests comparatifs entre les fonctionnelles BLYP et BP86 sont toutefois en cours car la fonctionnelle BLYP est connue pour bien décrire l'eau liquide par dynamique ab initio [36, 40, 41, 46]. Nous avons également pensé à un problème plus général de la fonctionnelle d'échange corrélation telle que définie dans l'approximation GGA. En effet, Ikeda et al. [17] ont

FIGURE 2.5 – Evolution du nombre de coordination  $nc$  du lanthane et de sa première sphère de coordination pendant la simulation (lanthane en violet, chlorure en bleu, oxygène en rouge et hydrogène en blanc).



mené des calculs de métadynamique dans des conditions proches des nôtres, mais en utilisant la fonctionnelle GGA HCTH [47] réputée pour bien décrire l'eau liquide

[40]. Ils observent également l'entrée d'un chlorure en première sphère de coordination du lanthane. Expérimentalement, l'entrée des chlorures en première sphère de coordination est fortement dépendante de la nature du solvant [25, 29]. L'absence de contre-ions (type  $H^+$  ou  $Li^+$ ) dans nos calculs pourrait favoriser le rapprochement lanthane/chlorure. Enfin, P. Vitorge [48] a suggéré que cette anomalie pourrait être liée à une mauvaise description du potentiel chimique de l'eau en DFT. Dans la réaction de complexation  $La(H_2O)_9^{3+} + Cl^- \longrightarrow La(Cl)(H_2O)_8^{2+} + H_2O$ , la constante d'équilibre fait intervenir l'activité de l'eau dans l'eau. Une valeur erronée pourrait avoir pour effet de déplacer l'équilibre de complexation vers la droite. Des calculs sont en cours pour vérifier cette hypothèse.

# Bibliographie

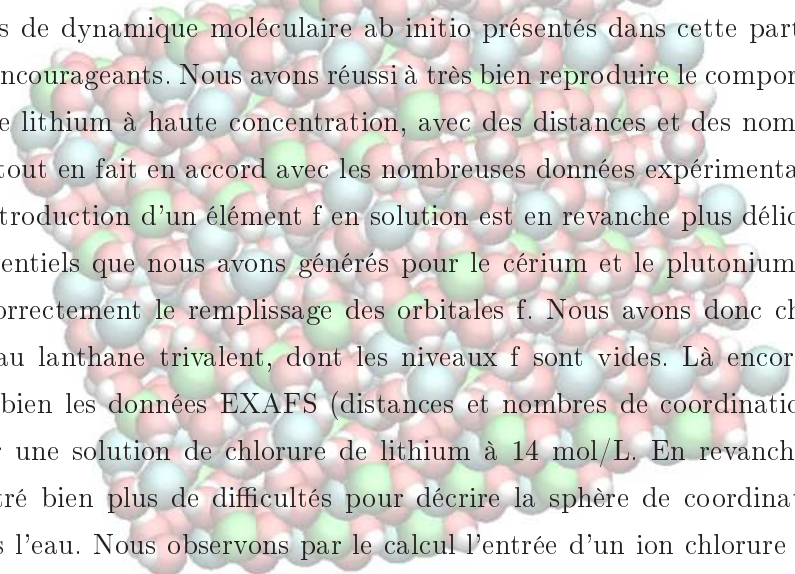
*Partie V - Chapitre 2*

- [1] C. Clavaguéra-Sarrio, V. Brenner, S. Hoyau, C.J. Marsden, P. Millié, J-P. Dognon, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3051 - C. Clavaguéra, R. Pollet, J.M. Soudan, V. Brenner, J.P. Dognon, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7614.
- [2] A. Chaumont, G. Wipff, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 3481.
- [3] A. Chaumont, G. Wipff, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3311.
- [4] V.A. Cocalia, K.E. Gutowski, R.D. Rogers, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 755.
- [5] Th. Kowall, F. Foglia, L. Helm, A.E. Merbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3790.
- [6] S. Chaussedent, A. Monteil, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6532.
- [7] F.M. Floris, A. Tani, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4750.
- [8] A. Ruas et al., *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11770.
- [9] C. Den Auwer, D. Guillaumont, P. Guilbaud, S.D. Conradson, J.J. Rehr, A. Ankudinov, E. Simoni, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 929.
- [10] D. Guillaumont, P. Guilbaud, C. Sorel, S. Chalmet, M. Defranceschi, *Nucl. Sc. Eng.* **2006**, *153*, 207.
- [11] A-L. Derepas, J-M. Soudan, V. Brenner, J-P. Dognon, P. Millié, *J. Comput. Chem* **2002**, *23*, 1013.
- [12] P. Guilbaud, G. Wipff, *New J. Chem.* **1996**, *20*, 169.
- [13] A. Chaumont, E. Engler, G. Wipff, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5348 - A. Chaumont, G. Wipff, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5891.
- [14] C.J. Pickard, B. Winkler, R.G. Chen, M.C. Payne, M.H. Lee, J.S. Lin, J.A. White, V. Milman, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *85*, 5122.
- [15] R. Pollet, C. Clavaguéra, J-P. Dognon, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 164103.

- [16] M. Bühl, H. Kabrede, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3834 - M. Bühl, H. Kabrede, R. DIss, G. Wipff, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6357.
- [17] T. Ikeda, M. Hirata, T. Kimura, *J. Chem. Phys* **2005**, *122*, 024510 - T. Ikeda, M. Hirata, T. Kimura, *J. Chem. Phys* **2005**, *122*, 244507.
- [18] O.V. Yazyev, L. Helm, *J. Chem. Phys* **2006**, *125*, 054503.
- [19] C. Raynaud, J-P. Daudey, F. Jolibois, L. Maron, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 101.
- [20] M. Shiloh, Y. Marcus *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 2725.
- [21] P.G. Allen, J.J. Bucher, D.K. Shuh, N.M. Edelstein, T. Reich *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4676.
- [22] P.G. Allen, J.J. Bucher, D.K. Shuh, N.M. Edelstein, I. Craig *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 595.
- [23] L.S. Smith, D.L. Wertz, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2365.
- [24] G.R. Choppin, *J. Alloys Comp.* **1997**, *249*, 9 et références cités dans l'article.
- [25] M.L. Steele, D.L. Wertz, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1225.
- [26] M. Alves Marques, M.I. Cabaco, M.I. de Barros Marques, A.M. Gaspar, C.M. de Morais, *J. Phys. : Condens. Matter* **2001**, *13*, 4367.
- [27] T. Yaita, D. Ito, S. Tachimori, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3886.
- [28] G. Johansson, H. Yokohama, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2460.
- [29] M.L. Steele, D.L. Wertz, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4424.
- [30] E. Giffaut, *Influence des ions chlorure sur la chimie des actinides - Effets de la radiolyse et de la température*, thèse de doctorat de l'université Paris XI, 1994 et références citées dans l'étude bibliographique.
- [31] A.D. Becke *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098 - J.P. Perdew *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [32] J. Hutter, A. Alavi, T. Deutsch, M. Bernasconi, S. Goedecker, D. Marx, M. Tuckerman, M. Parrinello, *CPMD*, version 3.11, Copyright IBM Corp., 1990-2001, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997-2001.
- [33] Gaussian 03, Revision C.02, M.J. Frisch et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [34] E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros *Chem. Phys.* **1993**, *2*, 42 - P.M. Boerrigter, G. te Velde, E.J. Baerends *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, *33*, 87 - G. te Velde, E.J. Baerends *Comput. Phys.* **1992**, *99*, 84.
- [35] V. Vetere, C. Adamo, P. Maldivi, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 850 - V. Vetere, B.O. Roos, P. Maldivi, C. Adamo, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *396*, 452.
- [36] M. Sprik, J. Hütter, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 1142.
- [37] Maple version , Waterloo Maple Inc. : [www.maplesoft.com](http://www.maplesoft.com)

- 
- [38] *Moldy : a portable molecular dynamics simulation program for serial and parallel computers*, Computer Physics Communications **2000**, *126*, 309.
- [39] T. Ikeda, M. Hirata, T. Kimura, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 024510.
- [40] J. VandeVondele, F. Mohamed, M. Krack, J. Hütter, M. Sprik, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 014515.
- [41] J.C. Grossman, E. Schwegler, E.W. Draeger, F. Gygi, G. Galli, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 300.
- [42] E. Schwegler, J.C. Grossman, F. Gygi, G. Galli, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 5400.
- [43] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *J. Mol. Graphics* **1996**, *14*, 33.
- [44] A. Habenschuss, F.H. Spedding, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 3758.
- [45] F. David, V. Vokhmin, G. Ionova, *J. Mol. Liquids* **2001**, *90*, 45.
- [46] P.L. Silvestrelli, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, *82*, 3308.
- [47] F.A. Hamprecht, A.J. Cohen, D.J. Tozer, N.C. Handy, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 6264.
- [48] P. Vitorge, communication personnelle.

## Conclusion de la partie 5



Les calculs de dynamique moléculaire *ab initio* présentés dans cette partie sont globalement encourageants. Nous avons réussi à très bien reproduire le comportement du chlorure de lithium à haute concentration, avec des distances et des nombres de coordination tout en fait en accord avec les nombreuses données expérimentales disponibles. L'introduction d'un élément f en solution est en revanche plus délicate car les pseudopotentiels que nous avons générés pour le cérium et le plutonium ne décrivent pas correctement le remplissage des orbitales f. Nous avons donc choisi de nous limiter au lanthane trivalent, dont les niveaux f sont vides. Là encore, nous reproduisons bien les données EXAFS (distances et nombres de coordination) disponibles pour une solution de chlorure de lithium à 14 mol/L. En revanche, nous avons rencontré bien plus de difficultés pour décrire la sphère de coordination du lanthane dans l'eau. Nous observons par le calcul l'entrée d'un ion chlorure en première sphère de coordination du lanthane, tandis que seules des molécules d'eau sont détectées expérimentalement. Des calculs sont actuellement en cours pour vérifier diverses hypothèses : effet de la fonctionnelle, mauvaise description de l'activité de l'eau.

Nos résultats montrent malgré tout que la dynamique moléculaire *ab initio* est une méthode très intéressante pour introduire de la manière la plus réaliste possible les effets de solvant pour nos complexes. Plusieurs laboratoires travaillent actuellement à la mise au point de pseudopotentiels pour les terres rares. Il faut donc espérer que notre problème de remplissage orbitalaire sera prochainement résolu, et que nous pourrons alors traiter le cas du plutonium. Nous avons d'ailleurs pris contact Dr. François Jollet du CEA de Bruyères-Le-Châtel qui a mis au point un pseudopoten-

tiel pour le plutonium, mais nous n'avons malheureusement pas eu le temps de le tester sur nos systèmes. Là réside en effet une des limitations majeures des calculs de dynamique ab initio : les temps de calculs nécessaires sont très longs, et requièrent d'utiliser plusieurs processeurs en parallèle. A titre d'exemple, nos calculs sur le lanthane ont été réalisés en parallèle sur 32 processeurs, pour un temps total de calcul de l'ordre de 60000 heures. Ces calculs ne sont donc pas envisageables pour beaucoup de laboratoires de chimie théorique sans l'aide de ressources extérieures, comme celle du Centre de Calcul Recherche et Technologie (CCRT) dans notre cas. Les nouvelles générations d'ordinateurs à plusieurs coeurs permettent néanmoins de réduire de plus en plus le temps de calcul, et on peut donc penser que ce problème sera vite résolu. Deux publications sont actuellement en cours de rédaction. Elles porteront sur le comportement du chlorure de lithium concentré pour la première, et sur la sphère de coordination du lanthane dans cette même solution pour la seconde.



# Conclusion générale et perspectives d'études



Dans cette thèse, nous avons essayé de caractériser au mieux des complexes d'éléments f trivalents, dans le cadre de la séparation sélective lanthanide(III)/actinides mineurs (III) mise en jeu pour le retraitement des déchets nucléaires. Les différences chimiques entre ces métaux étant très fines, nous avons choisi d'utiliser des méthodes théoriques jusque-là assez peu utilisées pour les complexes de terres rares trivalents. Nous avons pour cela exploré trois axes d'étude principaux :

- dans un premier temps (partie 3), nous nous sommes véritablement focalisés sur la différenciation actinide mineur/lanthanide. Notre but était de comprendre, tout au moins partiellement, l'origine de la sélectivité du ligand BTP pour l'américium et le curium. Nous avons appliqué avec succès les analyses topologiques ELF et AIM, qui nous ont permis de mettre en évidence des effets de donation légèrement plus importants pour les actinides mineurs. Malgré tout, les bonnes performances de la BTP ne sauraient se limiter à cette explication, en particulier parce qu'elles sont le résultat d'un compromis entre affinité pour ions de terre rare trivalents, et sélectivité pour les actinides. Afin de comprendre un peu mieux les différents facteurs influençant ces deux paramètres, nous avons également étudié l'effet des contre-ions et de molécules d'eau en première sphère de coordination du métal. Nous avons montré que les contre-ions ont tendance à masquer toute différence de covalence entre actinides et lanthanides, soulignant ainsi l'importance de la stœchiométrie 1 :3 du ligand BTP qui exclue tout contre-ion de la première sphère de coordination. Enfin, nous nous sommes penchés sur des aspects plus énergétiques : reproduction de la stabilité relative de complexes d'uranium et de cérium, et comparaison des ligands Terpy et MeBTP. Des calculs thermodynamiques sont actuellement en cours en collaboration avec Dr. Dominique Guillaumont du CEA de Marcoule pour affiner un peu plus cette analyse.

Plusieurs propriétés de la BTP n'ont pas été abordées dans cette thèse. Même si nous avons évoqué l'importance des groupes alkyl sur la stabilisation électrostatique des complexes, et donc sur l'affinité de la BTP pour les terres rares, ils ont de multiples rôles qu'il serait intéressant d'identifier clairement. Nous nous sommes également limités à des aspects thermodynamiques dans nos études, alors que l'on sait que les facteurs cinétiques sont d'une importance cruciale dans les procédés d'extraction liquide-liquide. Reste que la taille de nos systèmes rend certaines études très complexes, et que des phénomènes comme l'influence de la radiolyse sur la stabilité des complexes, ne peuvent pas être décrits en chimie quantique.

- Le deuxième axe d'étude de cette thèse (partie 4) a porté sur la caractérisation de la covalence dans la liaison métal-ligand, mais cette fois-ci d'un point de vue spectroscopique. Après quelques considérations méthodologiques, nous avons appliqué deux méthodes, la TDDFT et la LFDFT, à des complexes de terres rares trivalents : complexe 1 :3 du cérium(III) avec le ligand pyrazine-2-carboxylate (pyca), systèmes  $X_3Mpy$  et  $X_3Mpz$ , modèles des complexes de la TPA et de la TPZA. La TDDFT présente l'avantage considérable de pouvoir traiter sans aucune hypothèse préalable tous les types de transitions électroniques, avec généralement une bonne précision. Dans le cas des complexes testés, nous avons toutefois mis en évidence deux problèmes principaux. D'une part, le temps de calcul devient vite colossal pour des systèmes extractants réels (TPA, TPZA), mais nous pouvons espérer que les progrès informatiques permettront à plus ou moins long terme de pallier ce problème. Plus gênante est la mauvaise description des niveaux énergétiques des orbitales f par les fonctionnelles hybrides. Il est vraiment important pour la suite de tester d'autres fonctionnelles corrigées asymptotiquement, comme HCTH ou LB94. Il serait alors utile de trouver des petits systèmes permettant de comparer les excitations obtenues par TDDFT à celles issues de calculs post-Hartree-Fock. Contrairement à la TDDFT, la LFDFT nous a permis d'atteindre notre objectif, c'est-à-dire de mettre en évidence l'effet néphélauxétique dans des complexes aqueux et dichlorés. Malheureusement, cette méthode, très performante, reste limitée aux transitions f-f pour les complexes de terres rares, et il ne semble pas possible de contourner cette limitation.

- Pour essayer de résoudre la problématique expérimentale des calculs de LFDFT, mais également en perspective de futurs calculs prenant en compte les effets de solvant, nous avons dans la dernière partie (partie 5) effectué des calculs de dynamique moléculaire ab initio. Nous avons dans un premier chapitre vérifié sur une solution de chlorure de lithium concentrée que nous décrivions correctement les propriétés du solvant, puis nous y avons introduit dans le second chapitre le lanthane(III). Nos simulations reproduisent très bien les distances et nombres de coordination obtenus expérimentalement. En revanche, des problèmes apparaissent pour décrire le comportement du lanthane dans l'eau (sphère de coordination en désaccord avec l'expérience), sans que nous identifions précisément l'origine du problème. Il pourrait s'agir d'un problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation, ou d'une mauvaise description de l'activité de l'eau en DFT. R. Spezia (Laboratoire

d'Analyse et de Modélisation pour la Biologie et l'Environnement - Université d'Evry-Val-d'Essonne) et P. Vitorge (CEA-Saclay) effectuent donc actuellement des tests.

Globalement, mise à part cette dernière partie, nous avons essentiellement décrit dans cette thèse des systèmes moléculaires de manière statique, et souvent dans le vide. Or, il est bien connu que les lanthanides et les actinides ont une sphère de coordination très labile. Qui plus est, dans le cadre du procédé SANEX, une modification du solvant, ou seulement même de la concentration en acide nitrique entraîne souvent de larges fluctuations sur les performances de l'extraction. La prise en compte des effets de solvant mais aussi de la dynamique de la sphère de coordination de nos complexes par les approches QM/MM et de dynamique *ab initio* sont donc des thèmes à exploiter pour la suite. Du point de vue spectroscopique, les expérimentateurs utilisent souvent des spectres d'absorption ou de luminescence pour déterminer les constantes de formation des complexes de lanthanides et d'actinides trivalents avec les extractants azotés. Depuis peu, des données spectroscopiques sont donc disponibles, qu'il faudrait essayer de reproduire à plus long terme, dès lors que nos problèmes méthodologiques seront résolus.

Plus généralement, alors que le manque de données expérimentales sur les actinides lourds a souvent été un frein aux études théoriques, de plus en plus d'expériences sont à présent menées sur ces métaux grâce à la construction de laboratoires adaptés, ouvrant la voie à de nombreuses perspectives pour la chimie théorique sur les éléments f.



# Annexes





# Annexe A

## Aspects pratiques de la LFDFT

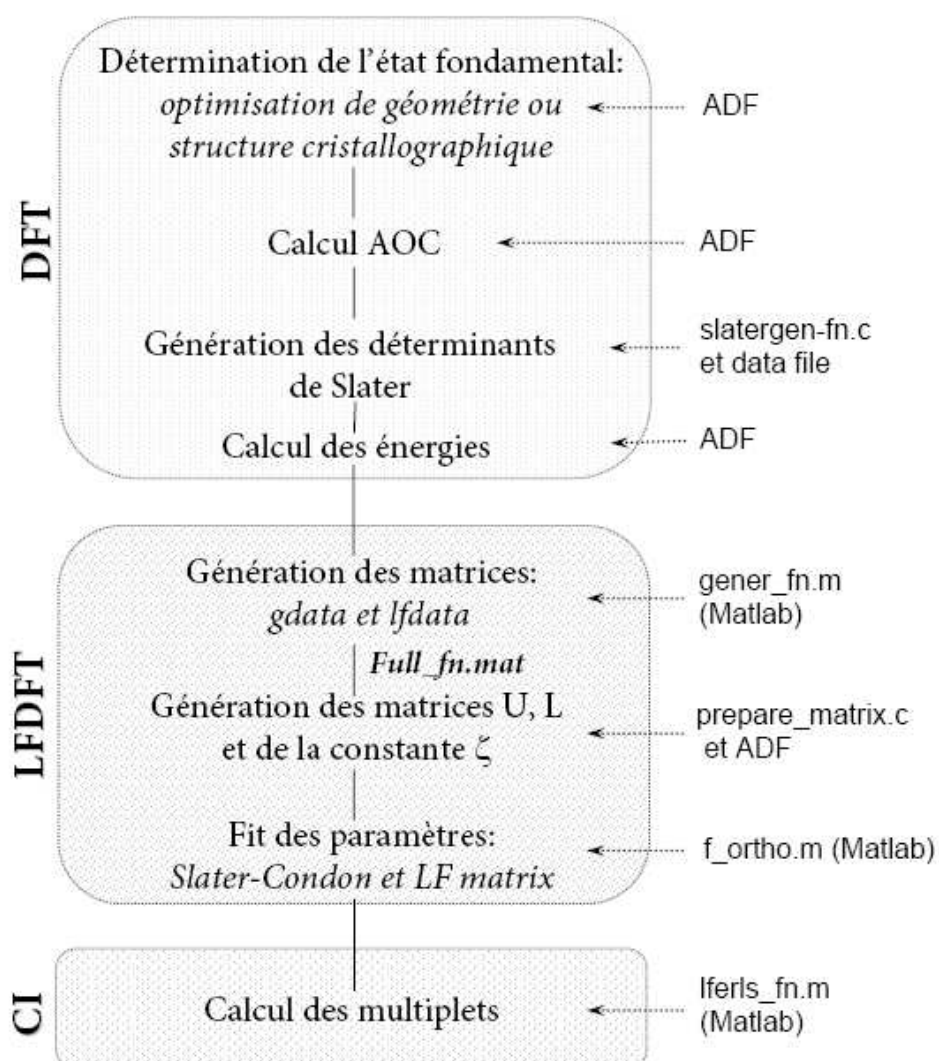
Les programmes utilisés pour les calculs LFDFT ont été implémentés au fur et à mesure des besoins. Ils utilisent soit directement le langage C, le logiciel Matlab [1] ou le code de calculs ADF (Amsterdam Density Functional, ref.[2]). A ce jour, aucune routine générale regroupant tous ces programmes n'a été créée. Ceci est très instructif pour la compréhension générale de la théorie LFDFT, mais peut s'avérer assez déroutant pour un utilisateur novice. Nous avons voulu dans cette annexe expliquer le cheminement pratique des différents programmes afin d'en faciliter l'utilisation. Le lecteur est invité à lire le paragraphe théorique sur le modèle LFDFT (partie 4, chapitre 4) avant de se référer à cette annexe. Nous prendrons pour exemple d'application le complexe aqueux du praséodyme III (configuration  $f^2$ ) de formule  $[Pr(H_2O)_9]^{3+}$  en suivant linéairement les trois étapes de calcul : DFT, LFDFT et CI (multiplets). Un schéma récapitulatif est donné figure A.1. Seul le cas des transitions f-f est ici abordé. La thèse de Cédric Rauzy [3] donne de nombreuses indications sur l'utilisation des programmes dans le cas des transitions d-d. Dans ce cas, une routine est également disponible.

### A.1 Calculs DFT

#### A.1.1 Détermination de l'état fondamental

La première étape du calcul consiste à déterminer la géométrie de l'état fondamental ainsi que son remplissage orbitalaire. En pratique, deux cas se présentent : si l'on dispose d'une structure expérimentale (rayons X, diffraction de neutrons), cette

FIGURE A.1 – Organigramme des différents programmes utilisés dans la procédure de calcul LFDFT.



étape se résume à effectuer un point d'énergie pour connaître les représentations irréductibles des orbitales à dominante f. Dans le cas inverse, une optimisation de géométrie est nécessaire (cas des systèmes étudiés ici).

### A.1.2 Calcul AOC : 'Average Of Configuration'

Le calcul AOC consiste à remplir de manière homogène les orbitales KS à caractère dominant f, soit  $\frac{n}{7}$  électrons sur chaque niveau pour un métal de configuration  $f^n$  ( $f^2$  pour  $\text{Pr}^{3+}$ ). Il s'agit d'un calcul 'restricted'. Dans notre cas, trois représentations irréductibles interviennent pour décrire les orbitales f, conformant à la symétrie  $C_{3v}$  du système :  $A_1$ ,  $A_2$  and E. La représentation E est doublement dégénérée et il est donc nécessaire de lui attribuer le double d'électrons. Voici par exemple le bloc *OCCUPATIONS*<sup>1</sup> dans le fichier d'entrée ADF pour le calcul AOC du complexe  $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  :

```
OCCUPATIONS
A1 22 0.285714 0.285714
A2 6 0.285714
E1 52 0.571429 0.571429
END
```

Les trois représentations irréductibles se retrouvent en première colonne. Le nombre d'électrons occupant chaque type de représentation irréductible est ensuite indiqué, par ordre croissant d'énergie. Par exemple, pour la représentation  $A_1$ , les 11 premières orbitales contiennent chacune 2 électrons (calcul à couches fermées), soit 22 électrons au total. Nous affectons ensuite  $\frac{2}{7}$  d'électron (soit 0.285714 électron) à chacune d'elle. Notez qu'il est obligatoire d'arrondir la valeur de  $\frac{n}{7}$  de sorte à obtenir au total exactement n électrons. Cet arrondi est fait à une puissance de 10 suffisamment faible pour qu'ADF conserve malgré tout l'homogénéité du remplissage. La fonction d'onde de ce calcul (tape21) doit être conservée pour la suite.

### A.1.3 Génération des déterminants de Slater

Tous les déterminants de Slater envisageables ( $C_{14}^n$  pour la configuration  $f^n$ , soit 91 pour  $\text{Pr}^{3+}$ ) sont alors générés à l'aide du programme *slatergen-fn.c*. Le groupe

<sup>1</sup>Le lecteur est renvoyé à la documentation ADF pour l'utilisation de ce mot-clef : [www.scm.com](http://www.scm.com).

de symétrie doit être précisé en variable globale ( $C_{3v}$  dans notre cas). Une série de trois tableaux définis pour chaque symétrie associe chaque orbitale  $f$  à sa représentation irréductible. Des boucles imbriquées génèrent alors les déterminants de Slater directement au format ADF. Il ne reste donc plus qu'à les insérer dans le fichier d'entrée ADF du calcul des énergies (paragraphe suivant). Lors de l'exécution du programme *slatergen-fn.c*, l'utilisateur doit passer en argument le nom d'un fichier texte contenant des données sur les orbitales  $f$  dont un exemple est donné sur la figure A.2. Il doit également spécifier le nom du fichier texte dans lequel il souhaite que les déterminants de Slater soient imprimés.

FIGURE A.2 – Exemple de fichier texte à passer en argument lors de l'exécution du programme *slatergen-fn.c*.

```
#Pr-9H2O, symetrie C3v, VWN+BP
11 0
3 0
13 0
13 0
F:y
F:z
F:xyz
F:z3
F:z2x
F:z2y
F:x
```

} Nombres d'orbitales appartenant aux représentations irréductibles  
du groupe  $C_{3v}$ , inférieures en énergie aux orbitales à caractère  
dominant  $f$ :  
11 pour A1, 3 pour A2, 13 pour E1:1 et 13 pour E1:2

} Liste des orbitales  $f$  par ordre croissant d'énergie  
(selon fichier de sortie du calcul AOC)

#### A.1.4 Calcul des énergies

Les énergies de chaque déterminant sont calculées avec ADF. La figure A.3 donne un exemple du fichier d'entrée correspondant. Les déterminants de Slater générés à l'étape précédente doivent être copiés dans le bloc *SLATERDETERMINANTS*<sup>1</sup>. Par mesure de concision, un seul déterminant est précisé sur notre exemple mais il devrait y en avoir 91 pour notre système  $f^2$ . La fonction d'onde (tape 21) du calcul AOC  $y$  est introduite comme fragment de sorte à geler les orbitales KS. Aucun cycle SCF n'est effectué durant le calcul. Le programme se contente de modifier l'occupation des

FIGURE A.3 – Exemple de fichier d'entrée ADF pour le calcul des énergies des déterminants de Slater (complexe  $[Pr(H_2O)_9]^{3+}$ ).

```

TITLE Pr-9H2O Slater determinants
allow smallblocks
SCF
Iterations 200
mixing 0.08
END

charge +3
unrestricted

FRAGMENTS
aoc Pr-9H2O-AOC.t21 ←
END

relativistic ZORA

COREPOTENTIALS ../frag/core_dir <+
U 1
Ce 2
Pr 3
Cl 4
O 5
H 6
END

XC
lda vwn
gga Becke Perdew
END

SYMMETRY nosym

ATOMS
Pr 0.000000 0.000000 0.099687 f=aoc ←
O 2.609954 0.000000 0.098182 f=aoc ←
O -1.304977 2.260287 0.098182 f=aoc ←
END

SLATERDETERMINANTS
Det1
:: 1 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 ←
A1 11 00 0 // 11 00 0
A2 3 1 0 // 3 1 0 ←
E1:1 13 00 0 // 13 00 0
E1:2 13 00 0 // 13 00 0
SUBEND
Det2
...
END

endinput

```

TAPÉ21 du calcul AOC utilisé comme  
fragment (déterminants gelés)

*Remplissage des 14 spin-orbitales f selon les valeurs de ml croissantes. Ici, deux électrons ( $\alpha$  et  $\beta$ ) sont sur l'orbitales f avec  $ml=-3$ , soit  $(f_y)^2$*

*Remplissage correspondant des représentations irréductibles : on voit que l'orbitale  $f_y$  appartient à la représentation A2.*

spin-orbitales f grâce à l'utilisation du mot-clef *SLATERDETERMINANTS*<sup>2</sup>. Les occupations de chaque déterminant ne respectent plus la symétrie du système et il faut donc rajouter l'option *NOSYM*<sup>2</sup>. Par ailleurs, bien que le système soit à couches ouvertes, la polarisation de spin varie d'un déterminant à l'autre et aucune valeur ne doit être inscrite pour le mot-clef *CHARGE*<sup>2</sup>. Les énergies obtenues dans le logfile (ou le fichier de sortie) du calcul ADF doivent être sauvegardées dans un fichier texte pour former le vecteur  $\vec{E}$  utilisé dans la deuxième étape pour la procédure de fit des paramètres. L'utilisateur pourra appliquer la commande `grep 'Bond Energy GGA + X' logfile |grep 'eV' |awk 'print $6' > Pr9H2O_nrj.txt` pour extraire les énergies du logfile ADF.

## A.2 Evaluation des paramètres

L'objectif de cette deuxième étape, comme rappelé figure A.1, est de déterminer les paramètres  $F_k$ ,  $\zeta$  et  $h_{ii}$  afin d'obtenir l'Hamiltonien total du système. Nous rappelons au lecteur que les paramètres ligand field et Slater-Condon sont obtenus par fit sur les énergies DFT issues de l'étape 1 (Pr9H2O\_nrj.txt) tandis que la constante de couplage spin-orbite est calculée directement par un point d'énergie sur l'ion libre. Le calcul de  $\zeta$  a été détaillé dans la partie théorique sur la LFDFT et nous n'y reviendrons pas ici. Nous allons en revanche expliquer comment les paramètres  $F_k$  et  $h_{ii}$  sont calculés. Dans la pratique, c'est le programme Matlab *f\_ortho.m* (figure A.1) qui assure le fit par moindres carrés à partir des énergies DFT. Il requiert toutefois au préalable de générer des matrices (*gdata*, *ldata*, *U*, *L*) qui sont appelées lors de son exécution.

### A.2.1 Génération des matrices *gdata* et *ldata*

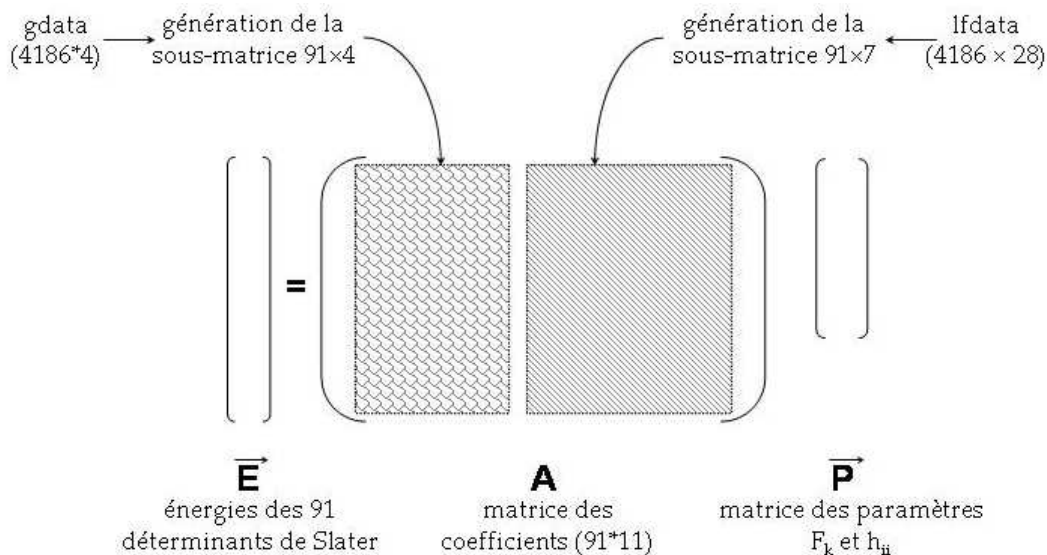
Pour calculer les paramètres  $F_k$  et  $h_{ii}$ , nous devons connaître le vecteur  $\vec{E}$  des énergies DFT (connu depuis la première étape) et la matrice des coefficients  $\mathbf{A}$ . Comme illustré sur la figure A.4, cette matrice est elle-même issue du calcul des matrices *gdata* de l'interaction coulombienne et *ldata* du champ des ligands.

#### Matrice *gdata*

---

<sup>2</sup>voir la documentation ADF pour l'utilisation de ce mot-clef : [www.scm.com](http://www.scm.com).

FIGURE A.4 – Construction de la matrice  $A$  pour le calcul des paramètres  $F_k$  et  $h_{ii}$ . La figure illustre ici le cas d'un composé  $f^2$ .



La matrice  $gdata$  contient les coefficients  $c_i$  décrivant l'interaction coulombienne entre les électrons  $f$  du système selon l'équation :

$$\langle SD_k | \frac{1}{r_{12}} | SD_{k'} \rangle = c_1^{kk'} F_0 + c_2^{kk'} F_2 + c_3^{kk'} F_4 + c_4^{kk'} F_6 \quad (\text{A.1})$$

Chaque ligne de  $gdata$  correspond à un couple de valeur  $(k;k')$  tandis que les colonnes regroupent les valeurs des coefficients  $c_1$  à  $c_4$ .  $gdata$  admet ainsi 4 colonnes et autant de lignes que de couples  $(k;k')$  possibles, soit  $\frac{C_{14}^n * (C_{14}^n + 1)}{2}$  (4186 lignes pour un composé  $f^2$ ). Elle est néanmoins symétrique ce qui réduit le nombre d'éléments matriciels à déterminer. Chaque intégrale est calculée à l'aide des règles de Slater.

### Matrice $ldata$

La matrice  $ldata$  du champ des ligands est construite de la même manière que  $gdata$ , à partir de l'équation :

$$\langle SD_k | V_{LF} | SD_{k'} \rangle = t_1^{kk'} h_{-3;-3} + t_2^{kk'} h_{-2;-3} + \dots + t_{28}^{kk'} h_{3;3} \quad (\text{A.2})$$

Cette équation fait apparaître 28 paramètres "ligand-field"  $h_{ij} = \langle f_i | V_{LF} | f_j \rangle$  où les fonctions  $f_i$  sont les orbitales moléculaires du système à caractère dominant  $f$ . Les

indices  $i$  et  $j$  font référence à la valeur du nombre quantique  $ml$ . La matrice `ldata` admet ainsi 28 colonnes et autant de lignes que de couples  $(k, k')$  différents, soit  $\frac{C_{14}^n * (C_{14}^n + 1)}{2}$  (4186 lignes pour un composé  $f^2$ ). Ses éléments matriciels sont là encore calculés à l'aide des règles de Slater.

Tous les éléments matriciels de `gdata` et `ldata` ne sont pas nécessaires à la construction de la matrice  $A$ , et seuls les éléments correspondants à  $k=k'$  (situés aux lignes  $\frac{i(i+1)}{2}$ ,  $i=1..C_1^n 4$ ) sont conservés, formant ainsi les sous-matrices indiquées sur la figure A.4. Le calcul des matrices `gdata` et `ldata`, et leur stockage dans le fichier Matlab `full_fn.mat`, peuvent être effectués avec le programme `gener_fn.m`. Dans la pratique toutefois, le fichier `full_fn.mat` est directement fourni à l'utilisateur si bien que ce calcul n'est pas nécessaire et l'on peut directement passer à la sous-étape suivante.

### A.2.2 Génération des matrices U et L

Deuxième étape préalable à l'exécution du programme `f_ortho.m`, le calcul des matrices  $U$  et  $L$  est effectué à l'aide d'un programme en C : `prepare_matrix.c`. Les matrices  $U$  et  $L$  rassemblent les coefficients des orbitales atomiques  $f$  sur les orbitales moléculaires du système à caractère  $f$  dominant (matrice  $U$ ) et les énergies de ces mêmes orbitales moléculaires (matrice  $L$ ). Elles sont imprimées dans un fichier texte spécifié par l'utilisateur lors de l'exécution du programme `prepare_matrix.c`. Elles sont ensuite copiées dans un fichier matlab `matrice.m` formaté selon l'exemple donné sur la figure A.5. La première ligne est une ligne de commentaire. L'utilisateur indique ensuite le nom du fichier texte à charger contenant les énergies DFT issues de l'étape 1. Nous retrouvons ensuite les matrices  $U$  et  $L$  et la constante de couplage spin-orbite  $\zeta$ . Le nom du fichier `matrice.m` est indiqué dans les premières lignes du programme `f_ortho.m` (avant la première boucle) et il ne reste alors plus qu'à l'exécuter. Les paramètres générés sont réutilisés dans la dernière étape ('CI', figure A.1), d'où la nécessité d'exécuter `f_ortho.m` et `lferls_fn.m` dans la même fenêtre de calcul Matlab.

## A.3 Calcul des multiplets

La diagonalisation de l'Hamiltonien total du système est réalisée par le programme Matlab `lferls_fn.m`. Il donne en sortie la liste des multiplets par ordre croissant d'énergie avec les valeurs de  $L$ ,  $S$  et  $J$  correspondantes.



FIGURE A.5 – Exemple de fichier texte *matrice.m* dans le cas du complexe  $[Pr(H_2O)_9]^{3+}$ .

```
% Pr-9H2O, LDA VWN + GGA BP, symétrie C3v
load Pr9H2O_nrj.txt
energies=Pr9H2O_nrj;

ne=2;
% U matrix:
U=[ -0.997958  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000 ;
    0.000000  0.994137  0.008798  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000 ;
    0.000000  0.008884 -0.996476  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000 ;
    0.000000  0.000000  0.000000 -0.996476  0.000000  0.000000 -0.019471 ;
    0.000000  0.000000  0.000000  0.000000 -0.996476  0.008884  0.000000 ;
    0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.008798  0.994137  0.000000 ;
    0.000000  0.000000  0.000000  0.019606  0.000000  0.000000 -0.997422 ];

% L matrix:
L=[ -15.277315  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000 ;
    0.000000 -15.259633  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000 ;
    0.000000  0.000000 -15.202135  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000 ;
    0.000000  0.000000  0.000000 -15.236022  0.000000  0.000000  0.000000 ;
    0.000000  0.000000  0.000000  0.000000 -15.202135  0.000000  0.000000 ;
    0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000 -15.259633  0.000000 ;
    0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000 -15.174497 ];

zeta=0.81425
```

# Bibliographie

- [1] [www.mathworks.fr](http://www.mathworks.fr)
- [2] E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros *Chem. Phys.* **1993**, *2*, 42 - P.M. Boerrigter, G. te Velde, E.J. Baerends *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, *33*, 87 - G. te Velde, E.J. Baerends *Comput. Phys.* **1992**, *99*, 84.
- [3] C. Rauzy, *Modeling the properties of open d-shell molecules with a multideterminantal DFT*, thèse de doctorat, Université de Fribourg, Suisse, 2005.

## Liste des publications

Nous donnons ci-dessous la liste des publications parues ou en préparation au moment de la rédaction de ce manuscrit. Nous précisons à chaque fois entre parenthèses la partie et le chapitre concernés.

L. Petit, P. Maldivi, C. Adamo

"Predictions of optical excitations in transition-metal complexes with time-dependent density functional theory : Influence of basis sets" (partie 4, chapitre 1)  
*J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 953.

L. Petit, L. Joubert, P. Maldivi, C. Adamo

"A comprehensive theoretical view of the bonding in actinide molecular complexes" (partie 3, chapitre 1)  
*J. Am Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2190.

L. Petit, A. Borel, C. Daul, P. Maldivi, C. Adamo

"A theoretical characterization of covalency in rare earth complexes through their absorption electronic properties : f-f transitions" (partie 4, chapitre 4)  
*Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7382.

L. Petit, C. Adamo, P. Maldivi

"Toward a clear-cut vision on the origin of 2,6-di(1,2,4-triazin-3-yl)pyridine selectivity for trivalent actinides : Insights from theory" (partie 3, chapitre 2)

*Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8517.

P. Maldivi, L. Petit, C. Adamo, V. Vetere

"Theoretical description of metal-ligand bonding within f-element complexes : a successful and necessary interplay between theory and experiment" (partie 3, chapitre 3)

*C.R. Chim* **2007**, ASAP (article invité).

L. Petit, C. Daul, C. Adamo, P. Maldivi

"DFT modeling of the relative affinity of nitrogen ligands for trivalent f elements : an energetic point of view" (partie 3, chapitre 4)

*New J. Chem.* **2007**, sous presse.

L. Petit, P. Maldivi, C. Adamo

"TDDFT calculation of a charge transfer  $f - \pi^*$  transition in a trivalent cerium complex" (partie 4, chapitre 2)

A soumettre.

L. Petit, L. Joubert, P. Maldivi, C. Adamo

"On the origin of 2,6-di(1,2,4-triazin-3-yl)pyridine selectivity towards heavy actinides : comparison of wave function and density analyses" (partie 3, chapitre 2)

En cours de rédaction.

L. Petit, R. Vuilleumier, P. Maldivi, C. Adamo

" Ab initio molecular dynamics study of a highly-concentrated LiCl aqueous solution" (partie 5, chapitre 1)

A soumettre.

L. Petit, R. Vuilleumier, P. Maldivi, C. Adamo

En cours de rédaction : *article sur les résultats de dynamique sur le comportement du lanthane dans LiCl concentré, partie 5, chapitre 2.*