

**UNIVERSITE MONTPELLIER 2
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER 2

Discipline : CHIMIE

Ecole Doctorale : ED 459 Sciences Chimiques

par

Thomas Dumas

Titre :

**Etude par spectroscopie d'absorption X de la liaison
chimique dans les hexacyanoferrates d'actinides (IV) et
de lanthanides (III)**

JURY

Nicolas Dacheux
Christophe Den Auwer
Anne Bleuzen
Hélène Bolvin
Claire Le Naour
Christophe Cartier dit Moulin
David K. Shuh

Président
Directeur de Thèse
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Invité

Etude par spectroscopie d'absorption X de la liaison chimique dans les hexacyanoferrates d'actinides

Les complexes bimétalliques cyano-pontés de la famille du bleu de Prusse sont connus pour leurs propriétés d'interactions magnétiques à longue distance et d'échange électronique entre les sites métalliques. Pour ces raisons mais également car l'anion hexacyanoferrate forme une brique moléculaire semi-rigide propre à l'élaboration de solides moléculaires, les hexacyanoferrates ont été choisis pour étudier la délocalisation électronique et la covalence dans les liaisons actinide ligand. Ce travail est basé sur une approche à la fois théorique et expérimentale mettant en jeu la spectroscopie d'absorption des rayons X.

En 2001, des mesures de diffraction des rayons X avaient permis de montrer que les complexes hexacyanoferrates de lanthanide (III) du début de la série et d'actinides (IV) (Th-U-Np-Pu) cristallisent selon le même groupe d'espace hexagonal. L'étude structurale des environnements locaux du fer et des actinides par EXAFS (seuil $L_{2,3}$ des actinides et K du fer) a permis ici de décrire avec précision la géométrie du pont cyano. A cette fin une méthodologie d'affinement des données EXAFS à deux seuils basée sur la diffusion multiple a été développée.

La structure électronique dans ces composés a ensuite été abordée par l'interprétation des seuils d'absorption à basse énergie : $L_{2,3}$ du fer, K du carbone et de l'azote et $M_{4,5}$ des actinides qui sont des sondes spécifiques des orbitales de valences vacantes. Dans un premier temps l'interprétation phénoménologique des données expérimentales a permis de souligner des différences entre adduits actinides et lanthanides. Pour tenter de les quantifier une approche basée sur des calculs de chimie théorique a été utilisée pour améliorer la description des données expérimentales. On montre ainsi l'influence accrue de la liaison actinide-cyano (par rapport à la liaison lanthanide-cyano) sur la structure électronique de la brique moléculaire hexacyanoferrate au travers des effets d'interactions π entre le cation actinide et le ligand cyano.

Enfin ces données de spectroscopie ont été mises en perspective avec des données optiques. Le caractère très ionique de la liaison lanthanide-ligand est ainsi associé à l'absence de bande de transfert de charge dans le domaine UV-visible. A l'inverse, la présence d'intenses bandes de transfert de charge pour les adduits actinides (excepté pour le thorium) est représentative d'un certain degré de transfert d'électrons entre le ligand et l'actinide.

X-ray study of chemical bonding in actinides and lanthanides hexacyanoferrates

Bimetallic cyanide molecular solids derived from Prussian blue are well known to foster long-range magnetic ordering and show an intense intervalence charge transfer band resulting from an exchange interaction through the cyanide-bridge. For those reasons the ferrocyanide and ferricyanide building blocks have been chosen to study electronic delocalization and covalent character in actinide bonding using an experimental and theoretical approach based on X-ray absorption spectroscopy.

In 2001, the actinide (IV) and early lanthanides (III) hexacyanoferrate have been found by powder X-ray diffraction to be isostructural (hexagonal, $P6_3/m$ group). Here, extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) at the iron K-edge and actinide L_3 -edge have been undertaken to probe the local environment of both actinides and iron cations. In an effort to describe the cyano bridge, a double edge fitting procedure including both iron and actinide edges and based on multiple scattering approach has been developed.

We have also investigated the electronic properties of these molecular solids. Low energy electronic transitions have been used iron $L_{2,3}$ edge, nitrogen and carbon K-edge and also actinides $N_{4,5}$ edge to directly probe the valence molecular orbitals of the complex. Using a phenomenological approach, a clear distinctive behaviour between actinides and lanthanides has been shown. Then a theoretical approach using quantum chemistry calculation has shown more specifically the effect of covalency in the actinide-ferrocyanide bond. More specifically, π interactions were underlined by both theoretical and experimental methods.

Finally, in agreement with the ionic character of the lanthanide bonding no intervalence charge transfer has been observed in the corresponding optical spectra of these compounds. On the contrary, optical spectra for actinides adducts (except for thorium) show an intense intervalence charge transfer band like in the transition metal cases which is consistent with X-ray and theoretical experiments.

DISCIPLINE :

CHIMIE, SPECTROSCOPIE, RADIOCHIMIE

MOTS-CLES :

EXAFS, XANES, ACTINIDES, LANTHANIDES, PRUSSIAN BLUE ANALOG, DFT

Laboratoire d'étude des interactions ligand actinide (CEA/DEN/DRCP/SCPS/LILA)
Centre de MARCOULE BP17171 30200 Bagnols sur Ceze

Remerciements

Je remercie à mon Directeur de thèse, Christophe DEN AUWER, pour ses conseils et son aide précieuse et bienveillante tout au long de mes trois années de doctorat. Je le remercie chaleureusement surtout de m'avoir fait confiance, confiance quant à ma capacité de mener ce projet de recherche. Je le remercie enfin pour son action soutenue afin d'obtenir les crédits nécessaires aux trois missions aux USA, en Californie, que j'ai eues l'occasion et l'honneur d'effectuer durant ma thèse.

Je remercie Clara FILLAUX, pour son implication dans le projet et pour m'avoir formé à la simulation de seuils d'absorption. Je suis également reconnaissant envers Dominique GUILLAUMONT, pour son soutien et son intérêt pour le projet dans son ensemble, et plus particulièrement son aide aux calculs de chimie théorique.

Merci également à mes collègues du laboratoire LILA, qui m'ont accompagné tout au long de ma thèse, merci donc pour ces trois belles années passées à vos côtés, merci à Marie Christine, Claude et Laurence, Philippe, Nathalie, Sébastien, Nicole, Laetitia, Julie, Steve, Geoffroy, Julia, Kristina, Florian, Janeth, Roy, Sara, Gaëlle et Isabelle. Je n'oublie pas les étudiants (stagiaires, thésards, post-doc) de passage lors de ces trois dernières années que je ne peux tous citer.

Je remercie également les collègues du CEA Marcoule qui n'ont pas la chance d'appartenir à ce merveilleux laboratoire LILA, en particulier Philippe MOISY, les habitants du L18, Jérôme, Mireille, Jackie, Guy ainsi que Stéphanie et Xavier avec lesquels j'ai eu de nombreuses conversations passionnées.

Toute ma gratitude également aux chercheurs, ingénieurs techniciens et étudiants que j'ai pu côtoyer au cours de mes nombreuses missions, Jean Claude BERTHET qui m'a accueilli avec bienveillance dans son laboratoire de SACLAY, à plusieurs reprises. David SHUH qui m'a beaucoup assisté lors de mes différents séjours à BERKELEY en particulier celui de l'hiver 2010. Je le remercie spécialement pour avoir préparé les échantillons Np et Pu pour le STXM, véritable prouesse sportive. Ma reconnaissance va aussi à Wayne LUKENS pour sa contribution dans les synthèses d'uranium (IV).

Un grand merci également à toute ma famille et mes amis pour leur accompagnement de tous les instants, aux thésards de l'association Aisther pour ces bons moments hors du CEA.

Enfin, je tiens à remercier Marion, toujours à mes côtés, et qui est demeurée, souvent dans l'attente, pendant ces trois ans.

Thomas DUMAS

Table des matières :

Introduction	p1
<i>1 : Structure moléculaire des composés hexacyanoferrates</i>	<i>p6</i>
a) Structure des analogues 3,4 et 5d du bleu de Prusse	
b) Structure des analogues 4f du bleu de Prusse	
c) Structure des analogues 5f du bleu de Prusse	
<i>2 : Structure électronique des composés hexacyanoferrates</i>	<i>p13</i>
<i>3 : Liaison chimique et bloc f.</i>	<i>p19</i>
<i>4 : Bilan de l'étude bibliographique</i>	<i>p25</i>
 Chapitre I : Méthodologie et stratégie de synthèses	 p31
<i>1 : Liaison chimique et spectroscopie d'absorption X.</i>	<i>p33</i>
<i>2 : Composés An(IV)/Fe(II), An(IV)/Fe(III) et Ln(III)/Fe(II), Ln(III)/Fe(III) : Synthèses, infrarouge et degrés d'oxydation.</i>	<i>p39</i>
a) Stratégie générale de synthèse	
b) Spectroscopie infrarouge	
c) XANES : seuils K du fer et seuils N _{4,5} et L ₃ des actinides	
d) Mécanismes redox en solution et bilan des synthèses en phases aqueuse	
<i>3 : Composés An(IV)/Fe(III)/DMF: Synthèses, infrarouge, degrés d'oxydation et cristallographie.</i>	<i>p52</i>
a) Synthèses des complexes en présence de diméthylformamide	
b) Interprétation des données infrarouge	
c) XANES, seuil K et L ₃ du fer, seuils L ₃ et N _{4,5} des actinides	
d) DRX sur monocristal pour le composé Th(IV)/Fe(III)/DMF	
 Chapitre II : Structure moléculaire des hexacyanoferrates d'actinides	 p65
<i>1 : DRX sur poudre.</i>	<i>p67</i>

- a) Structure à longue distance des ferrocyanures d'actinide et de lanthanide
- b) Comparaison avec le solide moléculaire Hf(IV)/Fe(II)

2 : Analyse qualitative des spectres EXAFS. ***P71***

- a) Seuils K du fer
- b) Seuils L3 des actinides, du néodyme et de l'hafnium

3 : Modèle EXAFS pour l'ajustement des données expérimentales. ***p80***

- a) Nombres de coordination et paramètres géométriques du modèle.
- b- Validation du modèle d'ajustement par comparaison EXAFS/DRX pour le complexe $(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{Th(IV)(DMF)}_5(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Fe(III)(CN)}_6]_3$

4 : Résultats pour les complexes ferri- et ferrocyanure de l'ajustement des données EXAFS et discussion. ***p93***

- a) Distances dans la brique moléculaire Fe(CN)_6
- b) Distances dans la sphère de coordination des actinides et de l'hafnium
- c) Bilan de l'analyse des structures moléculaires et cristallographique des hexacyanoferrates d'actinides et d'hafnium

Chapitre III : Structure électroniques des complexes hexacyanoferrates **p105**

1 : Structure électronique des briques moléculaires ferrocyanures et ferricyanure. ***P107***

- a) Calcul de la structure électronique
- b) Seuils d'absorption pour les complexes ferri et ferrocyanure
- c) Simulation des seuils d'absorption

2 : Approche phénoménologique des complexes ferrocyanures d'actinide de lanthanide et d'hafnium. ***P131***

- a) Seuils $\text{L}_{2,3}$ du fer.
- b) Seuils K du carbone et de l'azote dans les complexes du ferrocyanure
- c) Seuil $\text{M}_{4,5}$ du thorium et du neptunium dans les complexes ferrocyanures

3 : Simulation de la structure électronique des complexes ferrocyanures et des seuils d'absorption.	P149
--	-------------

- a) Calcul DFT de l'état électronique fondamental
- b) Simulation de seuils d'absorption avec le programme FDMNES

4 : Spectrophotométrie et élaboration d'un modèle électronique.	P169
--	-------------

5: Proposition d'un modèle d'interaction	P175
---	-------------

6 : Cas des composés An(IV)/Fe(III)/DMF	P178
--	-------------

Chapitre IV : Structure électroniques des complexes hexacyanoferrates	p183
--	-------------

1 : Synthèse	P185
---------------------	-------------

2 : Structure moléculaire (EXAFS)	P185
--	-------------

3 : Microscopie	P188
------------------------	-------------

4 : Structure électronique	P193
-----------------------------------	-------------

Conclusion	p197
-------------------	-------------

Liste des figures et des tableaux	p201
--	-------------

Annexes	p207
----------------	-------------

Introduction

Les enjeux liés à l'utilisation des actinides à l'échelle industrielle pour la production d'énergie ou pour des applications militaires sont multiples. De fait, une connaissance approfondie du comportement chimique des actinides est nécessaire, tant pour la conception de procédés industriels que pour des études concernant leurs impacts sur l'environnement. Ces thématiques très différentes se rejoignent cependant lorsqu'il s'agit de comprendre les phénomènes physicochimiques impliquant les actinides. La connaissance de la physicochimie fondamentale des actinides est un point indispensables tant pour les études liées à la migration des actinides dans des milieux géologiques que pour l'étude de leurs comportements en milieu biologique ou encore pour les travaux menés dans les usines dédiées aux traitements des déchets nucléaires et sur les sites d'extraction des minerais d'uranium.

Le travail de cette thèse vise donc à participer à l'approfondissement de l'état des connaissances sur le rôle des orbitales de valences des actinides dans la formation des liaisons chimiques.

Plus généralement :

- Tenter de quantifier le degré de covalence dans la liaison chimique entre un actinide et un ligand (et comparer avec la famille des lanthanides).
- Comparer à l'état de la liaison chimique impliquant des métaux de transition (bloc d).

Ces questions sont au centre de nombreuses études expérimentales ou théoriques et suscitent l'intérêt de nombreux groupes de recherche depuis plusieurs décennies.

Si la question de la nature des liaisons chimiques impliquant des actinides (toujours vis-à-vis de la liaison chimique impliquant des éléments des transitions ou des lanthanides) reste sujette à débats, c'est que le comportement chimique des actinides est bien spécifique et ne peut être comparé, dans un cas général, à aucun autre groupe de la classification périodique.

C'est justement en observant les différentes positions attribuées aux actinides au cours du développement de la classification périodique que l'on peut comprendre la nature ambivalente de cette famille d'éléments.

Lors de l'élaboration du tableau périodique des éléments, classifier les éléments chimiques en fonction de leur masse atomique et de leurs propriétés chimiques ne permettait pas d'associer les premiers actinides alors connus (l'uranium et le thorium respectivement mis en évidence

en 1789 et 1828) aux autres éléments aux propriétés chimiques similaires. Par exemple, en 1870, dans la première classification de Mendeleïev (Figure 1.) le thorium et l'uranium dont les masses atomiques sont mal connues se trouvent respectivement associés à l'indium et au groupe du bore.

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180.
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182.
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186.
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4.
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198.
			Ni = Co = 59	Pd = 106,8	Os = 199.
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200.
Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112		
B = 11	Al = 27,4	? = 68	U = 116	Au = 197,2	
C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118		
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?	
O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?		
F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127		
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204.
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207.
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,8	Th = 118?		

Д. Менделѣевъ

Figure 1: Première classification périodique des éléments publiée par Dimitri Ivanovich Mendeleïev en 1870¹.

A la suite de la découverte de l'électron et des gaz rares, la table fut reconstruite en tenant compte du numéro atomique corrigeant les inconsistances de la classification par masse atomique soulignées par Mendeleïev. Cette nouvelle table, proche de celle utilisée de nos jours, présente pour la première fois une nouvelle série d'éléments de transition appelés terres rares ou série des lanthanides. Les lanthanides, qui avaient été identifiés dans un premier temps comme un élément unique à cause de propriétés très proches, formaient alors dans la sixième période de la classification une série de 14 éléments métalliques, intermédiaires entre le bloc s (Cs, Ba) et le bloc d (Hf-Hg), appelé bloc f.

Pourtant, contrairement à la classification actuelle, cette classification établie dans les années 1920 dispose les actinides (Th-Pa-U) sous le groupe des éléments de transition 5d (Figure 2). Ce positionnement correspondait mieux, en l'état des connaissances, à la chimie des premiers actinides dont les propriétés semblaient trop éloignées de celle des terres rares. Le thorium et l'hafnium dont les comportements chimiques sont similaires étaient logiquement associés. De même, il était difficile d'associer à la chimie complexe et exotique de l'uranium (degrés d'oxydation variables, formation de liaison trans-dioxo), la valence stable des ions lanthanides majoritairement trivalents. L'uranium était donc placé dans le bloc d sous le tungstène.

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

Figure 2: Classification périodiques des éléments de 1925 établis suite aux travaux d'Henry Moseley sur la charge des noyaux atomiques².

Pourquoi les actinides ont-ils été associés aux lanthanides dans le groupe f plutôt qu'aux métaux de transition dans le bloc d ?

C'est le physicien américain Glenn Seaborg contribuant au projet Manhattan qui proposa le premier de positionner les actinides sous les lanthanides dans la classification. C'est en tentant d'isoler le plutonium (qu'il avait lui-même produit en 1941 et placé dans le bloc d sous l'osmium dans un premier temps) qu'il développa une connaissance plus spécifique de la chimie des actinides. À la suite de la découverte de l'américium et du curium en 1944, il établit que leur position dans le tableau périodique ne rendait pas compte des propriétés des actinides les plus lourds. Il développa donc «the actinide concept» créant ainsi une nouvelle série chimique de 14 éléments sous les lanthanides qui contenait les sept actinides connus alors (Th-Cm) et prévoyait sept autres éléments aux propriétés similaires au curium (Bk-Lr).

Le tableau périodique dans sa configuration actuelle était ainsi constitué. Il est notable que l'association des actinides aux lanthanides n'ait été effectuée qu'à la suite de l'étude d'éléments plus lourds de la famille (Am-Cm). En réalité c'est le comportement chimique de l'américium et du curium dont la valence stable en milieux aqueux (+III) est similaire à celles des lanthanides qui a permis à G. Seaborg de positionner les actinides dans le bloc f de la classification périodique plutôt que sous la série des éléments 5d. La découverte des éléments de la fin de la série (Bk-Lr) permet de confirmer ce concept et d'intégrer définitivement les actinides dans le bloc f.

Nous avons vu que l'attribution d'une position claire pour les premiers actinides (éléments naturels les plus lourds connus sur terre) dans la classification n'a pas été facile. L'apparente particularité de certains de ces éléments vis à vis de leurs analogues lanthanides pourrait susciter bien des interrogations pour les chimistes. Rappelons cependant que les lois de la physique s'appliquent à l'ensemble du tableau périodique et que les variations de propriétés (entre actinides, lanthanides ou des métaux de transitions) sont principalement liées à :

- la taille cationique (nombre de coordination élevés),
- la charge du noyau (effets relativistes importants),
- au nombre de nucléons dans le noyau (radioactivité).

L'objectif de ce travail est donc d'améliorer notre compréhension de ces phénomènes, en particulier des phénomènes ayant une incidence sur la réactivité chimique, en utilisant un système chimique original favorisant la délocalisation électronique qui permettra de comparer des analogues actinides, lanthanides et métaux de transition. Nous avons ainsi choisi d'étudier et de comparer des complexes hexacyanoferrates d'actinides, de lanthanides, et de métaux de transition également appelés analogues du bleu de Prusse. Nous allons dès lors justifier ce choix en énumérant certaines des caractéristiques structurales et électroniques des complexes hexacyanoferrates et des actinides.

1. *Structure moléculaire des composés hexacyanoferrates*

a) *Structure des analogues 3,4 et 5d du bleu de Prusse*

En chimie de coordination, le ligand cyano est connu pour former des complexes très stables avec les métaux de transition. La triple liaison C-N, constituée d'une liaison σ et deux liaisons π , assure une grande stabilité à l'ion moléculaire CN^- et permet également au ligand cyano de présenter plusieurs modes de liaison avec les métaux de transition³.

Le ligand cyano est également connu pour être un ligand à champ fort, accepteur π ce qui favorise la formation de complexes bas spins avec des métaux de transition et la rétrodonation MLCT (« metal to ligand charge transfert »). En présence de chrome, de manganèse, de fer ou de cobalt, le ligand cyano forme des complexes à géométrie octaédrique appelés hexacyanométallates $\{\text{M}(\text{CN})_6\}^{n-}$. Dans ce cas de figure, le ligand cyano est coordonné à l'élément métallique par le carbone, l'azote terminal en bout de la chaîne M-C-N étant susceptible de former des ponts avec un autre métal. C'est cette propriété qui a conduit au développement d'une chimie extrêmement variée autour d'un ligand cyano pontant entre deux ions métalliques.

Il est donc possible de faire réagir en solution les briques moléculaires hexacyanométallates avec un autre cation métallique pour obtenir des complexes bimétalliques solides aux couleurs souvent vives et peu solubles.

C'est en 1703 que l'artiste allemand Diesbach a découvert de manière accidentelle le composé le plus connu et étudié de cette famille de complexes bimétallique : le bleu de Prusse. De nombreux complexes de cette famille ont depuis été synthétisés à partir des métaux de transition du bloc d. Appelée analogues du Bleu de Prusse, ces composés cristallisent principalement dans des structures cubiques de groupe d'espace $\text{Fm}3\text{m}^{45}$. Le ligand cyano assure le rôle de pont entre les différents sites métalliques octaédriques et permet l'établissement d'un réseau tridimensionnel (Figure 3).

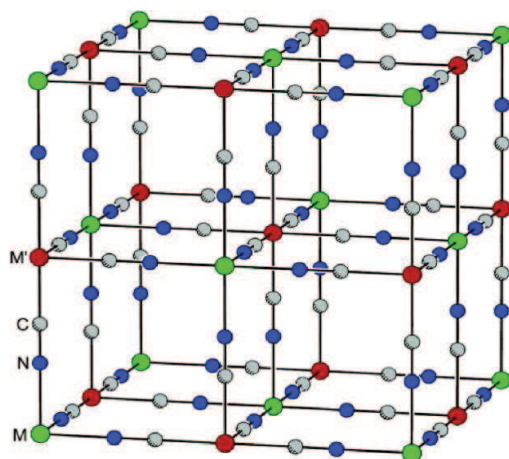


Figure 3 : Représentation tridimensionnelle de la cellule primitive d'un bleu de Prusse.

Dans le cas du bleu de Prusse : en rouge $M' = Fe^{II}$, et en vert $M = Fe^{III}$.

Pour plus de clarté les molécules d'eau d'hydratation et les cations compensateurs de charge n'apparaissent pas dans les espaces vacants de la maille.

Bien que la géométrie de la brique hexacyanométallate soit très rigide et que la géométrie octaédrique soit favorisée pour les deux sites métalliques, il est possible d'observer différents types de structures selon les conditions de synthèse:

- Stœchiométrique de formule $M_k[M'(CN)_6]_l$.

Dans la phase stœchiométrique (lorsque $k = l$), la structure des bleus de Prusse est un réseau cubique à face centrées de $M'(CN)_6$. Tous les sites octaédriques du réseau sont occupés par le deuxième centre métallique M. L'enchaînement M-NC-M'-CN-M se répète dans les trois directions de l'espace.

- Non stœchiométrique de formule $XM[M'(CN)_6]_k$.

Dans la phase non stœchiométrique (lorsque $k < l$), $M'(CN)_6$ est en sous-stœchiométrie par rapport à M. Il existe donc des lacunes de $M'(CN)_6$ au sein du réseau CFC comblées par des molécules d'eau. La sphère de coordination de l'ion métallique M comporte donc des azotes issus des ponts cyanures et des oxygènes issus des molécules d'eau. Dans ces phases dites d'insertion, des cations alcalins X occupent les sites tétraédriques du réseau CFC pour compenser la charge du système.

Les analogues du bleu de Prusse réalisés à partir des métaux de transition 3d intéressent divers domaines de la chimie et de la physicochimie, notamment pour leurs propriétés

électrochromes ⁶, le stockage de l'hydrogène ⁷, mais également dans le domaine médical pour lutter contre diverses contaminations ^{8,9}. Par exemple, le complexe $\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ peut capter le césium radioactif par échange ionique dans les solutions contaminées ^{10,11,12,13}. Un autre type d'application concerne les analogues du type $\text{V}_x[\text{Cr}_y(\text{CN})_6]$ qui ont la particularité de présenter des aimantations spontanées pour des températures proches de la température ambiante ^{14,15,16}, ou même bien supérieures aux alentours de 100°C ¹⁷. Nous reviendrons sur les propriétés électroniques de ces composés.

Il est également possible de former des analogues du bleu Prusse avec de nombreux cations métalliques des troisième, quatrième et cinquième périodes de la classification ainsi qu'avec les lanthanides et les actinides.

Pour exemple nous présentons ici deux structures de composés analogues au bleu de Prusse formés à partir de métaux de transitions 4d et 5d. Ces complexes permettent également d'obtenir un réseau tridimensionnel structuré par un ligand cyano pontant entre un métal de transition 4d ou 5d et un élément 3d. Dans ces cas de figure on constate que le ligand cyano tend à s'orienter avec le carbone du côté du métal le plus lourd pour former des chaînes (4d,5d)-C-N-3d plutôt que des chaînes 3d-C-N-(4d,5d).

Sur la figure 4, est représenté le complexe $\{\text{Fe}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8](3\text{-pyCH}_2\text{OH})_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$ réalisé par Kosaka et al. ¹⁸ par réaction d'octacyanomolybdate $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$ avec du chlorure de fer (II) et un ligand 3-pyCH₂OH. Ce ligand est coordonné au fer et permet de structurer le réseau tridimensionnel afin d'obtenir des enchainements Fe - - Mo - - Fe relativement linéaires dans une structure cubique (groupe d'espace : $Ia\bar{3}d$).

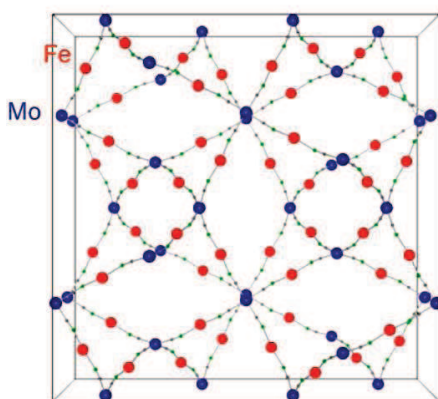


Figure 4 : Structure simplifiée du complexe $\text{Fe}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot (3\text{-pyCH}_2\text{OH})_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, les atomes de carbone, et d'azote du ligand cyano sont respectivement représentés en gris et vert. Les molécules d'eau et le ligand 3-yCH₂OH ont été omis pour plus de lisibilité.

Le même type de stratégie de synthèse a été appliqué au tungstène par Thengarai et al¹⁹ pour former un réseau tridimensionnel Fe - - W - - Fe (Figure 5). Les auteurs utilisent un ligand macrocyclique pentavalent plan pour restreindre la coordination du fer et favoriser la formation de pont cyano linéaire entre le tungstène et le fer.

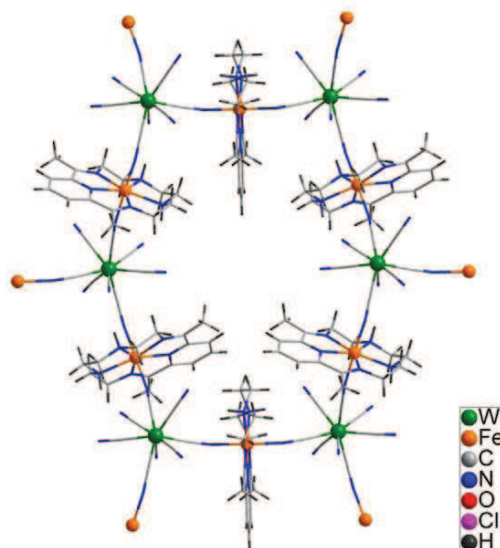


Figure 5 : Structure simplifiée du complexe $\{Fe(L)\}_3\{W(CN)_8\}_2Cl, 7H_2O$
L = ligand macrocyclique pentadentate.

Les atomes d'hydrogène, les molécules d'eau et le chlore ont été omis pour plus de lisibilité.

Il existe une multitude de références sur ces complexes bimétalliques cyanopontés. Le lecteur pourra se référer à la revue « Cyanide-Bridged Complexes of Transition Metal : A Molecular Magnetism Perspective »²⁰ pour plus d'exemples de complexes mono- bi- ou tri-dimensionnel formés à partir du pont cyano et de métaux de transition ou de lanthanides.

b) Structure des analogues 4f du bleu de Prusse

Nous allons maintenant nous intéresser aux composés formés à partir de cations lanthanides et de la brique moléculaire ferrocyanure (Fe^{II}), de formule générale $KLn^{III}/Fe^{II}(CN)_6 \cdot xH_2O$ (Ln = lanthanide).

Ces composés peuvent être séparés en trois familles :

- La première partie de la série des lanthanides (Ln = La-Nd) cristallise selon la formule $KLnFe^{II}(CN)_6 \cdot 4H_2O$ ^{21,22,23,24} sous la forme d'une phase hexagonale $P6_3/m$ (figure 6).
- Un deuxième type de structure a été mis en évidence pour le samarium, $KSmFe^{II}(CN)_6 \cdot 3H_2O$, qui cristallise dans le groupe monoclinique ($P21/m$)²⁵ (figure

6). Pour ces composés la première sphère de coordination du lanthanide est un prisme trigonal tricappé. Le lanthanide est lié aux six azotes équivalant du motif hexacyanoferrate $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ et à trois molécules d'eau dans le plan équatorial du prisme.

- La troisième série comprend les complexes de formule générale $\text{KLnFe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ^{26,27} formés à partir des lanthanides aux rayons ioniques les plus petits ($\text{Ln} = \text{Eu-Lu}$) qui cristallisent dans des phases de type orthorhombique Cmcm , Pnma ou Pbnm selon l'hydratation (Figure 6)²⁸. Dans ce cas le cation lanthanide perd une molécule d'eau ; il est toujours lié à six azotes du ligand cyano pontant vers l'atome de fer mais à seulement deux molécules d'eau dans une géométrie antiprisme à base carrée ou un prisme trigonal bicappé selon la structure.

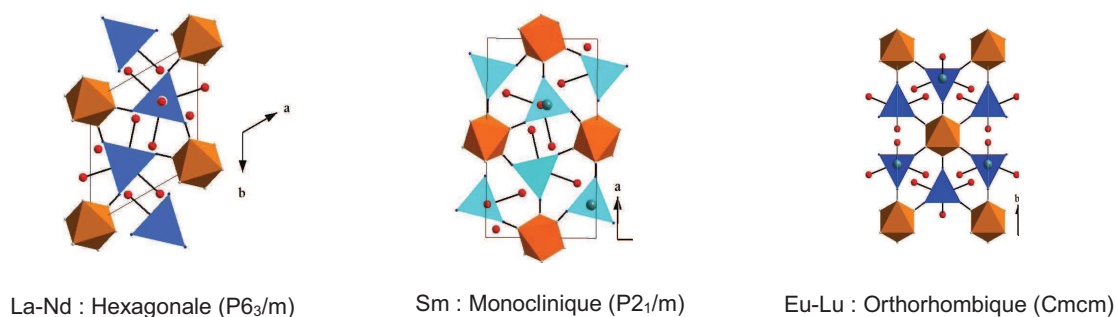


Figure 6 : Phases cristallographiques identifiées pour les complexes ferrocyanures de lanthanides²⁵⁻³⁰. En orange, l'environnement octaédrique du fer, en bleu, l'environnement prismatique du lanthanide.

Dans le cas des complexes formés à partir de la brique moléculaire ferricyanure (Fe^{III}), on observe seulement deux types de structure. La première série est comparable aux complexes formés à partir de la brique ferrocyanure (Fe^{II}). On retrouve donc la phase hexagonale $\text{P6}_3/\text{m}$, le compensateur de charge présent dans les complexes du Fe^{II} étant substitué par une molécule d'eau pour donner $\text{LnFe}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$)^{29,30,31}. Les lanthanides de la fin de la série $\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Lu}$ perdent également une molécule d'eau dans la sphère de coordination pour former une phase orthorhombique Cmcm ^{32,33,34,35,36}. Dans ce cas ils affichent un nombre de coordination de 8 dans un polyèdre antiprisme à base carrée avec 6 ligands cyano et deux molécules d'eau.

c) Structure des analogues 5f du bleu de Prusse

Concernant les hexacyanoferrates d'actinides, les premières études visant à utiliser les hexacyanoferrates comme extractant spécifique du plutonium par Anderson³⁷ puis par Seaborg³⁸ mentionnent quatre complexes de formules supposées $\text{Pu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $(\text{PuO}_2)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{PuFe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{HPuFe}(\text{CN})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Ces complexes n'ont pas été caractérisés structuralement et les degrés d'oxydation formels n'ont pas été définis. Les adduits à base d'uranyle ont également été synthétisés pour leurs propriétés de sorbants $\text{M}_x(\text{UO}_2)_y[\text{Fe}(\text{CN})_6]_z \cdot w\text{H}_2\text{O}$ ³⁹ toujours sans que les auteurs ne fassent mention d'une étude structurale de ces complexes. Deux autres études parues en 2002 et 2003 font état de procédés visant à séparer l'américium du curium ou de l'euporium par dissolution sélective^{40,41} des complexes ferricyanures. Ces études n'ont pas abouti à des résultats suffisamment probants et cette voie pour la séparation des actinides (III) a été abandonnée. Une publication plus récente de Zhang et al.⁴² mentionne un composé de ferricyanure d'uranyle synthétisé dans le DMF qui a été caractérisé par DRX sur monocristal. La synthèse de ce complexe contenant des ponts cyanure entre l'uranyle et le fer n'a pas pu être reproduite au cours de notre étude. Enfin une étude de diffraction des rayons X a été publiée sur les complexes $\text{Th}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qui cristallise dans une phase cristallographique hexagonale P63/m analogue à celle observée pour les ferrocyanures de lanthanide du début de la série⁴³.

A ce point de l'étude on remarque donc le manque de données concernant la structure des hexacyanoferrates d'actinides par comparaison avec les hexacyanoferrates de lanthanides. Cette différence est probablement due à la fois aux difficultés liées à la manipulation des actinides (radioactivité) et aux manques de résultats probants concernant d'éventuelles applications liées à la séparation des actinides. Dans le cas des hexacyanoferrates de lanthanides, des applications sont possibles (par exemple dans l'imagerie médicale⁴⁴).

Venons en donc aux travaux réalisés au CEA Marcoule lors de la thèse d'Isabelle Bonhoure au début des années 2000. Les structures cristallographiques de plusieurs complexes $\text{An}/\text{Fe}(\text{CN})_6$ ont été définies par une analyse de DRX sur poudre. Cette étude a été complétée par l'analyse de l'environnement local de l'actinide et du fer par EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

Les résultats, publiés en 2000, avaient mis en évidence pour les actinides (IV) ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}, \text{Np}$)⁴⁵ l'apparition d'une phase cristallographique hexagonale P63/m isostructurale de celle obtenue pour les complexes $\text{KLn}^{\text{III}}\text{KFe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$). Plus récemment, un

article paru en 2010⁴⁶, décrit les structures des ferrocyanures d'Américium(III) et de Californium(III) à l'aide de l'EXAFS. Par comparaison avec les structures connues pour le ferrocyanure de néodyme, une structure hexagonale a été définie pour le ferrocyanure d'américium avec un environnement trigonal tricapé. Pour le californium, c'est la structure orthorhombique Pnma qui a été définie par identification avec l'équivalent gadolinium. Dans cette structure, le californium est au centre d'un prisme trigonal bicapé avec les six azotes du ligand cyano aux sommets du prisme et deux molécules d'eau en position équatoriale.

De manière générale, les complexes ferri- et ferrocyanures d'actinides semblent adopter un comportement analogue à celui des ferro- et ferricyanures de lanthanides, les phases observées étant dépendantes du rayon ionique de l'actinide considéré. Les longueurs de liaisons obtenues par EXAFS indiquent que la brique moléculaire $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ est relativement rigide, les modifications structurales intervenant principalement dans la sphère de coordination de l'actinide ou du lanthanide. La figure 7 représente la répartition des distances Fe – C et C – N en fonction du nombre de composés d'hexacyanoferrate de lanthanides, d'actinides et des complexes référencés dans la CSD contenant un pont cyano entre le fer et un autre métal de transition.

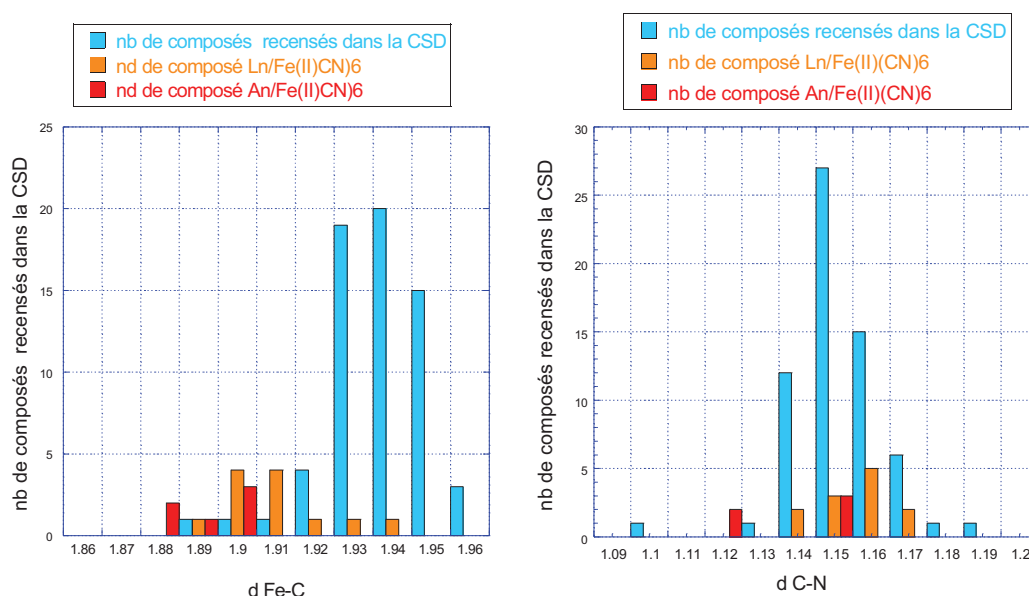


Figure 7 : Bilan des distances obtenues par DRX sur monocristal pour les complexes de type $\text{Ln/Fe}(\text{CN})_6/\text{L}$ (L= ligand organique) référencés dans la CSD.

Les distances Fe-C et C-N sont relativement proches dans l'ensemble des composés référencés ci-dessus. Comme nous l'avons déjà mentionné, c'est la structure électronique de

la briques $\text{Fe}(\text{CN})_6$ qui rend ces liaisons très stable. Cependant nous observons que, lors de la formation des complexes $\text{Ln}/\text{Fe}(\text{CN})_6$ ou $\text{An}/\text{Fe}(\text{CN})_6$ sans ligand structurant, la brique moléculaire tend à se contracter pour favoriser la formation d'un réseau tridimensionnel et du pont cyano entre deux cations. Ce phénomène peut être attribué à la formation de réseaux tridimensionnels impliquant une « pression » cristalline pour ces composés. Ces modifications structurales dans la brique moléculaire ferrocyanure sont également observées et amplifiées avec les analogues 3d du bleu de Prusse. Par exemple Giorgetti & al.⁴⁷ ont mesuré par EXAFS, pour le ferrocyanure de cobalt, des distances Fe-C à 1.89 Å et C-N à 1.15 Å. De même pour le ferrocyanure de manganèse⁴⁸, les distances Fe-C et C-N sont respectivement à 1.90 Å et 1.14 Å.

2. Structure électronique des composés hexacyanoferrates

Rappelons que, selon la définition formelle d'une liaison covalente, deux atomes mettent en commun un électron de valence pour former deux orbitales moléculaires mixtes liantes et antiliantes constituées par recouvrement de deux orbitales atomiques⁴⁹. Ces orbitales moléculaires occupées par les électrons des deux atomes impliqués ne peuvent se former, toujours selon la définition classique de la liaison covalente, que si la différence d'électronégativité entre les deux atomes est faible (<1.7 sur l'échelle de Pauling^{50 51}). De façon générale, les orbitales moléculaires formées ϕ peuvent être décrites selon l'approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) comme une combinaison linéaire de N_o orbitales atomiques ($\chi_j, j = 1, \dots, N_o$) des différents atomes constituant la molécule⁵²:

$$\phi = \sum_{j=1}^{N_o} c_j \chi_j \quad (1)$$

Où les coefficients c_j ($0 < c_j < 1$) sont des constantes à déterminer pour chaque orbitale moléculaire correspondant à la participation respective de ces dernières dans la formation des orbitales moléculaires.

De plus selon l'orientation, la symétrie et le signe des orbitales atomiques impliquées dans la liaison de coordination, il est possible de définir plusieurs types de liaison covalentes :

- Si les orbitales moléculaires formées sont issues d'un recouvrement axial (c'est-à-dire selon un axe colinéaire à la liaison), elles sont dites σ (figure 8).
- Si les orbitales atomiques impliquées dans la liaison ont une orientation perpendiculaire à la liaison, les orbitales moléculaires formées ont un caractère π (figure 8).

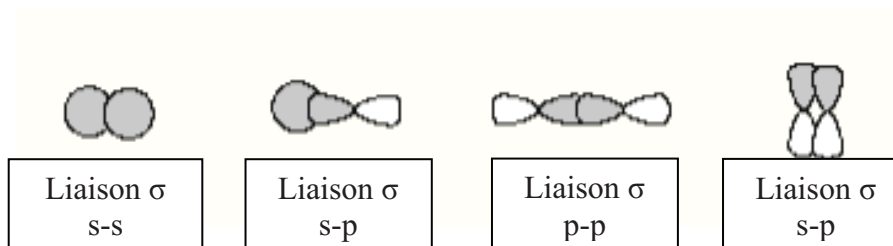


Figure 8 : Représentation schématique des recouvrements possibles entre deux orbitales atomiques ($1s+1s$, $1s+2p$, $2p_x+2p_x$, $2p_z+2p_z$) dans une liaison covalente.

Par opposition aux liaisons covalentes, les liaisons ioniques sont considérées comme purement électrostatiques et interviennent entre des atomes dont la différence d'électronégativité est supérieure à 1,7 (échelle de Pauling⁵³). Dans ce cas il n'y a pas d'interaction ou de mélange entre les orbitales atomiques qui restent localisées sur les ions formant la liaison.

Dans les complexes de métaux de transition, la différence d'électronégativité intermédiaire entre métal et ligand peut conduire à la formation de liaisons ionocovalentes. Anciennement appelées liaisons datives, elles sont formées à la fois par des interactions électrostatiques et par interaction des orbitales du ligand avec les orbitales de valence d'un cation métallique.

Comme toute liaison à caractère covalent, il résulte donc de la formation de ces liaisons la création d'orbitales moléculaires mixtes ligand-métal si les orbitales atomiques du métal et du ligand sont suffisamment proches en énergie. Par exemple, dans le cas des éléments de transition 3d (Ti - Cu), on pourra observer des recouvrements entre les orbitales 4s, 4p et 3d partiellement vacantes du métal et les orbitales à caractère p et s des ligands. La distinction par rapport aux liaisons covalentes « classiques » est artificielle, les liaisons datives étant aujourd'hui considérées comme covalentes ou partiellement covalentes dans la majorité des cas.

Les recouvrements ou interactions covalentes sont à la fois la cause et la conséquence de la géométrie des complexes. Selon la géométrie, les propriétés électroniques du ligand, et la configuration électronique du métal de transition concerné, les orbitales atomiques du métal de transition subissent une levée de dégénérescence. Plus précisément, l'interaction entre orbitales 3d et orbitales atomiques ou moléculaires du ligand, peut conduire à des recouvrements de type σ et π :

- L'interaction par recouvrement σ conduit à la formation de deux orbitales moléculaires liantes et antiliantes. La première, appelée eg dans le cas d'une symétrie octaédrique, est principalement localisée sur le ligand. L'orbitale moléculaire antiliante correspondante, appelée eg*, possède un caractère métallique plus marqué.

- Le caractère covalent de cette liaison peut être amplifié par les effets de donation ou rétrodonation π selon que le ligand est respectivement donneur π (par exemple l'ion Cl^-) ou accepteur π (par exemple l'anion CN^-). Dans ce cas, le ligand possède des orbitales vacantes ou occupées susceptibles d'interagir avec les orbitales de valence du métal pour former également des orbitales moléculaires mixtes :

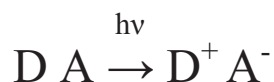
- a- Pour les ligands donneurs π comme l'ion Cl^- , formation d'orbitales liantes (occupées par les électrons du ligand et principalement centrées sur le ligand) et antiliantes (qui présentent un caractère métallique majoritaire et qui contiennent les électrons du métal).
- b- Pour les ligands accepteurs π comme l'ion moléculaire CN^- , formation d'orbitales liantes (à caractère métallique majoritaire qui contiennent les électrons du métal) et d'orbitales vacantes antiliantes (essentiellement centrées sur le ligand).

L'interaction entre le ligand et le métal est proportionnelle au carré du recouvrement orbitalaire entre les deux et inversement proportionnelle à la différence d'énergie entre les orbitales occupées du ligand et les orbitales vacantes ou partiellement vacantes du métal⁵⁴.

Il existe différentes méthodes expérimentales en chimie inorganique qui permettent d'évaluer la covalence dans une liaison métal- ligand^{55,56}. Ces méthodes sont basées sur la mesure des propriétés magnétiques à l'état fondamental (EPR) ou sur les propriétés de l'état excité et des effets de relaxation (UV-visible, PES). Dans le cas des liaisons de coordination impliquant des éléments de transition, il est possible d'évaluer le caractère covalent de la liaison en comparant les contributions relatives des orbitales atomiques du métal et du ligand pour la

formation des orbitales moléculaires. Cette méthodologie peut être appliquée dans le cadre d'études à la fois théoriques et expérimentales à l'aide de sondes orbitales comme la spectroscopie des rayons X. Nous décrivons cette méthodologie au Chapitre I. Mais avant d'aborder la question de la covalence dans les complexes hexacyanoferrates d'actinide et les méthodes employées pour caractériser ces complexes nous abordons la question de la structure électronique des hexacyanoferrates ou analogues du bleu de Prusse constitués d'éléments de transition du bloc d.

Les composés bimétalliques cyanopontés formés à partir de métaux de transition ont la particularité de présenter deux Isomères de Valence. Notés IV1 et IV2, proches en énergie, ils résultent d'un transfert d'électron entre un site métallique donneur D et un site métallique accepteur A.



Une irradiation dans la bande de transfert de charge induit le transfert électronique et le passage d'un isomère à l'autre. Un des deux métaux est réduit alors que l'autre est oxydé. Pour les analogues du bleu de Prusse, c'est le transfert de charge entre les deux sites métalliques (A et D dans l'exemple) qui est à l'origine de l'apparition des propriétés optiques et magnétiques. En 1967, Robin et Day⁵⁷ ont proposé une classification basée sur la force du champ de ligand entre ces sites métalliques. Ils séparent ainsi les composés à valence mixte en trois classes distinctes, suivant la nature de la délocalisation électronique entre les sites métalliques. La Figure 9 présente les différents cas possibles sous la forme de surfaces d'énergie potentielle représentant les deux états accessibles pour le couple M_1-M_2 :

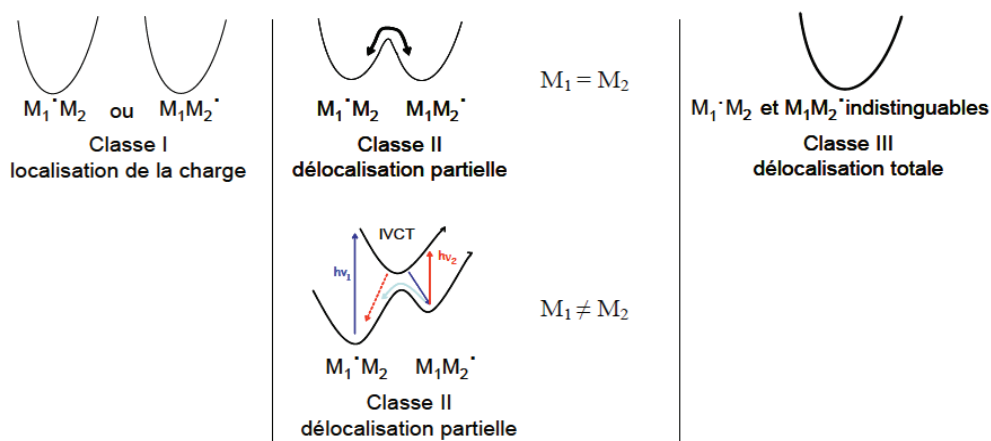


Figure 9 : Surfaces d'énergie potentielle pour les différentes classes de composés à valence mixte définies par Robin et Day⁵⁸.

- Si les sites métalliques M1 et M2 ont des champs de ligand très différents, la charge est localisée sur M1 ou sur M2 (classe I)
- Si les sites M1 et M2 ont des symétries et champs de ligand très similaires, la charge est délocalisée entre les deux sites (classe III)
- Enfin, la classe II correspond à une délocalisation partielle de l'électron.

Il existe deux cas :

- $M1 = M2$, la différence d'énergie potentielle est nulle, les états de départ et d'arrivée sont identiques.
- $M1 \neq M2$, il existe une différence d'énergie potentielle permettant de discriminer les deux états.

Dans ce deuxième cas, il faut franchir une barrière énergétique pour forcer l'électron à passer d'un site à l'autre. Cette énergie peut être apportée de façon thermique ou optique. Il est alors possible de transférer un électron d'un site métallique à un autre en irradiant dans la bande d'intervalence IVCT (InterValence Charge Transfer), également appelé bande MMCT (Metal-Metal Charge Transfer).

Ces propriétés de transfert apparaissent lorsque les deux centres métalliques ont la possibilité d'interagir au travers du ligand cyano. Cette interaction n'est possible que si les cations considérés possèdent des orbitales de valence partiellement occupées et proches en énergie. De plus, pour que le transfert d'électrons soit possible, ces orbitales de valence doivent former des liaisons covalentes ou partiellement covalentes avec le ligand cyano. Moritomo et al. présentent, pour le ferrocyanure de manganèse⁴⁸, cristallisé selon une phase cubique $F43m$, la distribution de densités électroniques entre les deux centres métalliques (figure 10).

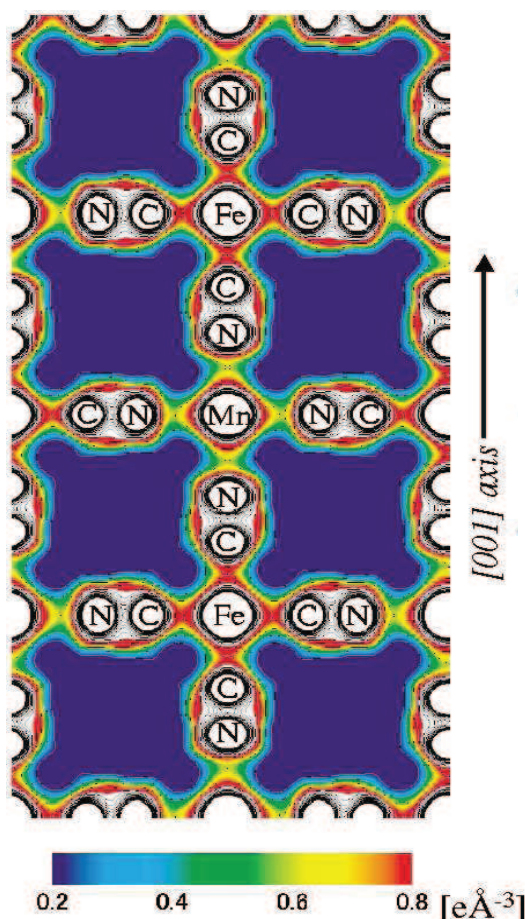


Figure 10 : Ferrocyanure de manganèse selon l'axe [001]. Distribution de densités électroniques obtenue par la méthode du maximum d'entropie (MEM) appliquée à la DRX.

La distribution électronique est « continue » le long du pont cyano, ce qui est représentatif d'interactions covalentes entre le fer et le ligand cyano ainsi qu'entre le manganèse et le ligand cyano.

Les complexes réalisés à partir des éléments 4d et 5d présentent également des propriétés de transfert de charge métal-métal (MMCT)⁵⁹. Les cations 4d et 5d se distinguent des 3d par un nombre de coordination plus élevé et par des orbitales de valence plus étendues spatialement. Visinescu et al.⁶⁰ ont réalisé une étude théorique par DFT sur des clusters moléculaires $[\{M(CN)_8\}^{3-}/Ni^{II}]$ ($M = Mo^V$ ou W^V) comparés à l'analogue 3d $[\{Cr(CN)_6\}^{3-}/Ni^{II}]$. Cette étude démontre que l'extension radiale des orbitales d ($3d < 4d < 5d$) favorise les interactions intermétalliques dans les complexes dinucléaires. Ils montrent également que ce couplage métal-métal est lié au recouvrement des orbitales du métal et du ligand lui-même favorisé par la forme plus diffuse des orbitales de valence 4d et 5d. Les auteurs soulignent également que la possibilité de déformer la sphère de coordination des métaux 4d et 5d (géométrie antiprisme à base carrée, dodécaèdre ou prisme trigonal) et, par le fait, de modifier les

recouvrements avec le ligand cyano peuvent influencer le couplage intermétallique de façon non négligeable.

Nous avons vu qu'il était possible de former des complexes actinides-hexacyanoferrates et lanthanides-hexacyanoferrates. Si des données concernant la structure moléculaire de ces complexes existent, la littérature concernant les ferrocyanures de lanthanide étant particulièrement riche, les données concernant leurs structures électroniques sont peu nombreuses. Cependant, au vu des propriétés observées pour les analogues de métaux de transition, il semble que les complexes bimétalliques cyanopontés impliquant des actinides (ou des lanthanides) peuvent être de bons candidats pour favoriser l'observation de la covalence dans la liaison.

3. Liaison chimique et bloc f

Les éléments de transition incluant le bloc d de la classification, les lanthanides (bloc 4f) ou les actinides (bloc 5f) ont été largement étudiés et définis avec leurs orbitales de valence vacantes ou partiellement occupées, et ce, dans la plupart des degrés d'oxydation accessibles. L'étude des structures électroniques des éléments du bloc d est aujourd'hui très bien renseignée tant du point de vue des degrés d'oxydation, que des possibilités d'interactions avec des ligands. Ces éléments possèdent des orbitales de valence étendues qui peuvent interagir facilement avec les orbitales de valence des ligands pour former des liaisons partiellement covalentes. Par opposition, les orbitales 4f des lanthanides sont très localisées, et les interactions avec les ligands, principalement de nature électrostatiques (donc ionique), n'ont que peu d'influence sur la description de la liaison. Les éléments de la série des actinides 5f se situent schématiquement entre ces deux extrêmes et le débat concernant les possibilités d'impliquer les orbitales 5f ou 6d pour former des liaisons covalentes reste ouvert^{61,62,63,64}. Nous citons dans l'introduction les effets relativistes qui ont une influence sur la chimie des éléments lourds en général et sur la chimie du bloc f en particulier. Nous allons voir comment ces effets influencent la chimie des actinides et quelles sont les conséquences pour la formation de liaisons ionocovalentes avec différents ligands.

Les éléments du bloc f perdent facilement 3 électrons pour adopter les configurations électroniques suivantes :

- (Xe) $6s^2, 4f^n, 5d^1$ ou (Xe) $6s^2, 4f^{n+1}, 5d^0$ devient (Xe) $6s^0, 4f^n, 5d^0$ pour les ions Ln^{3+} .

- $(Rn) 7s^2, 5f^n, 6d^1$ ou $(Rn) 7s^2, 5f^{n+1}, 6d^0$ devient $(Rn) 7s^0, 5f^n, 6d^0$ pour les ions An^{3+} .

La stabilité des degrés d'oxydation +III (pour les lanthanides et les éléments les actinides transplutoniens) s'explique par le caractère interne des orbitales de valence. Pour ces cations trivalents la couche 5f ou 4f partiellement remplie et contractée et difficilement ionisable.

On observe bien le caractère interne des orbitales 4f et 5f sur la figure 11⁶⁵ :

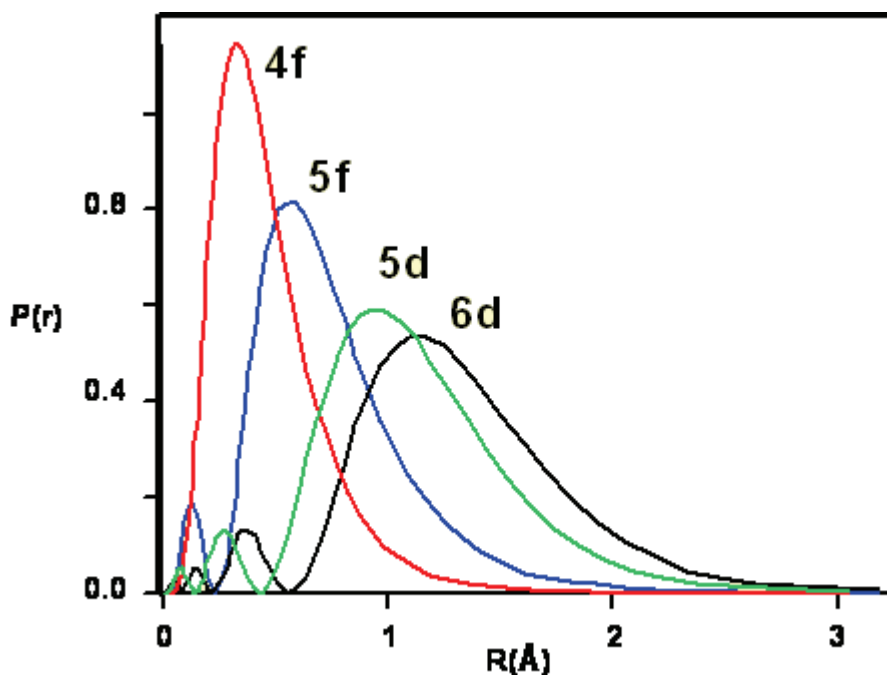


Figure 11 : Fonctions de distribution radiale des orbitales 4f et 5d pour le cérium et 5f et 6d pour le thorium en tenant compte des effets relativistes avec les configurations électroniques respectives $4f^1 5d^1 6s^2$ et $5f^1 6d^1 7s^2$ (Dirac Hartree Fock)⁶⁶.

Au long de la série des actinides et des lanthanides, à cause d'effets relativistes indirects, l'effet d'écrantage des électrons nf (considérés comme internes) augmente légèrement moins vite que l'attraction coulombienne de la charge du noyau. La somme de ces deux effets entraîne une diminution du rayon ionique. Cet effet, appelées contraction lanthanidique et actinidique, est observé sur les deux séries (Ln et An) à degré d'oxydation constant.

Les deux séries seraient donc formellement analogues si les orbitales 5f des actinides ne présentaient pas la particularité d'être plus proches en énergie des orbitales 6d et 7s (cf figure 11) et donc plus facilement ionisables. Cette différence minime est à l'origine du comportement chimique distinct des actinides du début de la série. Lorsque la couche des électrons 5f se contracte de façon accrue, après le plutonium, il devient plus difficile

d'arracher un électron à l'actinide et le comportement « classique » des éléments du bloc f redevient prépondérant.

Les ions Ln^{3+} ou An^{3+} de la fin de la série comme Cm^{3+} ou Cf^{3+} ^{67,68} semblent donc pouvoir être décrits comme des ions fortement chargés positivement, dont les orbitales 4f très localisées interagissent avec des ligands (bases de Lewis) essentiellement par des interactions électrostatiques (c'est-à-dire une liaison essentiellement ionique). A l'inverse, il est aujourd'hui communément admis que, du fait du comportement intermédiaire des orbitales 5f de valence, la présence de liaison à caractère covalent avec les atomes environnants n'est pas à exclure pour les actinides légers. La première conséquence est la variété des degrés d'oxydation observés pour les actinides légers. En solution aqueuse, Ac et Th n'ont qu'un seul degré d'oxydation (respectivement +III et +IV), contrairement aux éléments suivants Pa (IV et V), et surtout U, Np, Pu et dans une moindre mesure Am (III, IV, V et VI).

La présence d'un ion $\text{An}^{5,6+}$ ($\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$) en solution aqueuse n'est pas envisageable car les charges +V ou +VI portées par l'actinide conduisent instantanément à la dégradation de deux molécules d'eau et à la formation d'une liaison trans-dioxo entre l'actinide et deux atomes d'oxygène (exemple de l'uranyle : figure 12).

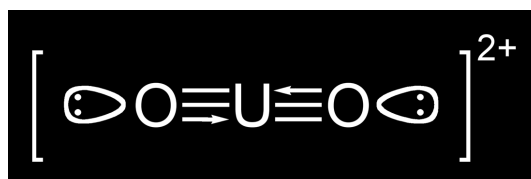


Figure 12 : Représentation schématique de la liaison trans dioxo dans l'ion UO_2^{2+} appelé ion uranyle⁶⁹.

La distance très courte entre l'uranium et l'oxygène (environ 1.8 Å en milieu aqueux⁷⁰) n'est possible que s'il y a recouvrement des nuages électroniques de l'oxygène et de l'uranium, preuve de la covalence de cette liaison. On peut également voir sur cette représentation que la liaison entre oxygène et l'uranium est considérée comme multiple. Elle est à la fois le résultat du recouvrement σ des orbitales $2p_z$ de l'oxygène avec les orbitales $6d_{z^2}$ et $5f_{z^3}$ de l'uranium (pour former respectivement les orbitales moléculaires σ_g et σ_u) et du recouvrement π des orbitales $2p_{x,y}$ avec les orbitales $6d_{xz}$ et $6d_{yz}$ ou les orbitales f_{xz^2} et f_{yz^2} (pour former les orbitales π_u et π_g)⁶⁹. La formation de ces ions moléculaires, dont les liaisons entre oxygène et actinides sont très fortes et très covalentes, est symptomatique de la propension qu'ont les orbitales 5f et 6d des actinides légers à interagir avec les orbitales du ligand.

Une des stratégies pour favoriser la formation de liaison covalente avec les actinides aux degrés d'oxydation +III ou +IV est donc d'utiliser des ligands plus « mous » que les ligands oxygénés. Ils se sont d'ailleurs révélés les plus efficaces pour la séparation An(III) Ln(III)^{71,72,73}. Une première approche pour évaluer la nature de la liaison dans ces complexes est d'examiner les distances An-L et Ln-L de complexes analogues (An et Ln ayant un rayon ionique similaire). Cependant, relativement peu d'études ont révélé une diminution des distances dans An-L versus Ln-L dans la littérature. On peut citer Brennan et al.⁷⁴ qui observent une diminution de distance entre La-N_{pyrazine} et U-N_{pyrazine} de 0.048 Å, Karamazin et al.⁷⁵ observent que dans le complexe M(9-aneS₃)I₃(MeCN)₂ (M = U, La; 9-aneS₃ = 1,4,7-trithiacyclononane) la distance moyenne U-S est plus courte que la distance moyenne La-S de 0.0435 Å. Enfin Mazzanti et al.⁷⁶ remarquent que dans les complexes phosphites (MeC₅H₄)₃-ML (M = U, Ce; L = P(OCH₂)₃CEt) la distance U-P est plus courte de 0.098 Å par rapport à la distance Ce-P. Ces observations réalisées par DRX sur monocristal révèlent que des ligands plus mous semblent plus favorables à l'apparition d'effets covalents marqués dans les liaisons An-L (en considérant qu'un caractère plus covalent de la liaison se traduit par une réduction des distances interatomiques).

Le groupe de Nikolas Kaltsoyanis a étudié la covalence avec des ligands donneurs mous dans une série d'articles comparant, par des calculs de DFT, une série de complexes M[N(EPR₂)₂]₃ (M = U, Pu, La, Ce; E = S, Se, Te; R = Ph, iPr, H)^{77,78}. Ils évaluent successivement l'influence du cation M, de l'atome donneur E et du substituant alkyle R sur la covalence de la liaison M-E. Par exemple, en comparant les distances obtenues pour le ligand OPR₂ et TePR₂ dans ces complexes ils obtiennent les résultats suivants (figure 13):

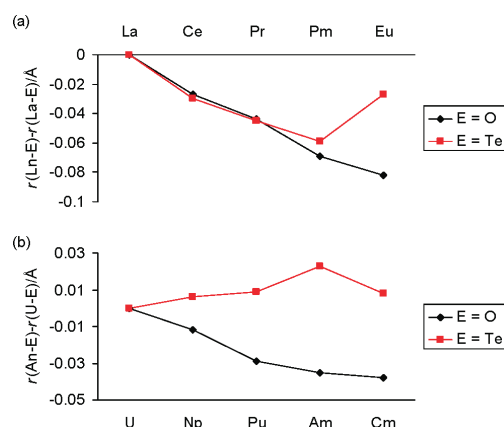


Figure 13 : Variation des distances M-E (relatives aux distances La-E et U-E) dans les complexes M[N(OPH₂)₂]₃ et M[N(TePH₂)₂]₃ - M = Ln (a) et M = An (b). Distances calculées par DFT et comparées dans l'article aux données expérimentales disponibles⁷⁹.

Pour la série des lanthanides, l'augmentation du caractère mou du ligand a peu d'influence sur la longueur de liaison et on peut observer dans les deux cas une diminution liée à la contraction lanthanidique (à l'exception de l'euporium dont la configuration électronique $4f^6$ est favorable aux donations ligand-métal). Pour les complexes d'actinides, la contraction actinidique n'est observée que dans le cas des complexes formés avec un ligand dur (O). L'évolution des distances An-Te est plus surprenante ; les auteurs attribuent l'évolution dans la série des actinides à des effets électroniques. La figure 14 est complémentaire de la figure 13, les différences de charges correspondant aux deux types de complexes précités y sont représentées :

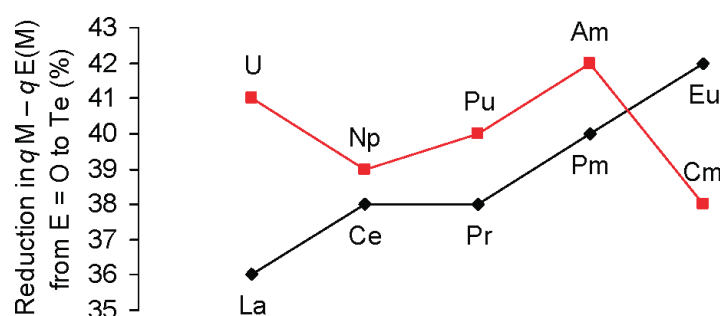


Figure 14: Comparaison des différences de charge $qM - qE$ ($E = O$ et Te) dans les complexes $M[N(EPH_2)_2]_3$.

On notera que les valeurs obtenues pour les lanthanides sont globalement inférieures aux actinides ce qui suggère que les lanthanides forment des liaisons plus ioniques quelle que soit la nature du ligand. Il est également notable que les différences de charges An-E et les distances observées Figure 14 évoluent inversement pour U-Np-Pu. Soit, l'allongement de la distance pouvant être associé à un transfert de charge plus faible lorsque Z augmente. L'américium et le curium sont à exclure de ce raisonnement pour des raisons similaires à celle décrite pour l'euporium précédemment.

Enfin les analyses de population électronique et d'orbitales moléculaires révèlent que les orbitales $4f$ du Lanthane contribuent de façon négligeable à la formation de liaison à caractère covalent contrairement aux orbitales $5f$ de l'uranium impliquées dans la liaison. Ces analyses montrent également que l'implication des orbitales $4f$ et $5f$ pour la formation d'orbitales à caractère covalent augmente en avançant dans les séries des actinides et des lanthanides. Par opposition l'effet inverse est observé pour les orbitales $5d$ qui contribuent moins à la liaison lorsque Z augmente.

Enfin, en changeant le substituant R, il est également possible de changer la géométrie des complexes. Dans ce cas, les auteurs notent une augmentation de la contribution des orbitales f pour la formation des orbitales moléculaires de valence dans le cas des complexes à coordinance 9 par rapport aux complexes à coordinance 6.

Une autre famille de la chimie organométallique a été étudiée avec les actinides. Il s'agit des complexes formés à partir de ligands cycliques. Le ligand cyclopentadienyl (Cp), C_5H_5 , est un ligand fondamental en chimie de coordination depuis la synthèse du ferrocène en 1951⁸⁰. C'est moins de 20 ans plus tard, en 1968, que Streitwieser et al.⁸¹ réussirent à synthétiser l'uranocène. L'existence et la stabilité d'un tel composé qui implique un type d'interactions bien spécifique entre un élément du bloc f à bas degré d'oxydation (+III et +IV) et un ligand organique, suscita rapidement un grand intérêt auprès des communautés de théoriciens ou d'expérimentateurs.

Une revue des expériences et des calculs théoriques réalisés sur les complexes d'actinides réalisés à partir du ligand cyclopentadiène⁸² arrive à la conclusion que la liaison actinide-Cp est plus covalente que la liaison lanthanide-Cp mais plus ionique que la liaison métal de transition -Cp. Également, cette étude démontre que la liaison An-Cp est plus covalente que la liaison An-allogène ou An-H. L'étude des propriétés spectroscopiques (photoémission) et de la susceptibilité magnétique⁸³ des complexes $Cp_4Th(IV)$ et $Cp_4U(IV)$ couplée à des calculs QR-MS ont mis en évidence une donation significative des orbitales π_2 du Cp vers les orbitales 5f et 6d des actinides soulignant le fort caractère covalent de la liaison An-Cp. Enfin l'analyse des populations électroniques de Mulliken réalisée sur l'uranocène⁸⁴ montre une charge de +0.98 sur l'uranium (degré d'oxydation formel +IV) qui suggère une liaison covalente. La distribution des électrons sur les couches de valence étant la suivante :

- 0.43 sur l'orbitale 7s,
- 0.11 sur les orbitales in 7p,
- 1.98 sur les orbitales 6d,
- et 2.50 sur les orbitales 5f,

Cette analyse suggère encore une fois une implication forte des orbitales de valence 5f et 6d dans la formation de la liaison chimique actinide-ligand.

4. Bilan de l'étude bibliographique

Afin d'étudier la nature de la liaison actinide ligand et de la comparer à la liaison lanthanide ligand, nous avons opté pour la chimie des briques hexacyanoferrates $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{n-}$. Nous avons vu que ces briques moléculaires très rigides contraignent le système chimique et permettent de former une famille de complexes structuralement homogène avec les actinides du début de la série et les lanthanides. Cette propriété nous permettra de comparer raisonnablement les deux familles de complexes. Par ailleurs nous avons énuméré certaines des propriétés électroniques des hexacyanoferrates de métaux de transition. Leurs propriétés sont favorables à l'apparition de phénomènes de transfert de charge. Enfin, la description des propriétés électroniques des actinides et de la liaison actinide-ligand effectuée dans cette introduction nous permettra d'aborder l'étude des hexacyanoferrates d'actinide en perspective avec ces éléments théoriques et donc ainsi, de mieux appréhender les évolutions et les différences de propriétés entre les composés d'actinide et de lanthanide.

Bibliographie

- ¹ Дмитрий Иванович Менделеев ; ОСНОВЫ ХИМИИ ; (Dmitri Ivanovitch Mendeleïev, Principes de la chimie) ; Saint-Petersbourg. **1906**.
- ² G.T.Seaborg ; *American Scientist*. 68, 279-289.
- ³ Sharpe A. G.; *The Chemistry of Cyano Complexes of transition metals*; New York : Academic Press.**1976**, 18, 283.
- ⁴ H.J. Buser; D. Schwarzenbach; W. Petter; A. Ludi. *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2704.
- ⁵ F. Herren; P. Fischer; A. Ludi; W. Hälg. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 956.
- ⁶ R. J. Mortimer; J. R. Reynolds; *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 2226.
- ⁷ S. S. Kaye; J. R. Long. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6506.
- ⁸ D. F. Thompson; C. O. Church. *Pharmacotherapy*. **2001**, 21, 1364.
- ⁹ M. M. Miller; M. A. Patel; T. Coon. *Hospital Pharmacy*. **2005**, 9, 796.
- ¹⁰ S. Ayrault; B. Jimenez; E. Garnier; M. Fedoroff; D.J. Jones; P. Day. *J. Solid. State. Chem.* **1998**, 141, 475.
- ¹¹ I. Luiz de Mattos; L. Gorton; T. Ruzgas. *Biosensors and bioelectronics*. **2003**, 18, 193.
- ¹² M. M. Miller; M. A. Patel; T. Coon. *Hospital Pharmacy*. **2005**, 9, 796.
- ¹³ D. F. Thompson; C. O. Church. *Pharmacotherapy*. **2001**, 21, 1364.
- ¹⁴ S. Ferley; T. Mallah ; R. Ouhaes ; P. Veillet ; M. Verdaguer. *Nature*. **1995**, 378, 701.
- ¹⁵ R. J. Mortimer; J. R. Reynolds. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 2226.
- ¹⁶ S. S. Kaye; J. R. Long. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6506.
- ¹⁷ S. M. Holmes; G. S. Girolami. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5593.
- ¹⁸ W. Kosaka; H. Tokoro; T. Matsuda; K. Hashimoto; S. Ohkoshi. *J. Phys. Chem. C*. **2009**, 113, 15751–15755.
- ¹⁹ T. S. Venkatakrishnan; C. Duhayon; N. Gogoi; J. P. Sutter. *Inorganica Chimica Acta*. **2011** in press.
- ²⁰ M. Shatruk; C.Avenado; K. R. Dunbar. *Progress in Inorg, Chem.* **2009**, 56.
- ²¹ G. W. Beall; D. F. Mullica; W. O. Milligan. *Acta Cryst.* **1978**, B34, 1446.
- ²² D. F. Mullica; W. O. Milligan; J. D. Oliver. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1979**, 15, 1.
- ²³ W.O. Milligan; D. F. Mullica; H. O. Perkins. *Inorg. Chim. Acta*. **1982**, 60, 35.
- ²⁴ D. F. Mullica; E. L. Sappenfield. *Powder Diffraction*. **1989**, 4, 101.
- ²⁵ F. Mullica; E. L. Sappenfield; H. O. Perkins. *J. Solid State Chem.* **1989**, 78, 301.

-
- ²⁶ F. Goubard; A. Tabuteau. *J. Solid State Chem.* **2002**, 167, 34.
- ²⁷ F. Goubard; A. Tabuteau. *Struct. Chem.* **2003**, 14, 257.
- ²⁸ D. F. Mullica; E. L. Sappenfield; T. A. Cunningham. *J. Solid State Chem.* **1991**, 91, 98.
- ²⁹ F. Hulliger; M. Landolt; H. Vetsch. *J. Solid State Chem.* **1976**, 18, 283.
- ³⁰ W. Xiaoyu; Y. Yukawa; Y. Masuda. *J. Alloys. Comp.* **1999**, 290, 85.
- ³¹ L. P. Zhang; X. J. Zhou; T. C. Mak; P. A. Tanner. *Polyhedron.* **2007**, 26, 4019.
- ³² F. Hulliger; M. Landolt; H. Vetsch. *J. Solid State Chem.* **1976**, 18, 283.
- ³³ W. Xiaoyu; Y. Yukawa; Y. Masuda. *J. Alloys. Comp.* **1999**, 290, 85.
- ³⁴ A. Domman; H. Vetsch; F. Hulliger. *Acta Cryst.* **1990**, C46, 1992.
- ³⁵ M.C. Navarro; E. V. Pannunzio-Miner; S. Pagola; M. I. Gomez; R. E. Carbonio. *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 847.
- ³⁶ X. Zhou; W.-T. Wong; M. D. Faucher; P. A. Tanner. *J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 3057.
- ³⁷ H. H. Anderson. *Natl. Nucl. Energy Series Div. IV. 14B*, 801.
- ³⁸ G. T. Seaborg; J. J. Katz. *The Actinide Elements*. New York, Toronto, London: Mc Graw-Hill Book Compagny, Inc.. **1954**, 14B, 427.
- ³⁹ J. Krtil. *Radiochimica Acta.* **1967**, 7, 30.
- ⁴⁰ D. Meyer; S. Fouchard; E. Simoni and C. DenAuwer.
- ⁴¹ Y. Kulyako; P. Moisy; M. Lecomte; C. Madic; T. Trofimov; S. Perevalov; M. Samsonov; B. Myasoedov. *Radiochimica Acta.* **2003**, 91, 5–10.
- ⁴² L. P. Zhang; P. A. Tanner ; T. C. Mak. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1543.
- ⁴³ X. L. Xu; F. Hulliger. *J. Solid State Chem.* **1989**, 80, 120.
- ⁴⁴ E. N. Chelebaeva; A. A. Trifonov; J. E. Larionov; Y. Guari; R. A. Sa Fereira; L. D. Carlos; F. A. Almeida Paz; Ch. Guérin. *Russ.Chem.Bull., Int.Ed.*, February, **2010**, 59.
- ⁴⁵ I. Bonhoure; C. Den Auwer; C. Cartier dit Moulin; P. Moisy; J.-C. Berthet; C. Madic. *Can. J. Chem.* **2000**, 78, 1305.
- ⁴⁶ G. Dupouy; I. Bonhoure; S.D. Conradson; T. Dumas; C. Hennig; C. Le Naour; P. Moisy; S. Petit; A.C. Scheinost; E. Simoni; C. Den Auwer. *Eu. J. Inorg. Chem.* **2011**, 10, 1560-1569.
- ⁴⁷ M. Giorgetti; M. Berrettoni; A. Filipponi; P. R. Kulesza; R. Marassi. *Chemical Physics Letters.* **1997**, 275, 108-112.
- ⁴⁸ Y. Moritomo; K. Kato; A. Kuriki. *J.PHYS.SOC. OF JAPAN.* **2003**, 72, 10, 2698-2698.
- ⁴⁹ Y. Jean; F. Volatron. *Structure électronique des molécules*, Ediscience , Paris , **1993**.
- ⁵⁰ W. B. Jensen. *J. Chem. Educ. "The Origin of the "Delta" Symbol for Fractional Charges".* **2009**, 86, 545.
- ⁵¹ L. Pauling. *JACS.*, **1932**, 54 (9), 3570-3582.

-
- ⁵² Christophe Iung ; Enric Canadel. *Description orbitale de la structure des solides*, Ediscience International.
- ⁵³ L. Pauling. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54 (9), 3570-3582.
- ⁵⁴ T. A. Albright; J. K. Burdett; M. Whangbo. *Orbital Interactions in Chemistry*; New York : Wiley and Sons. **1985**, 464.
- ⁵⁵ E. I. Solomon. *Inorganic Spectroscopys An Overview. Comments Inorg. Chem.* **1984**, 3, 227-320.
- ⁵⁶ E. I. Solomon; M. Hanson. *In Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*; New York: Eds. John Wiley & Sons. **1999**, II, 1-130.
- ⁵⁷ M.B. Robin; P. Day. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, 10, 247.
- ⁵⁸ R. LeBris, Ph.D Thesis Univ. Bordeaux. I
- ⁵⁹ C. Avendano; M.G. Hilfiger; A. Prosvirin et al. *JACS.* **2010**, 38-132; 13123-13125
- ⁶⁰ D. Visinescu; C. Desplanches ; I. Imaz ; V. Bahers ; R. Pradhan ; F. A. Villamena ; P. Guionneau ; J.P. Sutter. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (31), 10202–10212.
- ⁶¹ E. Glueckauf; H. A. McKay. *Nature.* **1950**, 165, 594.
- ⁶² L. I. Katzin. *Nature.* **1950**, 166, 605.
- ⁶³ K. Jr. Street; G. T. Seaborg. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 2790.
- ⁶⁴ E. C. Baker; G. W. Halstead; K. N. Raymond. *Struct. Bonding (Berlin).* **1976**, 25, 23.
- ⁶⁵ M. Dolg; *Encyclopedia of Computational Chemistry*; volume 5, Lanthanides and Actinides session **1998**.
- ⁶⁶ Schreckenbach, Hay, Martin, *J. Comp. Chem.* **1999**, 20, 70.
- ⁶⁷ H. M. Crosswhite; W. T. Carnall; A. P. Paszek. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5103.
- ⁶⁸ G. T. Seaborg. *Radiochim. Acta.* **1993**, 61, 115.
- ⁶⁹ P.J. Hay and al.. *Los Alamos Science.* **2000**, 26, 382.
- ⁷⁰ P. Thuery & al.. *Acta Cryst C51.* **1995**, 1300.
- ⁷¹ M. Miguiritchian; D. Guillaneux; D. Guillaumont; P. Moisy; C. Madic; M. P. Jensen; K. L. Nash. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1404.
- ⁷² M. A. Denecke; A. Rossberg; P. J. Panak; M. Weigl; B. Schimmelpfennig; A. Geist. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8418.
- ⁷³ T. Mehdoui; J.-C. Berthet; P. Thuéry; M. Ephritikhine. *Chem. Commun. (Cambridge)* **2005**, 2860.
- ⁷⁴ J. G. Brennan; S. D. Stults; R. A. Andersen; A. Zalkin. *Organometallics.* **1988**, 7, 1329.
- ⁷⁵ L. Karmazin; M. Mazzanti; J. Pécaut. *Chem. Commun. (Cambridge)* **2002**, 654.

-
- ⁷⁶ M. Mazzanti; R. Wietzke; J. Pe'caut; J.-M. Latour; P. Maldivi; M. Remy. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2389.
- ⁷⁷ Andrew J. Gaunt; Sean D. Reilly; Alejandro E. Enriquez; Brian L. Scott; James A. Ibers; Perumal Sekar; Kieran I. M. Ingram; Nikolas Kaltsoyannis and Mary P. Neu. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 29-41.
- ⁷⁸ I. M. Ingram; Matthew J. Tassell; Andrew J. Gaunt; Nikolas Kaltsoyannis. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7824-7833.
- ⁷⁹ A. J. Gaunt; S. D. Reilly; A. E. Enriquez; B. L. Scott; J. A. Ibers; P. Sekar; K. I. M. Ingram; N. Kaltsoyannis; M. P. Neu. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 29.
- ⁸⁰ T. J. Kealy; P. L. Pauson. *Nature*. **1951**, *168*, 1039-1040.
- ⁸¹ A. Jr. Streitwieser ; U. M Wer-Westerhoff. *JACS* **1968**, *90*, 7364.
- ⁸² C. J. Burns; B. E. Bursten. *Comm. Inorg. Chem.* **1989**, *2*, 61.
- ⁸³ H.-D. Amberger; R. D. Fischer; B. Kanellakopulos. *Z. Naturforsch.B.* **1976**, *31*, 12-21.
- ⁸⁴ Agnes H. H. Chang and Russell M. Pitzer *JACS*. **1989**, *111*, 2502-2507.

Chapitre I : **Méthodologie et** **stratégie de synthèse**

Rappelons que l'objectif de cette étude est d'améliorer notre compréhension des effets d'ionocovalence de la liaison actinide-ligand. Pour cela nous aurons recours à plusieurs sondes spectroscopiques, en particulier la spectroscopie d'absorption X appliquée aux solides moléculaires hexacyanoferrates d'actinide.

Dans ce chapitre, nous rappelons premièrement les principes liés à l'utilisation des techniques d'absorption X pour l'étude des structures électroniques dans des molécules ou des complexes. En effet si un public de plus en plus large emploie la spectroscopie d'absorption X dans le but de déterminer la structure locale autour d'un atome absorbeur (E.X.A.F.S (Extended X-ray Absorption Fine Structure), l'étude des seuils d'absorption X permet également de sonder la structure électronique. Nous justifions ici la sélection des seuils les plus pertinents pour évaluer le caractère ionocovalent dans les liaisons chimiques métal-ligand. Nous verrons également comment extraire des informations de l'étude des seuils d'absorption au travers d'exemples de la littérature pour lesquels la spectroscopie d'absorption X a été appliquée à des complexes de métaux de transition ou d'actinide :

- qualitativement, en se basant sur des arguments relatifs à la symétrie et à la théorie des orbitales moléculaires.
- quantitativement, à l'aide de calculs de chimie théorique.

Nous utiliserons ces outils pour les composés d'intérêt de ce travail au chapitre III.

Est également décrite dans ce chapitre la stratégie globale utilisée pour la synthèse des différents complexes hexacyanoferrates au laboratoire. Les propriétés spécifiques des ligands hexacyanoferrates (basicité de Lewis, redox) ainsi que celles des actinides (redox, propension à l'hydrolyse des actinides IV, propriétés des actinides en solution) ont dû être prises en compte afin d'élaborer une stratégie de synthèse efficace. Nous présentons donc la démarche utilisée pour aboutir à la formation des complexes hexacyanoferrates. Le résultat des analyses FTIR et certains seuils d'absorption X sont également présentés. Nous nous basons sur ces résultats pour sélectionner les composés les plus pertinents à étudier et pour appréhender les phénomènes notamment redox intervenant lors de certaines synthèses. Cette description de la stratégie de synthèse sera composée de deux parties. La première partie est consacrée aux complexes synthétisés en phase aqueuse à partir des briques moléculaires ferrocyanures et ferricyanures. Nous traitons ensuite dans la seconde partie des synthèses et des résultats d'analyses (FTIR, XANES, DRX sur monocristal) pour les composés synthétisés dans le solvant dyméthylformamide.

1- Liaison chimique et spectroscopie d'absorption X

Les techniques d'absorption des rayons X s'imposent depuis plusieurs années comme un outil de choix pour sonder la structure électronique de nombreux systèmes chimiques incluant les complexes métalliques. Dans ce cas, elles ont l'avantage d'être sélectives de l'atome sondé qui peut donc être, selon l'énergie du rayonnement X utilisé, le cation métallique ou le ligand. Toujours selon l'énergie du rayonnement incident sélectionné, il est possible d'observer différents type de transitions, des orbitales de cœur vers les orbitales frontières. Ces transitions sont dépendantes du nombre quantique principal, s , et du nombre quantique orbitaire, l , de l'électron de cœur, et obéissent, dans l'approximation dipolaire, aux règles de transition de Laporte : $\Delta S=0$ et $\Delta L= +1$ ou -1 .

Par exemple, dans le cas des complexes de métaux de transition, il est possible de sélectionner l'énergie des transitions adéquate permettant de sonder les orbitales de valence à caractère p ou d du métal. En spectroscopie d'absorption X ces transitions sont appelées seuils d'absorptions selon la nomenclature de la figure 15:

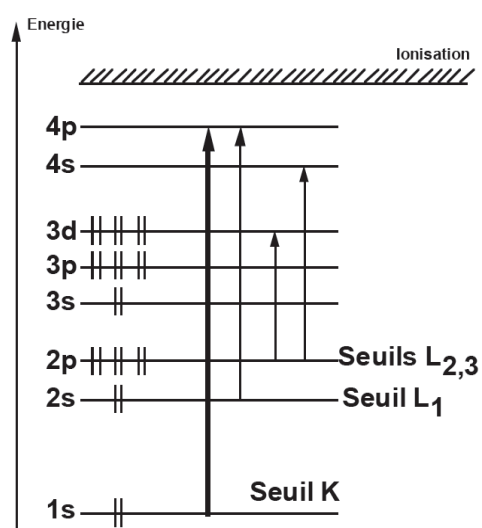


Figure 15: Différents seuils d'absorptions pour un métal de transition $3d^1$.

Le seuil K désigne une transition impliquant un électron de l'orbitale 1s de l'atome considéré. Les seuils L correspondent à l'éjection d'électrons depuis les orbitales 2s et 2p de l'atome absorbeur. On distingue le seuil L_1 correspondant à l'excitation d'électrons 2s et les seuils $L_{2,3}$ correspondant à des transitions d'électrons 2p. Dans ce cas la création d'un trou de symétrie 2p entraîne le couplage spin-orbite au niveau des orbitales de cœur ($l=1$ et $s=1/2$) et conduit à des valeurs de $j=3/2$ ou $1/2$. A ces deux états sont associés les seuils L_2 et L_3 correspondant

aux transitions $2p^6 3d^n \rightarrow 2p^5 3d^{n+1}$ (état initial $p_{3/2}$ pour le seuil L_3 et à plus haute énergie, état $p_{1/2}$ pour le seuil L_2). Pour les éléments plus lourds comportant plus d'électrons, d'autres transitions sont accessibles. Les seuils M_n , N_n , et O_n correspondent respectivement à l'excitation d'électrons des troisièmes, quatrièmes et cinquième couches électroniques de l'atome absorbeur. Toujours dans le cas des complexes de métaux de transition, il est possible de sonder les orbitales atomiques du ligand impliquées dans la liaison de coordination (par exemple le seuil K : $1s \rightarrow np$ du ligand). Comme nous l'avons décrit en introduction, la formation de liaisons métal-ligand peut impliquer des effets de covalence qui induisent la formation d'orbitales moléculaires mixtes métal/ligand. On dispose donc de plusieurs sondes complémentaires (seuils des métaux et seuils des ligands) de la structure électronique de ces orbitales moléculaires (vacantes ou partiellement vacantes) formées par recouvrement des orbitales atomiques du métal et du ligand. La figure 16² est une représentation schématique de l'interaction orbitalaire d'un métal et de son ligand dans un complexe de coordination. Sur le diagramme, une vision schématique des différentes transitions (K, L_{II} , L_{III}) accessibles est représentée.

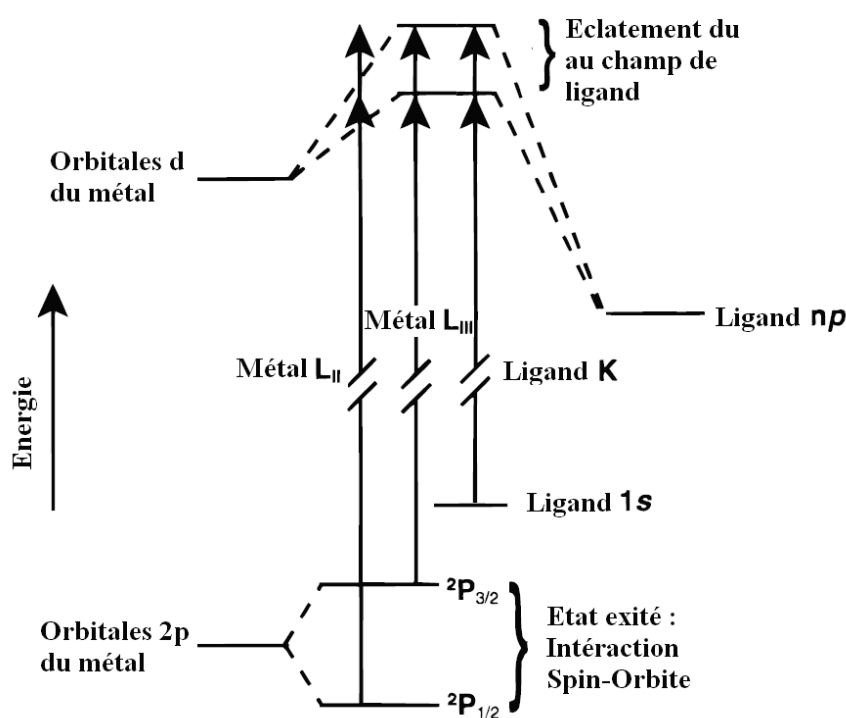


Figure 16 : Représentation schématique des transitions des seuils K du ligand et L du métal. L'éclatement de l'état initial 2p du métal est dû à l'interaction spin-orbite dans les niveaux de cœur à l'état excité. L'éclatement des orbitales de valence (d du métal et p du ligand) est dû au caractère covalent de liaison métal–ligand d'après Izumi & al..

Lors des études menées par Hodgson et al. sur des complexes de métaux de transition, la complémentarité des seuils d'absorption $X^{3,4,5,6,7,8}$ du métal et du ligand permet de décrire les propriétés électroniques de nombreux complexes, notamment le recouvrement orbitalaire et la participation des orbitales de valence du métal et du ligand aux OM. Ces études s'appuient sur l'examen des seuils d'absorption du ligand^{9,10} ou du métal¹¹ ou les deux³⁻⁸. Le formalisme utilisé, tiré de la théorie LCAO (chapitre 1, équation 1), considère uniquement la partie orbitalaire de la fonction d'onde multiélectronique ϕ qui est réduite à la seule fonction d'onde Ψ décrivant les orbitales moléculaires impliquées dans la transition. Le caractère covalent de la liaison est quantifié en utilisant le formalisme suivant :

- Les orbitales frontières formées par l'interaction métal-ligand contiennent à la fois un caractère métallique et non métallique :

$$|\Psi^*\rangle = (1 - \alpha^2)^{1/2} |\psi_M\rangle - \alpha |\psi_L\rangle$$

Où : $|\Psi^*\rangle$ = fonction d'onde d'une orbitale moléculaire antiliante

$|\psi_M\rangle$ = fonction d'onde de l'orbitale atomique du métal impliqué dans la liaison

$|\psi_L\rangle$ = fonction d'onde de l'orbitale atomique du ligand impliquée dans la liaison

α^2 = coefficient représentant la participation du ligand dans la formation de Ψ^*

- L'intensité du seuil observé pour la transition $1s \rightarrow np$ du ligand ($I(\text{ligand } 1s \rightarrow \Psi^*)$) est proportionnelle au caractère p présent dans l'orbitale frontière Ψ^* :

$$I(\text{ligand } 1s \rightarrow \Psi^*) = \alpha^2 I(\text{ligand } 1s \rightarrow np)$$

- De façon symétrique, l'intensité du seuil observé pour les transitions $2p \rightarrow nd$ du métal $I(\text{métal } 2p \rightarrow \Psi^*)$ est proportionnelle au caractère d présent dans l'orbitales frontière Ψ^* :

$$I(\text{metal } 2p \rightarrow \Psi^*) = (1 - \alpha^2) I(\text{metal } 2p \rightarrow nd)$$

On obtient, à condition de disposer d'une référence adéquate, une mesure directe de la covalence car l'intensité du seuil sera représentative du mélange entre orbitales d du métal et orbitales p du ligand. L'évaluation de la covalence peut également être comparée, par exemple, à des données obtenues par des méthodes théoriques telles que la DFT⁸³.

Il est également possible d'aborder la question de la covalence sous l'angle du transfert de charge. En effet, on observe généralement un transfert de charge (ou de densité électronique) entre le ligand et le métal lors de la formation de la liaison métal-ligand. Étant donné que l'énergie des seuils d'absorption X est proportionnelle à la charge effective de l'atome sonde^{12,13,14}, les variations de cette dernière pourront être reliées aux phénomènes de transfert de charge.

La spectroscopie d'absorption X permet donc de sonder expérimentalement la structure électronique de nombreux complexes de métaux de transition. Cette méthodologie a été notamment appliquée aux seuils des métaux de transition pour caractériser des complexes analogues au bleu de Prusse dont les propriétés optique et magnétique impliquent des interactions covalentes métal-ligand¹⁵¹⁶¹⁷. Par ailleurs, le développement de nouvelles technologies optiques ou électroniques rendent aujourd'hui accessibles les seuils d'absorption des éléments les plus légers de la classification tels que l'oxygène (seuil K à 543eV), l'azote (seuil K à 410 eV) et le carbone (seuil K à 285 eV). Pour les analogues du bleu de Prusse, peu d'études font appel aux seuils d'absorption du ligand, et il n'existe pas de données bibliographiques concernant l'utilisation des seuils d'absorption du carbone ou de l'azote dans ces composés.

En revanche, les seuils d'absorption X des ligands ont été récemment utilisés pour sonder la covalence dans une série de complexes d'actinides en comparaison avec les analogues de métaux de transition. En effet, Kosimor et al. ont analysé par spectroscopie d'absorption X une série structuralement homogène de complexes de type $(C_5Me_5)_2MCl_2$ (M= Ti, Zr, Hf, Th, U)¹⁸ (Figure 17).

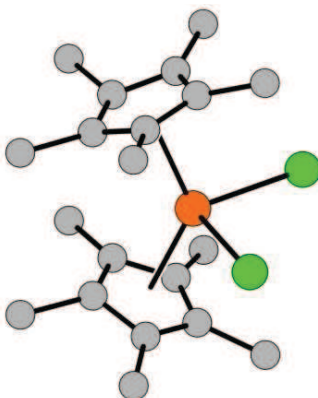


Figure 17 : Complexe $(C_5Me_5)_2MCl_2$: en vert le chlore en orange M (actinide ou métal de transition) en gris Cp (le ligand pentaméthylcyclopentadiényle)

Les auteurs utilisent le seuil K du chlore pour déterminer l'implication des orbitales 3d dans la formation de la liaison actinide-chlore. La figure 18 présente ces seuils pour les complexes $(C_5Me_5)_2MCl_2$ ($M = Ti, Zr, Hf, Th, U$). Le pré-seuil entre 2820eV et 2825eV correspond aux transitions vers des orbitales moléculaires contenant un caractère 3p. Le seuil observé à 2828eV correspond aux transitions vers les orbitales 4p du chlore qui ne sont pas impliquées dans la formation de la liaison métal-ligand.

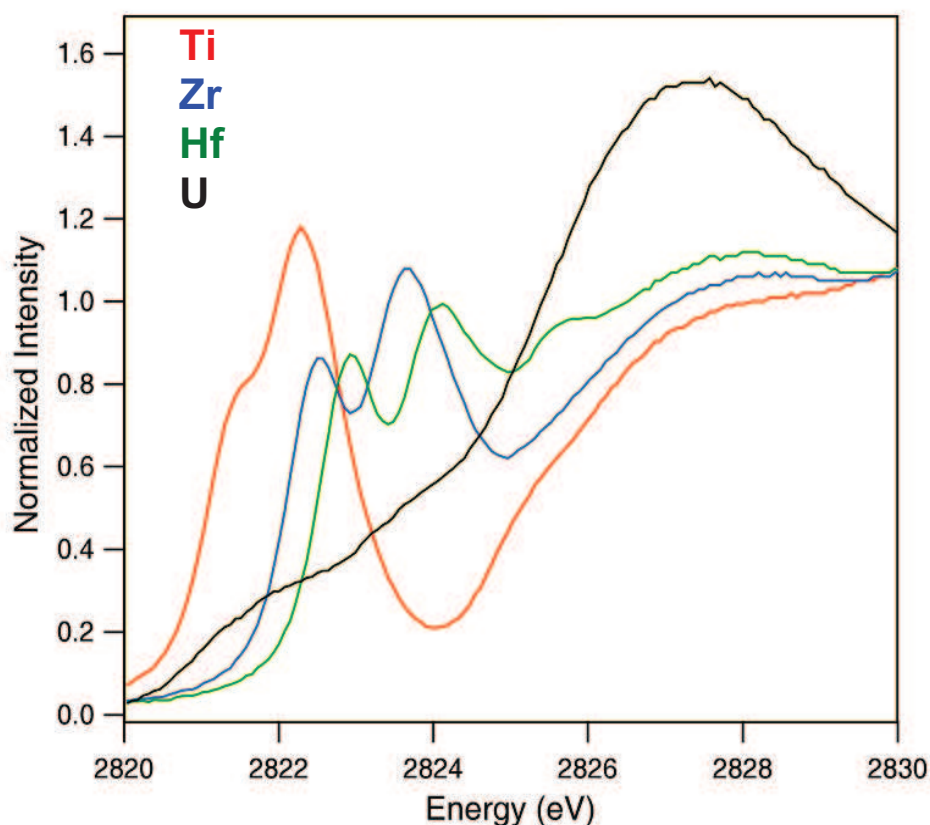


Figure 18 : Seuils K du chlore pour les complexes $(C_5Me_5)_2MCl_2$ (en rouge pour $M=Ti$, bleu pour $M=Zr$, vert pour $M=Hf$ et noir pour $M=U$)

L'intensité du pré-seuil est proportionnelle à la participation des orbitales $3p_{Cl}$ dans la formation d'orbitales moléculaires avec l'uranium ou le métal de transition. Elle est d'autant plus grande que le pré-seuil est intense. L'intensité relative du pré-seuil par rapport à celle du seuil permet donc d'évaluer le caractère 3d dans les orbitales de valence. On constate une diminution de l'intensité du pré-seuil lorsque l'atome de chlore forme des liaisons avec l'uranium (versus les métaux de transition). Les auteurs attribuent cette évolution à la diminution de la donation $Cl \rightarrow M$ dans la série de complexes du titane à l'uranium ($Ti > Zr > Hf > U$). Ils relient ensuite l'intensité du préseuil à la participation des orbitales atomiques du chlore dans la formation des orbitales moléculaires du complexe (Tableau 1) :

	Intensité du préseuil	%Cl 3p expérimental	%Cl 3p theorique (DFT)
Cp*2Ti	1.63	23	16
Cp*2Zr	1.59	23	14
Cp*2Hf	1.53	22	12
Cp*2U	0.64	9	10

Tableau 1 : Résultats de l'analyse des seuils du chlore par Kosimor et al.

Les auteurs obtiennent ainsi 9% de caractère 3p par atome de chlore dans le cas l'uranium et 22-23% pour les métaux de transition. Ces résultat montrent que, bien qu'inférieure aux valeurs obtenues pour les métaux de transition, la contribution des orbitales 3p du chlore dans le cas de l'uranium est représentative de la formation d'une liaison partiellement covalente (si la définition de la covalence considérée est celle du recouvrement orbitalaire).

Nous avons décrit la démarche employée par certains auteurs pour sonder la structure électronique de complexes moléculaires à l'aide de la spectroscopie d'absorption X. Au travers de l'exemple présenté ci-dessus, nous avons vu que ces méthodes d'analyse peuvent également être mise en œuvre pour évaluer la covalence dans les complexes impliquant des actinides (à condition de disposer d'installations adaptées à l'utilisation de matériaux radioactifs).

Dans notre travail, nous comparons les complexes hexacyanoferrates d'actinides aux équivalents lanthanides en caractérisant les liaisons dans ces complexes par spectroscopie d'absorption X. Dans le paragraphe suivant nous décrivons la procédure employée pour la synthèse de ces complexes ainsi que les premières caractérisations effectuées sur les composés obtenus.

2 : Composés An(IV)/Fe(II), An(IV)/Fe(III) et Ln(III)/Fe(II), Ln(III)/Fe(III) : Synthèses, infrarouge et degrés d'oxydation

a) Stratégie générale de synthèse

L'ensemble des synthèses a été réalisé dans des conditions d'acidité et de concentration les plus similaires possibles afin de s'affranchir d'effets éventuels liés à des variations dans les conditions opératoires. Cependant, la nature très dure des cations actinides +IV et leur propension à s'hydrolyser nous ont conduit à augmenter l'acidité dans le cas des synthèses impliquant Np^{4+} et Pu^{4+} . A l'inverse, les synthèses impliquant les cations lanthanides (qui ont été effectuées au laboratoire LBNL de Berkeley), ont été réalisées dans des milieux neutres pour des raisons liées aux contraintes de gestion des déchets dans ce laboratoire. Dans tous les cas, l'hydrolyse du cation, même partielle, a été évitée.

Pour simplifier l'écriture des complexes dans ce document, nous appliquons une nomenclature dans laquelle seuls les cations et leurs degrés d'oxydation dans la solution de départ seront mentionnés. On notera $\text{M}(\text{Y})/\text{Fe}(\text{X})$.

Avec :

- $\text{M}(\text{Y})$ = cation actinide, lanthanide ou métal de transition au degré d'oxydation Y
- $\text{Fe}(\text{X}) = [\text{Fe}^{\text{X}}(\text{CN})_6]^{n-}$ ligand hexacyanoferrate ($\text{X} = \text{II}$; $n = -4$) ou ($\text{X} = \text{III}$; $n = -3$)

Au cours des synthèses, deux solutions sont préparées. L'une à partir d'un sel de nitrate ou de chlorure du cation M dissout dans une solution préalablement acidifiée ou non selon la nature du cation M. L'autre solution est obtenue à partir du sel de ferro- ou ferricyanure de potassium commercial $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dissout dans une solution identique à celle utilisée pour le cation M. Les deux solutions sont alors ajoutées l'une à l'autre pour former le solide moléculaire hexacyanoferrate d'actinide ou de lanthanide objet de notre étude. Un bilan général des synthèses réalisées est présenté ci-après :

1- 1- $\text{M}(\text{Y}) / \text{Fe}(\text{II})$

Comme nous l'avons déjà précisé, les synthèses ont été réalisées dans l'eau distillée ou dans un milieu acidifié avec l'acide chlorhydrique 0.2 M, 0.5M ou 2M pour éviter d'éventuelles réactions d'hydrolyse (détails des synthèses en Annexe A-a). L'utilisation de cet acide a été préférée à celle de l'acide nitrique afin d'éviter la présence d'un anion trop complexant susceptible de parasiter la réaction de complexation. On observe la formation immédiate d'un précipité lors de l'ajout des deux solutions. Le précipité est alors séparé de la solution par centrifugation puis lavé et séché en trois étapes (eau acidifiée, alcool et acétone). L'ensemble des complexes **M(Y)/Fe(II)** est recensés dans le tableau 2 :

Cation ajouté au ferrocyanure	Cinétique de précipitation	Couleur du précipité	Nom du composé
Th ⁴⁺	Instantanée	Blanc (devient bleu)	Th(IV)/Fe(II)
U ⁴⁺	Instantanée	Vert	U(IV)/Fe(II)
Np ⁴⁺	Instantanée	Rouge foncé	Np(IV)/Fe(II)
Pu ⁴⁺	Instantanée	Noir	Pu(IV)/Fe(II)
Hf ⁴⁺	Instantanée	Blanc (devient bleu)	Hf(IV)/Fe(II)
La ³⁺	instantanée	Blanc (devient bleu)	La(III)/Fe(II)
Ce ³⁺	Instantanée	Marron clair	Ce(III)/Fe(II)
Nd ³⁺	instantanée	Violet clair	Nd(III)/Fe(II)

Tableau 2 : Complexes synthétisés à partir de la brique moléculaire $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\}^{4-}$

2- M (Y) / Fe (III)

Pour cette famille de composés, le milieu réactionnel est identique à celui utilisé pour la formation des complexes M(Y)/Fe(II) et les solutions contenant les réactifs ont été préparées de manière analogue. La première solution contient le cation M et l'autre solution l'anion ferricyanure $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}^{3-}$. Dans ce cas la précipitation du complexe n'est pas instantanée. Le précipité obtenu après quelques heures, ou plusieurs jours selon le cation utilisé est séparé par centrifugation puis lavé dans un mélange eau (acide) éthanol et séché. On notera également que les solutions de ferricyanure conservées en milieu acide ont tendance à se dégrader en formant du bleu de Prusse. Ce processus serait lié à la lente réduction photochimique du ferricyanure en ferrocyanure¹⁹. Nous avons également constaté que ce phénomène pouvait être catalysé par la présence d'acide en solution. En effet, l'acidité peut favoriser la rupture des liaisons Fe-CN permettant l'accélération de la cinétique de formation de ponts cyano $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$.

Le bilan des réactions effectuées pour cette série de composés est recensé dans le tableau 3 :

Cation ajouté au ferrocyanure	Couleur du précipité	Temps pour la précipitation du complexe
Th	Blanc	Pas de précipitation sans ajout d'éthanol + 5 jours
U	Vert	Instantanée
Np	Rouge foncé	3 heures
Pu	Noir	5 jours
La	Blanc	Pas de précipitation sans ajout d'éthanol
Nd	Violet clair	Pas de précipitation sans ajout d'éthanol

Tableau 3 : Complexes synthétisés à partir de la brique moléculaire $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}^{3-}$

Pour l'ensemble des synthèses effectuées avec le ferricyanure, la réaction est plus lente que dans le cas du ferrocyanure. Cette différence de réactivité peut s'expliquer facilement par la basicité des azotes terminaux dans la brique moléculaire hexacyanoferrate. Pour ce faire, nous pouvons nous référer aux charges atomiques de l'azote terminal calculées par DFT²⁰. Les valeurs reportées sont de -0.74 dans le ferrocyanure $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, et de 0.61 pour le ferricyanure $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ (nous reviendrons sur cette analyse théorique des ligands ferro- et ferricyanure au cours du chapitre III). On voit donc que la réaction est d'autant plus rapide que le ligand est basique. Pour favoriser la complexation des cations par le ligand ferricyanure nous avons donc été amenés à ajouter de l'éthanol au milieu réactionnel. Le rôle de l'éthanol est de diminuer la constante diélectrique du solvant pour faciliter le rapprochement des ions M^{n+} et $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$. Nous discuterons des cinétiques de réaction par la suite à l'aide du suivi UV-visible des réactions de complexation.

Avant d'aborder l'étude de la structure moléculaire et électronique de ces composés par spectroscopie d'absorption X (technique relativement lourde et coûteuse à mettre en œuvre) nous avons réalisé des analyses préalables notamment par spectroscopie infrarouge.

b) Spectroscopie infrarouge

Les spectres d'absorption dans l'infrarouge pour les composés $M(Y)/Fe(II)$ et $M(Y)/Fe(III)$ ont été enregistrés à l'aide d'un dispositif ATR (réflexion totale atténuée) sur le module « golden bridge » de l'appareil d'analyse infrarouge du laboratoire LN1 (ATALANTE). Cette technique permet d'éviter la préparation usuelle de pastilles KBr (très contraignante pour des composés radioactifs). Un deuxième dispositif identique intégré en boîte à gants permet d'analyser les poudres inactives et actives selon le même mode de préparation.

Au vu des données structurales de la littérature (cf. : Introduction), on s'attend à observer pour les complexes ferrocyanures d'actinides des bandes de vibration analogues à celles observées pour les ferrocyanures de lanthanides. Ainsi, pour les complexes de ferrocyanures de lanthanides, on observe usuellement quatre types de contributions dans le domaine de l'infrarouge entre 800 et 4000 cm^{-1} . Trois d'entre elles sont liées à la présence de molécules d'eau dans la structure :

- La vibration de déformation δ_{HOH} des molécules d'eau observée autour de 1600 cm^{-1}
- La vibration équivalente ν_{OH} des molécules d'eau d'hydratation non coordonnées au cation qui apparaît sous la forme d'une large bande entre 2500 et 3500 cm^{-1}
- La vibration à 3600 cm^{-1} qui correspond à l'élongation ν_{OH} des molécules d'eau liées au cation dans une géométrie du cation trigonale bipyramidale observée pour les lanthanides.

Ces vibrations ont été observées pour chacun des complexes synthétisés lors de notre étude et tendent à confirmer une certaine analogie structurale entre les composés d'actinides, de lanthanides et d'hafnium. La quatrième contribution observée dans le domaine de l'infrarouge correspond à l'élongation du ligand cyano ν_{CN} . Cette contribution est bien évidemment visible sur l'ensemble des spectres infrarouges des composés synthétisés (exemples figure 19). Cependant des décalages en énergie sont observés selon les composés.

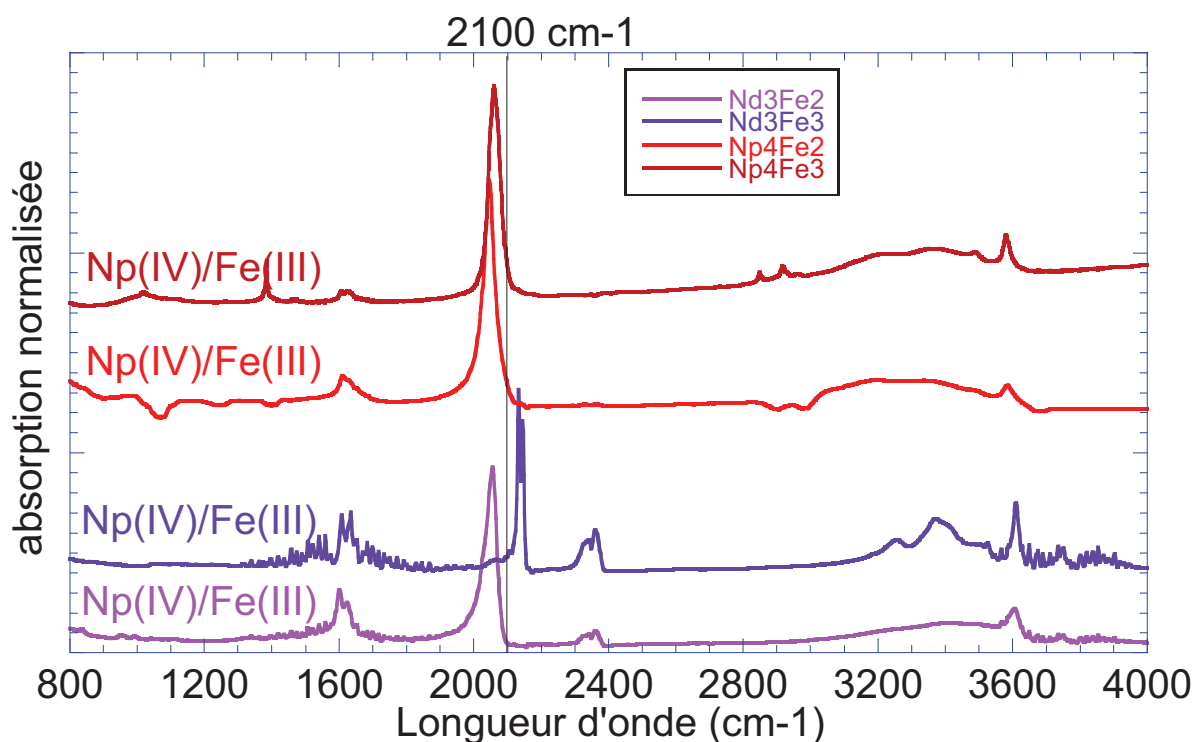


Figure 19 : Exemples de spectres infrarouges enregistrés pour les composés Np(IV)/Fe(III), Np(IV)/Fe(II), Nd(III)/Fe(III) et Nd(III)/Fe(II).

Nous pouvons interpréter les décalages observés pour la vibration ν_{CN} en se référant aux complexes $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et au bleu de Prusse $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Le tableau 4 présente les différentes valeurs caractéristiques de la vibration ν_{cn} pour ces composés que nous utiliserons ensuite comme référence:

Composés	Environnement du ligand cyano	Vibration ν_{CN}
CN^- (non complexé) ²¹	-	2080 cm^{-1}
$\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^{\text{II}}-\text{CN}$	2044 cm^{-1}
$\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^{\text{III}}-\text{CN}$	2117 cm^{-1}
Bleu de prusse ²²	$\text{Fe}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Fe}^{\text{III}}$	2079 cm^{-1}

Tableau 4: Energie de vibration de la liaison cyano pour l'ion cyano non complexé, les complexes ferrocyanures et ferricyanures et le bleu de Prusse.

Les effets qui influencent la force de la liaison ν_{cn} peuvent être de nature électronique ou structurale (autrement dit purement mécaniques). A géométrie constante deux effets antagonistes peuvent agir sur la vibration CN lors de la complexation avec le fer (nous

reviendrons plus largement sur les effets de complexation et de structure électronique au chapitre III) :

1- D'une part la formation d'une **liaison σ** avec le fer par interaction acide-base de Lewis qui conduit au dépeuplement de l'orbitale antiliante $5\sigma^*$ du ligand cyano. Cette interaction a pour effet de renforcer la liaison C-N dont la bande de vibration ν_{CN} se déplace vers les **hautes énergies**.

2- D'autre part l'effet dit de **rétrodonation π** du métal vers le ligand cyano qui tend à peupler les orbitales antiliantes π^* vacantes du ligand cyano et qui déstabilise la liaison C-N provoquant ainsi un déplacement vers les **basses énergies** de la bande de vibration ν_{CN} .

Les déplacements par rapport à l'ion cyano libre (de $2080 \rightarrow 2044 \text{ cm}^{-1}$ pour le complexe Fe(II) et de $2080 \rightarrow 2117 \text{ cm}^{-1}$ pour le complexe du Fe(III)) peuvent être expliqués par ces effets. La charge du fer diminuant de +III à +II, l'effet σ donneur est plus important pour le ferricyanure que pour le ferrocyanure. A l'inverse, la rétrodonation π est favorisée par la présence de 6 électrons d dans le cas de Fe(II) et seulement 5 électrons d pour Fe(III). De manière plus générale, on peut attribuer les vibrations supérieures à 2100 cm^{-1} à un ligand cyano lié au fer au degré d'oxydation +III et les vibrations inférieures à 2100 cm^{-1} à un ligand cyano lié au fer au degré d'oxydation +II. Ces mesures infrarouges sont donc une sonde indirecte du degré d'oxydation du fer dans le produit de nos synthèses.

Enfin, dans le cas où le ligand cyano est pontant (bleu de Prusse et ses analogues), la vibration est mécaniquement restreinte. Un déplacement vers les hautes énergies de la bande ν_{cn} par rapport aux complexes dans lequel le ligand est monodentate est donc attendu. La formation du pont cyano entre l'ion ferrocyanure et l'ion Fe^{3+} dans le bleu Prusse entraîne ainsi un déplacement de la bande vers les hautes énergies ($2044 \rightarrow 2080 \text{ cm}^{-1}$). On parle ici de « couplage cinématique ». Cet effet a été décrit par Dows et al.²¹ qui mettent en évidence des déplacements de l'ordre de $+20$ à $+60 \text{ cm}^{-1}$ pour des ligands cyano pontants.

Fort de ces constatations nous pouvons nous attacher à interpréter les spectres infrarouges obtenus pour les complexes M(X)/Fe(II). Nous pouvons nous référer aux données exposées en introduction sur les hexacyanoferrates de lanthanide pour interpréter les spectres infrarouges des composés d'actinides et d'hafnium. Le tableau 5 recense les composés de ferrocyanure d'actinide, de lanthanide et d'hafnium que nous avons synthétisés ainsi que l'énergie de la vibration ν_{cn} correspondante :

Complexe	Enchaînement	Vibration ν_{CN} (cm^{-1})	Décalage par rapport à la référence ferrocyanure de potassium (cm^{-1})
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^{\text{II}}-\text{CN}$	2044	0
$\text{Th}(\text{IV})/\text{Fe}(\text{II})$	$\text{Fe}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Th}^{\text{IV}}$	2060	16
$\text{U}(\text{IV})/\text{Fe}(\text{II})^{*1}$	$\text{Fe}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{U}^{\text{IV}}$	2061	17
$\text{Np}(\text{IV})/\text{Fe}(\text{II})$	$\text{Fe}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Np}^{\text{III}}$	2059	15
$\text{Pu}(\text{IV})/\text{Fe}(\text{II})$	$\text{Fe}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Pu}^{\text{IV}}$	2056	12
$\text{La}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$	$\text{Fe}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{La}^{\text{III}}$	2064	20
$\text{Ce}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$	$\text{Fe}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Ce}^{\text{III}}$	2064	20
$\text{Nd}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$	$\text{Fe}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Ce}^{\text{III}}$	2067	23
$\text{Hf}(\text{IV})/\text{Fe}(\text{II})$	$\text{Fe}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Hf}^{\text{IV}}$	2062	18

Tableau 5 : Bande de vibration infrarouge ν_{CN} du ligand cyano dans les composés de ferrocyanure d'actinide, de lanthanides et d'hafnium, comparaison avec le ferrocyanure.

Dans un premier temps, on remarque que tous ces composés présentent une bande de vibration ν_{CN} entre 2000 et 2100 cm^{-1} ce qui implique, selon le raisonnement effectué précédemment, que le ligand cyano est lié à un atome de fer au degré d'oxydation +II. Nous pouvons également attribuer le déplacement vers les hautes énergies par rapport au ferrocyanure à la formation du pont cyano $\text{Fe}-\text{CN}-\text{M}$ (couplage cinématique). Cependant, en comparaison des décalages observés pour les analogues 3d du bleu du Prusse, les valeurs obtenues pour les lanthanides et les actinides sont faibles. L'angle de la liaison $\text{C}-\text{N}-\text{M}$ peut expliquer ce phénomène :

- Avec les analogues 3d, le pont cyano est linéaire et l'effet de couplage cinématique est maximum.
- Dans le cas des analogues Ln et An que nous avons synthétisés, le pont cyano forme un angle avec le cation ce qui diminue l'effet de couplage cinématique.

Nous comparons maintenant les ferrocyanures de lanthanide et d'actinide. Le décalage est maximum dans le cas du ferrocyanure de néodyme (+23 cm^{-1}) et minimum pour le ferrocyanure de plutonium (+12 cm^{-1}) et de façon générale, les décalages observés sont plus importants pour les ferrocyanures de lanthanide que pour les ferrocyanures d'actinide. Il est possible que cet effet soit lié à la diminution de l'angle de la liaison $\text{CN}-\text{An}$ par rapport à celui de la liaison $\text{CN}-\text{Ln}$. Une autre interprétation de ce phénomène prend en compte la différence de charge entre actinides et lanthanide. On peut aisément supposer que la présence d'une charge supérieure pour les actinides (+IV remplace +III) va favoriser les effets de rétrodonation π et donc diminuer la force de la liaison CN .

*¹ : mesure effectuée par I. Bonhoure au cours de sa thèse.

Nous considérons maintenant la fréquence de vibration du ligand cyano pour les composés $M(X)/Fe(III)$ (Tableau 6).

Complexe	Enchaînement	Vibration ν_{CN} (cm^{-1})	Décalage par rapport à la référence ferricyanure (cm^{-1})
$K_3[Fe(III)(CN)_6]$	$Fe^{III}-CN$	2117	-
$Th(IV)/Fe(III)$	$Fe^{III}-CN-Th^{IV}$	2058 (2117)	-65 (0)
$U(IV)/Fe(III)^{*2}$	$Fe^{III}-CN-U^{IV}$	2069	-48
$Np(IV)/Fe(III)$	$Fe^{III}-CN-Np^{III}$	2059	-58
$Pu(IV)/Fe(III)$	$Fe^{III}-CN-Pu^{IV}$	2057	-60
$La(III)/Fe(III)$	$Fe^{III}-CN-La^{III}$	2141	+24
$Nd(III)/Fe(III)$	$Fe^{III}-CN-Ce^{III}$	2140	+23

Tableau 6 : Vibration infrarouge ν_{CN} du ligand cyano dans des complexes de ferricyanure d'actinide, de lanthanides, comparaison avec le ferricyanure.

Dans le cas des complexes formés avec les actinides, on observe distinctement des bandes de vibration autour de 2050 cm^{-1} correspondant au ligand cyano coordonné au fer (II). A l'inverse, les valeurs obtenues pour les ferricyanures de lanthanides correspondent bien à un complexe formé entre le ferricyanure et un cation lanthanide, les décalages étant dus au couplage cinématique comme pour les complexes analogues du ferrocyanure.

Seul un processus de réduction du fer permet d'expliquer les valeurs obtenues pour les composés d'actinides. En se référant aux observations concernant la cinétique relativement longue de ces synthèses (en comparaison avec les composés $An(IV)/Fe(II)$), l'hypothèse d'une étape préalable de réduction du fer (III) en fer (II) avant la complexation paraît crédible pour ces composés. Nous le vérifierons à l'aide d'un suivi UV visible du milieu réactionnel. De plus, l'analyse des données infrarouges (vibration ν_{CN}) est très peu sensible au degré d'oxydation de l'actinide. L'identification des processus réactionnels impliqués dans la formation de ces solides moléculaires nécessite donc des mesures complémentaires. Pour identifier formellement le redox du cation M, nous utilisons donc les seuils d'absorption X.

c) XANES : seuils K du fer et seuils $N_{4,5}$ et L_3 des actinides

Nous anticipons ci-après sur le chapitre 3 dans lequel est discutée la structure électronique des complexes en analysant ici les seuils d'absorption L_3 de l'actinide et les seuils K du fer. Une

*² : mesure effectuée par I. Bonhoure au cours de sa thèse.

comparaison de la position relative des seuils permet de préciser et confirmer les degrés d'oxydation obtenus par IR.

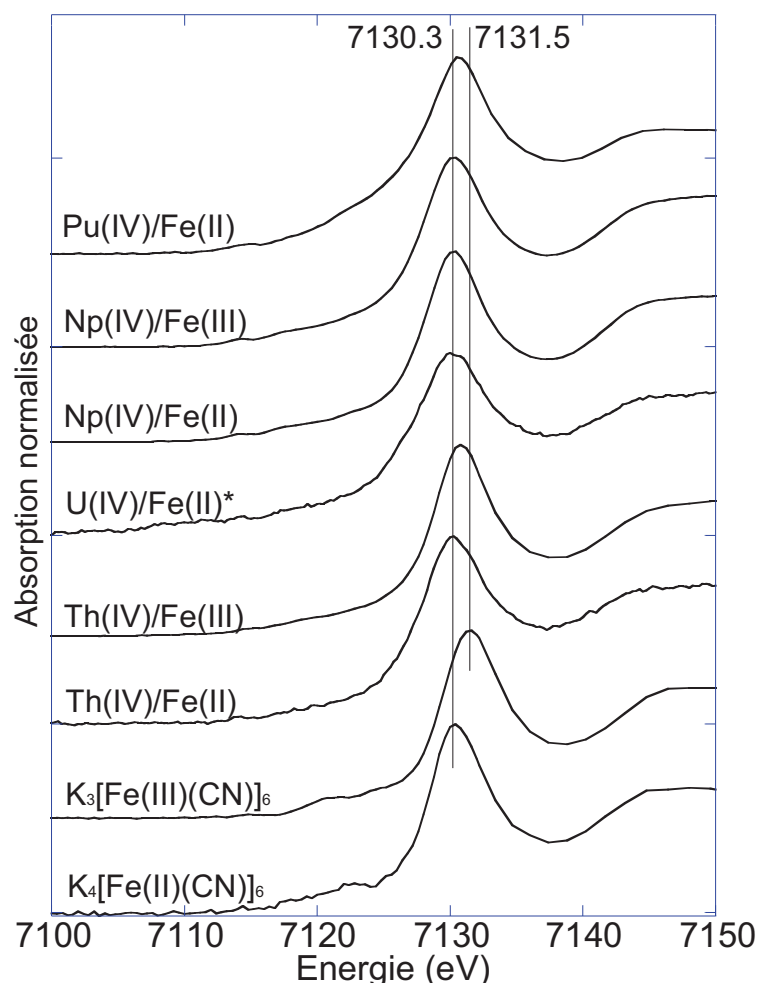


Figure 20 : Seuil K d'absorption du fer dans les composés An(IV)/Fe(II,III).

Les seuils K du fer pour les complexes $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ et $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ ont été décrits dans la littérature par Bianconi *et al.*. Ils ont montré que le maximum du seuil d'absorption du ferricyanure est à plus haute énergie (1,0 eV) que celui du ferrocyanure^{23,24}. Sont reportés sur la figure 20 les seuils K du fer pour les composés An(IV)/Fe(II) et An(IV)/Fe(III) comparé aux complexes de référence. Les conditions d'enregistrement des spectres sont décrites en Annexe B-b. Comme on peut le remarquer sur cette Figure, seul le spectre d'absorption du $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ présente un maximum d'absorption au delà de 7131eV. Ces résultats confirment donc les conclusions obtenues de manière indirecte à partir des données infrarouges, à savoir que le fer tend à se réduire lors de la synthèse des composés An(IV)/Fe(III). Par ailleurs nous confirmons également que les composés An(IV)/Fe(II) contiennent également du fer au degré d'oxydation +II comme le composé Hf(IV)/Fe(II)..

Nous nous intéressons maintenant aux degrés d'oxydation des actinides par comparaison des L_3 et $N_{4,5}$ des actinides. Comme pour le fer, la position de ces seuils d'absorption est également dépendante du degré d'oxydation de l'actinide dans le composé^{25,26}. Nous pouvons nous référer à des données tabulées pour déterminer le degré d'oxydation dans les complexes. Dans le tableau 6 sont reportées les énergies des maximums d'absorption aux seuils L_3 et $N_{4,5}$ des actinides et de l'hafnium ainsi que les valeurs de « référence » enregistrées pour des composés d'oxyde d'actinide et d'oxalate parfaitement caractérisés²⁷²⁸ ($\text{Th}^{\text{IV}}\text{O}_2$, $\text{U}^{\text{IV}}\text{O}_2$, $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{O}_2$ et $\text{Np}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et pour l'hafnium métallique²⁹. Certaines données sont manquantes soit à cause de problèmes expérimentaux intervenus lors de l'enregistrement (seuil L_3 pour $\text{U}(\text{IV})/\text{Fe}(\text{III})$) soit à cause du recouvrement des seuils avec d'autres éléments contenus dans le composé (seuil N_4 du thorium et L_3 du fer).

	Seuil L_3 (eV)	Seuil N_4 (eV)	Seuil N_5 (eV)
Hf(IV)/Fe(II)	9563.0 (9561)	1692 (M_4)	1781 (M_5)
Th(IV)/Fe(II)	16305.7 (16305.2)	-	-
Th(IV)/Fe(III)	16305.8 (16305.2)	-	-
U(IV)/Fe(II)	17175.8 (17175.1)	737.6	778.6
U(IV)/Fe(III)	-	737.8	778.6
Np(IV)/Fe(II)	17619.2 (17618.5)	769.1	812.3
Np(IV)/Fe(III)	17619.1 (17618.5)	768.8	812.4
Pu(IV)/Fe(II)	18067.2 (18067.3)	800.3	847.2
Pu(IV)/Fe(III)	-	800.5	847.3

Tableau 6 : Energie des maxima d'absorption (références entre parenthèse) pour les seuils L_3 et $N_{4,5}$. Les seuils d'absorption L_3 sont présentés sur les Figures 48 et 49 (Chap.II-3-c). Les seuils d'absorption $N_{4,5}$ sont présentés en Annexe A-b.

Il apparait que dans l'ensemble des composés de type $\text{An}(\text{IV})/\text{Fe}(\text{II})$ l'actinide est au degré d'oxydation +IV. De plus, quel que soit le degré d'oxydation du fer au départ, les maximums d'absorption pour les composés de type $\text{An}(\text{IV})/\text{Fe}(\text{III})$ et $\text{An}(\text{IV})/\text{Fe}(\text{II})$ sont du même ordre de grandeur. Le fer a donc subi une réduction au cours de la synthèse alors que le degré d'oxydation de l'actinide est maintenu. Le phénomène de réduction du fer observé à l'aide du

seuil K de ce dernier et des mesures de spectroscopie infrarouge ne peut donc pas directement être associé à l'oxydation du cation actinide. Pour mieux comprendre ce phénomène nous avons suivi les deux réactions de complexation du ferricyanure avec le neptunium et le plutonium.

d) Mécanismes redox en solution, et bilan des synthèses en phase aqueuse.

Les synthèses pour lesquelles la cinétique de réaction est la plus lente (composés de type An(IV)/Fe(III)), peuvent être suivies par spectrophotométrie UV-visible. Ces données permettent de mieux appréhender les processus d'oxydoréduction mis en jeu lors de la complexation. Sur les Figures 21a et 21b est représentée l'évolution des spectres UV-visible respectivement pour le milieu réactionnel Fe(III)+Pu(IV) et Fe(III)+Np(IV).

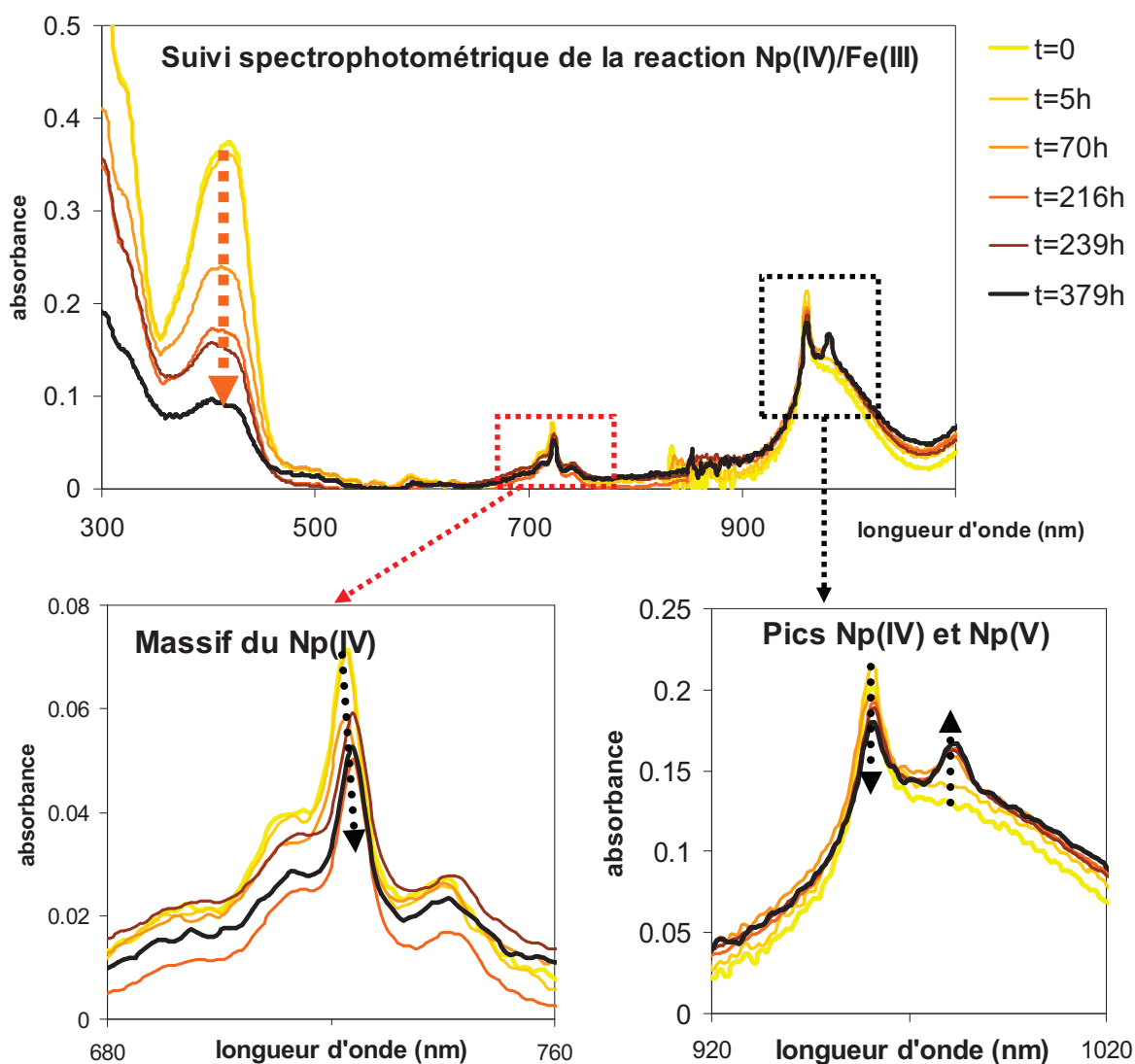


Figure 21a: Suivi par spectrophotométrie de la réactions entre Fe(III)(CN)_6 et Np(IV)

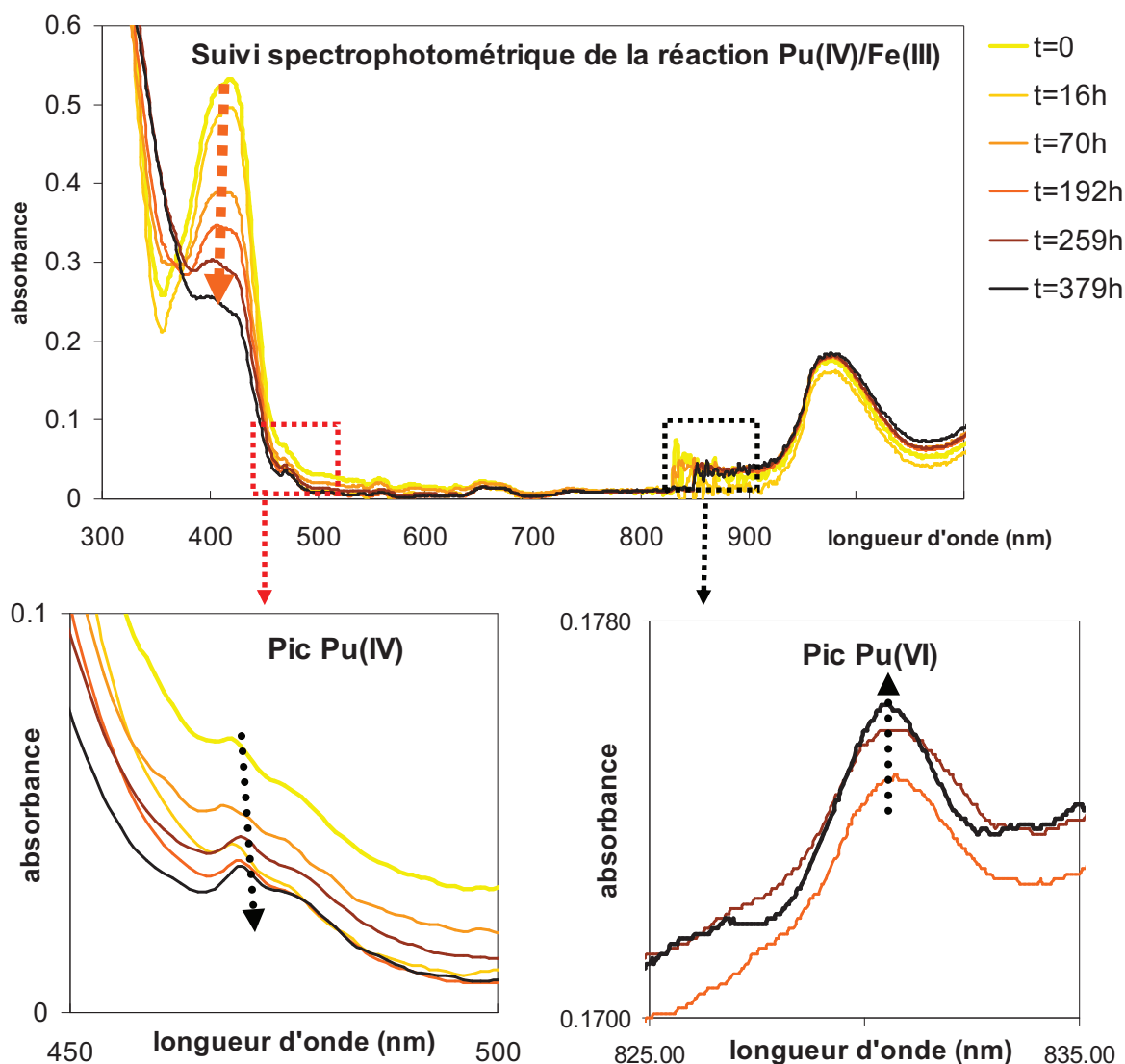


Figure 21a: Suivi par spectrophotométrie de la réactions entre $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ et Pu^{4+} .

A partir de ces spectres il apparaît que lors de la réaction :

- D'une part la concentration en ligand ferricyanure diminue lors de la réaction (flèches oranges sur les figures 21a,b, bande d'absorption à 400nm).
- D'autre part, les pics caractéristiques de la présence d'actinide IV tendent à diminuer (à 476 nm pour le plutonium IV et à 720nm et 960nm pour le neptunium IV)
- Enfin on observe dans les deux cas l'apparition des bandes caractéristiques des ions NpO_2^+ et PuO_2^{2+} (à 980 nm et 830nm pour le neptunium et le plutonium).

Afin de mieux appréhender les processus réactionnels intervenant lors de la formation de ces composés les valeurs déterminées électrochimiquement pour les potentiels des couples $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$, $\text{NpO}_2^+/\text{Np}^{4+}$ et $\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{4+}$ sont donnés Figure 21c³⁰³¹ :

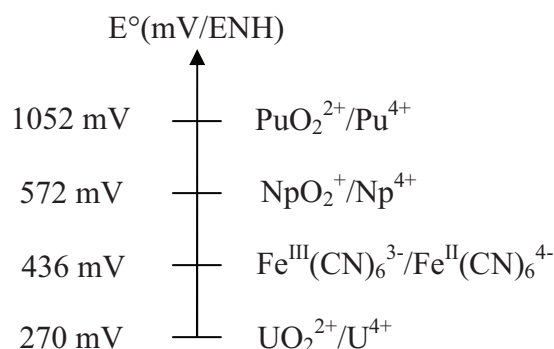


Figure 21c : Potentiels redox standards pour les différents couples mis en jeu dans la formation des complexes An(IV)/Fe(III).

A l'aide des potentiels redox on constate que seul l'ion U^{4+} est susceptible de réduire l'anion $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$. Dans ce cas la formation de composés contenant le fer au degré d'oxydation +II et l'uranium +IV peut être uniquement expliquée par la solubilité moins importante des composés du ferrocyanure vis-à-vis des ferricyanures. Dans le cas des autres actinides, pour expliquer la présence conjointe de Fe(II) et An(IV) dans les solides formés, on peut raisonner de la façon suivante :

- a- la réactivité des anions $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ est trop faible vis-à-vis des actinides +IV pour que l'on observe la précipitation immédiate d'un complexe An(IV)/Fe(III)
- b- un équilibre redox intervient entre les cations An^{4+} et la brique moléculaire $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$:

$$\text{An}^{4+} + \text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \delta \{ \text{AnO}_2 \}^{+,2+} + (1-\delta) \text{An}^{4+} + \delta \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-} + (1-\delta) \text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-} + 4\text{H}^+$$

Selon la loi de Nernst, la valeur de δ est d'autant plus petite que la différence de potentiel redox (ΔE°) est grande (ou défavorable à la réduction de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$).
- c- La fraction δ de briques moléculaires $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ produite lors de cette réaction précipite ensuite avec les cations An^{4+} majoritaires en solution pour former le solide moléculaire nommé An(IV)/Fe(III).
- d- Enfin, la précipitation de ce composé agit comme une « pompe » sur l'équilibre électrochimique qui se déplace en faveur de la formation de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$.

On remarque que les cinétiques de précipitation constatées pour le composé Np(IV)/Fe(III) (1 à 2 jours) et Pu(IV)/Fe(III) (10 jours) sont en accord avec les différences de potentiels énoncées précédemment (respectivement 136 mV et 616 mV pour le neptunium et le plutonium).

Dans les cas du thorium, ce processus n'est probablement pas envisageable, on suppose donc que la formation du composé Th(IV)/Fe(III) (pour lequel nous avons montré que le fer était au degré d'oxydation +II) se forme à la suite d'un processus de photoréduction du ferricyanure³².

Nous proposons dans le tableau 7 un bilan des différents mécanismes supposés intervenant lors de la formation des composés AN(IV)/Fe(II) et An(IV)/Fe(III) :

Composé	Potentiels redox (mV)	Mécanismes supposés, DO final
Th(IV)/Fe(II)		→Th(IV)/Fe(II) (b)
Th(IV)/Fe(III)		→Th(IV)/Fe(II) (c)+(b)
U(IV)/Fe(II)	$U^{VI}/U^{IV} = 270$	→U(IV)/Fe(II) (b)
U(IV)/Fe(III)	$U^{VI}/U^{IV} = 270$	→U(IV)+ $\delta U(VI)/Fe(III)+\delta Fe(II)$ (a) →U(IV)/Fe(II) (b)+U(VI)/Fe(II) (b)
Np(IV)/Fe(II)	$Np^V/Np^{IV} = 572$	→ Np(IV)/Fe(II) (b)
Np(IV)/Fe(III)	$Np^V/Np^{IV} = 572$	→Np(IV)+ $\delta Np(V)/Fe(III)+\delta Fe(II)$ (a) →Np(IV)/Fe(II) (b)
Pu(IV)/Fe(II)	$Pu^{VI}/Pu^{IV} = 1052$	→ PuIV/FeII (b)
Pu(IV)/Fe(III)	$Pu^{VI}/Pu^{IV} = 1052$	→Pu(IV)+ $\delta Pu(VI)/Fe(III)+\delta Fe(II)$ (a) →Pu(IV)/Fe(II) (b)

Tableau 7 : Bilan des mécanismes réactionnels pour les réactions $An^{4+} + \{Fe^{III}/Fe^{II}CN_6^{4,3-}\}$ en solution aqueuse, potentiels redox standard, couple redox $\{Fe^{III}/Fe^{II}CN_6^{4,3-}\} = 650$ mV.

(a) = réaction redox; (b)= effet de la solubilité, (c)= photoréduction

Par ailleurs, nous précisons que la formation d'un complexe Hf(IV)/Fe(III) n'a pas été testée.

3 : Composés An(IV)/Fe(III)/DMF: Synthèses, infrarouge, degrés d'oxydation et cristallographie

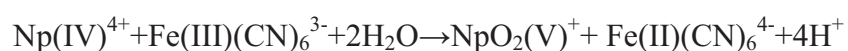
a) Synthèses des complexes en présence de diméthylformamide.

La méthode de synthèse utilisée dans ce paragraphe a été décrite par Zang et al.³³ pour la formation d'un complexe ferricyanure d'uranyle sous forme de monocristal. Etant intéressés par la possibilité de former des monocristaux comme structure modèle pour l'EXAFS, nous avons tenté d'appliquer cette méthode de synthèse à d'autres cations actinides : Th (IV), Np (IV) et Pu (IV). Cette stratégie s'est avérée efficace dans le cas du thorium pour lequel des monocristaux ont été obtenus. Des poudres microcristallines ont également été obtenues lors de la synthèse avec les ferricyanures de neptunium et de plutonium. Le mode opératoire pour la formation de ces composés est le suivant :

A une solution de $K_3[Fe(CN)_6]$ (6.6 mg dans 0.2 ml) a été ajouté lentement une seconde solution de nitrate de thorium (14 mg dans 0.2 ml) (ou une solution contenant les ion Np^{4+} ou Pu^{4+} à des concentration équivalente). Aucune réaction ou précipitation n'a été observée dans un premier temps. Au bout de plusieurs jours sont apparus des *cristaux jaunes* dans le cas du thorium ou une poudre respectivement vert clair et orange dans le cas du neptunium et du plutonium. Après examen au microscope optique, les cristaux du complexes Th(IV)/Fe(III)/DMF se sont avérés être de deux types. Certains cristaux apparaissent avec une teinte *jaune/vert* alors que les autres sont *oranges*. Ces cristaux ont été isolés pour être analysés par diffraction des rayons X sur monocristaux. Les poudres obtenues avec le neptunium et le plutonium ont été lavées et séchées dans un mélange eau/DMF avant d'être analysées par infrarouge et par spectroscopie d'absorption X.

b) Interprétation des données infrarouge.

Nous avons enregistré les spectres infrarouges entre 800 et 4000 cm^{-1} pour les complexes An(IV)/Fe(III)/DMF. Pour les trois complexes on observe les pics caractéristiques des fonctions organiques du diméthylformamide entre 1200 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} , ainsi que les signaux correspondant aux molécules d'eau entre 3000 et 3600 cm^{-1} et à 1600 cm^{-1} . Dans l'environnement de la bande caractéristique de l'élongation C-N (ν_{CN}) on remarque un pic à 2134 cm^{-1} pour le composé Th(IV)/Fe(III)/DMF et un pic à 2137 cm^{-1} pour le composé Pu(IV)/Fe(III)/DMF. Ces valeurs correspondent à des ligands cyano complexés à un atome de fer au degré d'oxydation +III. Pour le composé Np(IV)/Fe(III)/DMF, on observe deux bandes à 2060 cm^{-1} et 2130 cm^{-1} que l'on peut attribuer à des ligands cyano liés au fer (II) et au fer (III). A ce dédoublement est associée l'apparition d'un pic à 670 cm^{-1} qui correspond à la vibration caractéristique du cation moléculaire NpO_2^+ . Dans le cas de ce composé, les données infrarouges semblent indiquer qu'une réaction d'oxydoréduction parasite intervient lors de la formation du composé final :



Le produit de la réaction serait donc un mélange de composés Np(V)/Fe(II)/DMF et Np(IV)/Fe(III)DMF.

c) XANES, seuil K et L₃ du fer, seuils L₃ et N_{4,5} des actinides

Afin de déterminer avec plus de précision les degrés d'oxydation des cations dans les composés M(IV)/Fe(III)/DMF (M=Th, Np, Pu), nous avons analysé les seuils d'absorption X pour le fer (seuil K et L₃) et pour les actinides (seuil L₃ et N_{4,5}).

Tout d'abord, à l'aide des seuils K du fer (Figure 22), on remarque que les composés Th(IV)/Fe(III)/DMF et Pu(IV)/Fe(III)/DMF présentent des maxima d'absorption (respectivement 7131.1eV et 7131.2eV) proches de la valeur obtenue pour le ferricyanure de potassium à 7131.5eV ce qui correspond dans les complexes hexacyanoferrates au fer au degré d'oxydation +III. On note que le composé Np(IV)/Fe(III)/DMF a un maximum du seuil d'absorption décalé vers les basses énergies à 7130,6eV ce qui semble confirmer la présence de fer au d'oxydation II dans ce composé. De plus, on remarque que la largeur à mi hauteur de la raie blanche augmente sensiblement pour ce composé (10.2 eV) par rapport au autres composés An(IV)/Fe(III)/DMF (respectivement 6.5 eV et 7.3 eV pour le thorium et le plutonium) et par rapport au ferricyanure de potassium (5.5 eV). Cet élargissement est caractéristique de la présence du fer à deux degrés d'oxydation au sein du composé Np(IV)/Fe(III)/DMF.

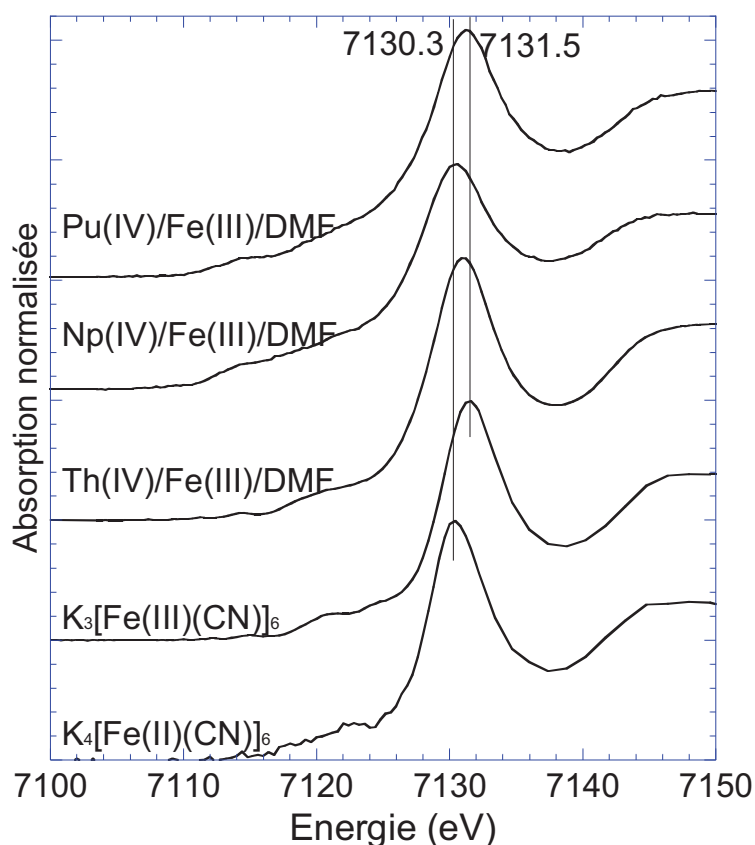


Figure 22 : Seuil K d'absorption du fer dans les composés An(IV)/Fe(III)/DMF.

Pour confirmer les données obtenues à l'aide des seuils K du fer et des données infrarouges, le seuil L_3 du fer est une sonde complémentaire très pertinente. Nous reviendrons plus largement sur l'utilisation de ces seuils L_3 pour sonder la structure électronique des composés au cours du chapitre III. Sur la figure 23 sont comparés les seuils L_3 du fer pour les composés Nd(III)/Fe(III), Th(IV)/Fe(III)/DMF, Np(IV)/Fe(III), Np(IV)/Fe(III)/DMF, Pu(IV)/Fe(III) et Pu(IV)/Fe(III)/DMF au ferricyanure de potassium.

Premièrement, le composé Nd(III)/Fe(III) et le ferricyanure de potassium ne présentent pas de modification importante du seuil d'absorption. Le degré d'oxydation +III du fer est caractérisé par l'apparition du pré pic C (absence d'un électron sur la couche t_{2g}). On remarque ensuite que seuls les complexes synthétisés dans un milieu DMF présentent un pré pic C sur les spectres d'absorption, d'où la présence de Fe(III). Cependant, on note encore que le composé Np(IV)/Fe(III)/DMF se distingue par une intensité du pic C plus faible. Les pics A et B sont également déformés par rapport à ceux du ferricyanure de potassium.

Ces données confirment ainsi la présence conjointe de fer (III) et de fer (II) dans ce composé.

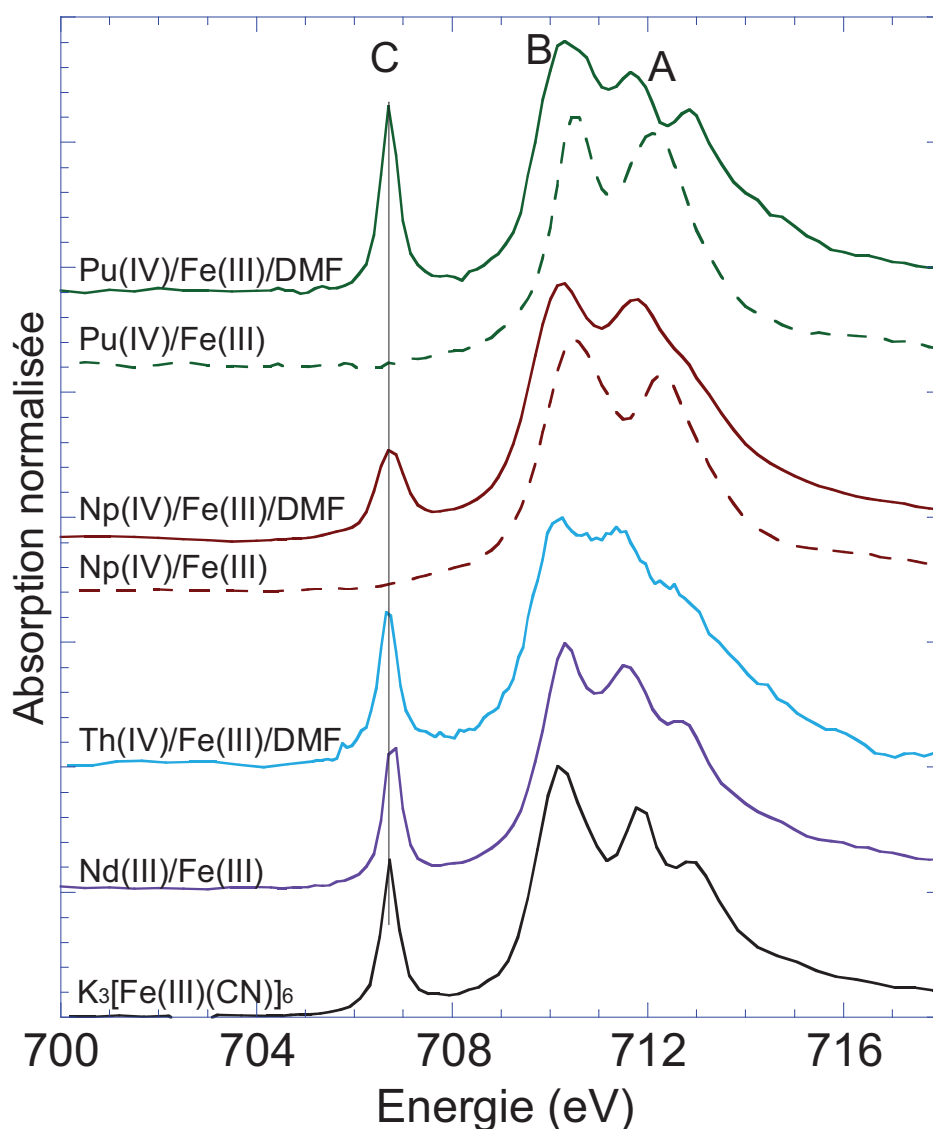


Figure 23 : Seuil d'absorption L_3 du fer pour les composés An(IV)/Fe(III)/DMF (traits pleins) et An(IV)/Fe(III) (en pointillé). Comparaison avec le ferricyanure de potassium (en noir).

De façon complémentaire, le degré d'oxydation des actinides dans ces composés peut être déterminé à l'aide des seuils L_3 des actinides. Le tableau 8 rassemble les valeurs des maxima d'absorption au seuil L_3 et les compare aux composés de références oxydes ou oxalates présentés précédemment. Les valeurs des maxima d'absorption pour les seuils N_4 et N_5 sont également reportées. A l'aide de ces données on remarque que la position des seuils d'absorption correspond dans le cas du thorium et du plutonium à la présence d'actinide au degré d'oxydation +IV. Pour le composé Np(IV)/Fe(III)/DMF, on note des décalages vers les basses énergies au seuil L_3 et aux seuils $N_{4,5}$ qui sont représentatifs de l'oxydation du neptunium et de la formation d'unités NpO_2^{2+} .

	Seuil L ₃ (eV)	Seuil N ₄ (eV)	Seuil N ₅ (eV)
Th(IV)/Fe(III)/DMF	16306.0 (16305.2)	-	-
Np(IV)/Fe(II)/DMF	17617.3 (17618.5)	768.3 <i>768.9</i>	812.3 <i>812.7</i>
Pu(IV)/Fe(III)/DMF	18067.9 (18067.3)	800.2 <i>800.3</i>	846.7 <i>847.2</i>

Tableau 8 : Energie des maxima d'absorption L₃ et N_{4,5}. Entre parenthèses, valeurs significatives des pour les seuils L₃ des cations An⁴⁺. En italiques les valeurs obtenues pour les composés An(IV)/Fe(III) synthétisés en phase aqueuse.

Les différences observées pour le composé Np(IV)/Fe(III)/DMF sont cohérentes avec les observations faites à l'aide de l'infra rouge et des seuils d'absorption du fer. En effet en observant sur la figure 24 le seuil d'absorption L₃ de ce composé en le comparant à deux composés du neptunium, l'un contenant du neptunium au degré d'oxydation +IV (Np(IV)/Fe(II)) et l'autre du neptunium au degré d'oxydation +V (Np(V)/Fe(III)) on note une déformation de la raie blanche qui peut être associée à la présence d'une proportion non négligeable d'actinyle dans le composé.

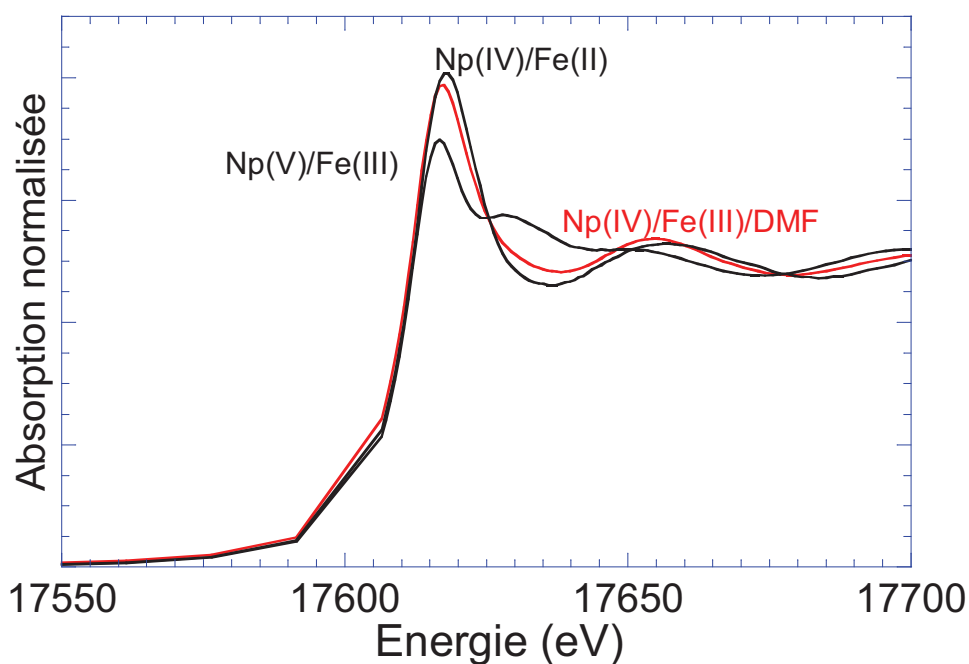


Figure 24 : Seuil d'absorption L₃ pour les composés Np(IV)/Fe(III)/DMF Np(V)/Fe(III) et Np(IV)/Fe(II).

d) DRX sur monocristal pour le composé Th(IV)/Fe(III)/DMF

Grâce à l'observation par microscope optique, il apparaît que les cristaux formés lors de la synthèse de Th(IV)/Fe(III)/DMF soient de deux types. La première catégorie de cristaux (1) se caractérise par une géométrie prismatique et une couleur jaune /orange alors que le deuxième type de cristaux (2) se différencie par sa couleur jaune/vert et une forme en aiguille. La structure cristalline de (1) se compose d'enchaînements anioniques de ferricyanure pontant vers l'ion thorium et d'ions oxonium (H_5O_2^+) pour compenser la charge (Figures 25 et 26). Chaque centre thorium(IV) est coordonné à cinq ligands moléculaires DMF, trois entités $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ et une molécule d'eau. Le nombre de coordination autour du thorium est de neuf et les ligands se répartissent dans une structure trigonale tricappée.

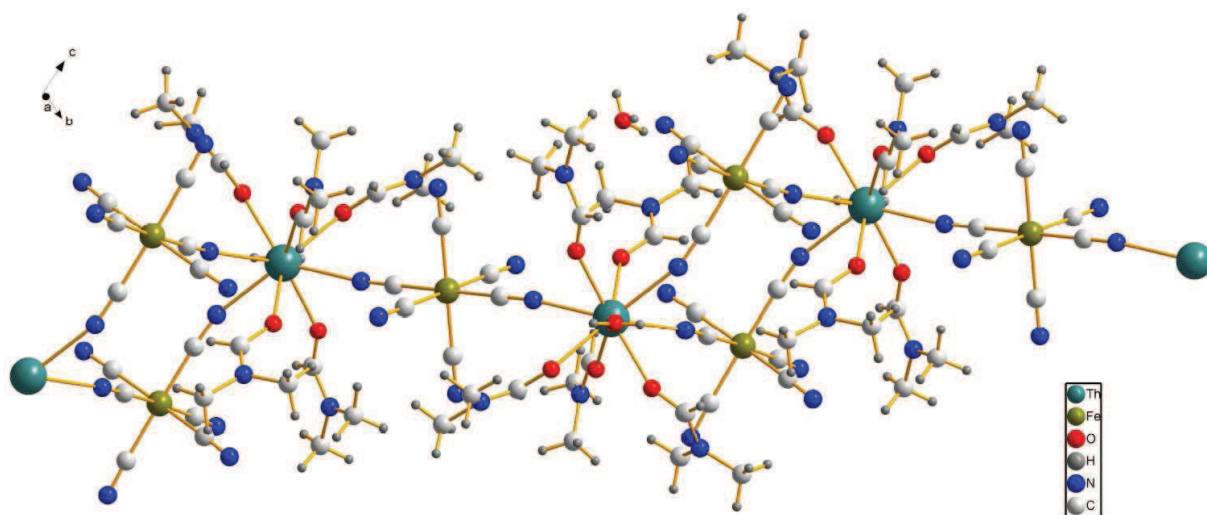


Figure 25 : Structure de $(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{Th}(\text{IV})(\text{DMF})_5(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_6]_3$ (1).

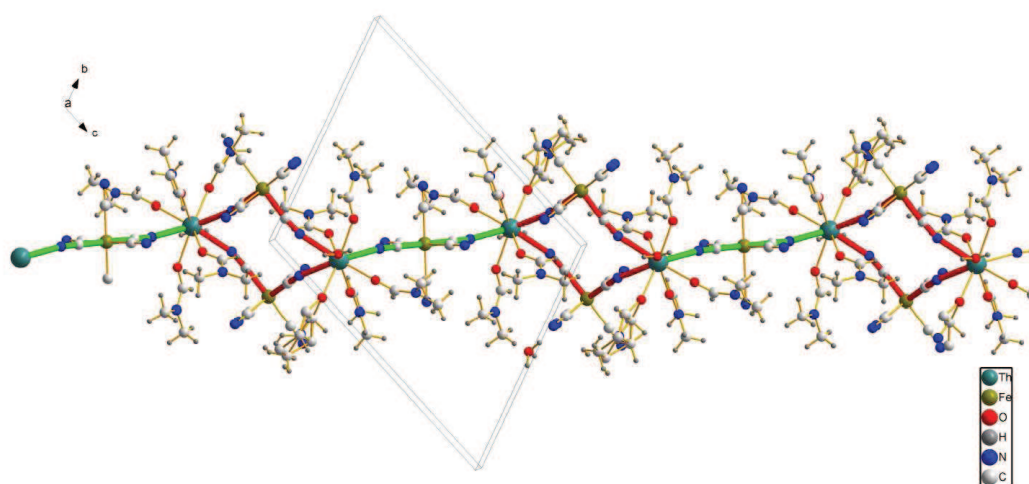


Figure 26 : Chaînes anioniques infinies du cristal $(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{Th}(\text{IV})(\text{DMF})_5(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_6]_3$ (1).

La structure cristalline de (2) se compose de chaînes cationiques infinies (Figures 27 et 28), des anions nitrates compensant la charge. Chaque thorium (IV) au centre est coordonné à quatre ligands DMF, deux entités $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ et trois molécules d'eau. Le polyèdre de coordination du thorium est également un prisme trigonal tricappé.

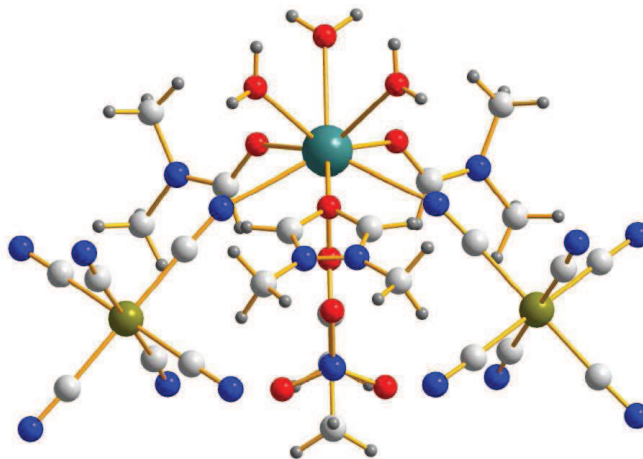


Figure 27 : Structure de $[\text{Th}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2).

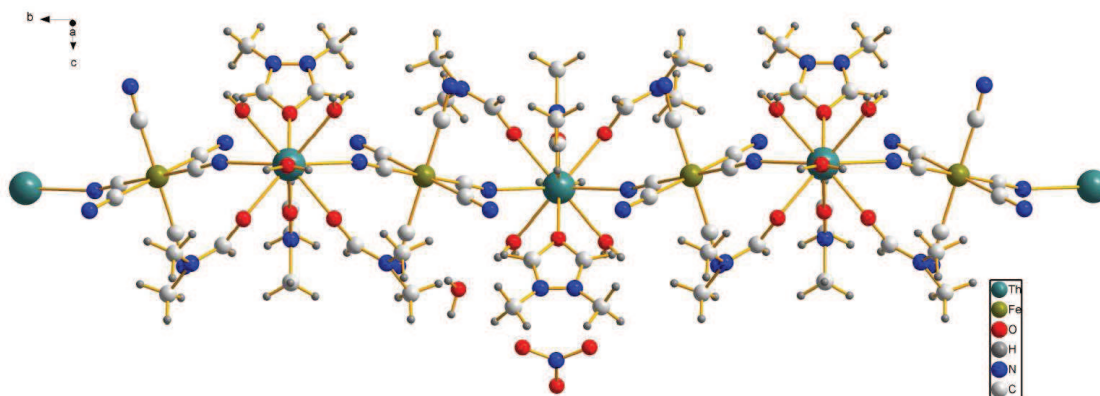


Figure 28 : Chaîne cationique du cristal $[\text{Th}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2).

Ces structures se différencient l'une de l'autre par la stœchiométrie observée entre les deux centres métalliques thorium et fer, les proportions Fe/Th étant 1:1,5 dans le composé (1) et 1:1 dans le composé (2). Les polyèdres de coordination du thorium dans les deux structures observées sont présentés sur la Figure 29.

Chapitre II :
Structure moléculaire
des hexacyanoferrates
d'actinides

La compréhension de la nature des liaisons actinide ligand dans les complexes hexacyanoferrates nécessite au préalable de connaître l'arrangement tridimensionnel moléculaire de ces complexes. En effet, la relation entre la structure électronique des complexes (ionocovalence des liaisons) et certains paramètres géométriques (symétrie, distances interatomiques, ou angles de liaison) est fondamentale. Pour mieux comprendre la nature des interactions, il est donc nécessaire d'avoir préalablement étudié la structure moléculaire des complexes tant pour l'interprétation phénoménologique des seuils d'absorption que nous avons enregistrés que pour l'interprétation des données par simulation et calcul de chimie théorique.

Dans ce chapitre, nous nous attacherons donc à compléter les travaux entrepris lors de la thèse d'Isabelle Bonhure concernant la structure moléculaire des hexacyanoferrates d'actinides (IV). Nous y reprenons largement les données obtenues pour la structure à longue distance par DRX sur poudre en les comparant aux données bibliographiques concernant les analogues lanthanides. Nous entreprendrons ensuite l'analyse par EXAFS de la structure locale autour de l'actinide et du fer en tentant d'affiner le modèle utilisé grâce à une méthode innovante d'affinement des spectres EXAFS à deux seuils. Nous décrirons les principes généraux de cette méthode ainsi que sa validité à l'aide d'un composé modèle. Enfin nous exposerons les résultats obtenus en tentant de comprendre les variations observées entre les différents complexes que nous avons étudiés. En complément, la structure du ferrocyanure d'hafnium (IV) a également été explorée (par combinaison de l'analyse DRX et EXAFS), ce dernier cation étant considéré comme un analogue des An(IV).

1 : DRX sur poudre

a) Structure à longue distance des ferrocyanures d'actinide et de lanthanide.

Les composés hexacyanoferrates d'actinides formés par réaction avec le ferrocyanure en solution aqueuse précipitent pour former des poudres microcristallines dont la structure à longue distance peut être étudiée par DRX. Au cours des travaux menés par Isabelle Bonhoure^{1,2} dans sa thèse, les structures cristallographiques de certains complexes d'actinides avaient ainsi été identifiées (DRX Atalante pour le Pu, Np, U et ligne de diffraction SSRL pour l'Am). En effet, des analogies avaient été établies avec les analogues lanthanides des ces composés. Plus particulièrement, les raies de diffraction avaient été indexées avec le programme Fullprof pour en définir les paramètres de maille et le groupe d'espace. Nous résumons dans le tableau 1 les données obtenues par I. Bonhoure par diffraction des rayons X sur poudre en les comparant aux données bibliographiques connues pour certains lanthanides.

Complexes	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)
La(III)/Fe(II) ³	P6 ₃ /m	7.41	7.41	13.94
Ce(III)/Fe(II) ⁴	P6 ₃ /m	7.39	7.39	13.87
Nd(III)/Fe(II) ⁵	P6 ₃ /m	7.35	7.35	13.80
Lu(III)/Fe(II) ⁶	Cmcm	7.22	12.46	13.41
Th(IV)/Fe(II)	P6 ₃ /m	7.36	7.36	13.93
U(IV)/Fe(II)	P6 ₃ /m	7.32	7.32	13.50
Np(IV)/Fe(II)	P6 ₃ /m	7.28	7.28	13.35
Pu(IV)/Fe(II)	P6 ₃ /m	7.25	7.25	13.36

Tableau 1 : Groupes d'espaces et paramètres de mailles déterminés à partir de mesures DRX pour les complexes ferrocyanures de lanthanide et d'actinide.

Il ressort de cette comparaison que les actinides et les lanthanides du début de série cristallisent principalement avec le ferrocyanure ou le ferricyanure dans la phase hexagonale P6₃/m alors que des structures monocliniques ou orthorhombiques sont observées pour les lanthanides de fin de série. Cette évolution des paramètres de mailles dans les phases cristallographiques peut logiquement être reliée à la taille des cations actinides et lanthanides, ce qui se traduit par une contraction de la maille primitive.

b) Comparaison avec le solide moléculaire Hf(IV)/Fe(II)

Le composé Hf(IV)/Fe(II) synthétisé à partir de chlorure d'hafnium et de la brique moléculaire ferrocyanure n'a jamais été caractérisé par diffraction des rayons X. Il s'avère que ce composé semble se déshydrater très rapidement pour former différentes phases (en particulier, la couleur du composé évolue progressivement de blanc lors de la précipitation à bleue au cours du séchage). Nous avons donc veillé lors des mesures de DX à réaliser la synthèse peu de temps avant l'analyse en évitant de sécher totalement le composé. Les mesures de diffraction des rayons X sur poudre ont également été réalisées sur le composé non séché (qui forme ainsi une pâte blanche).

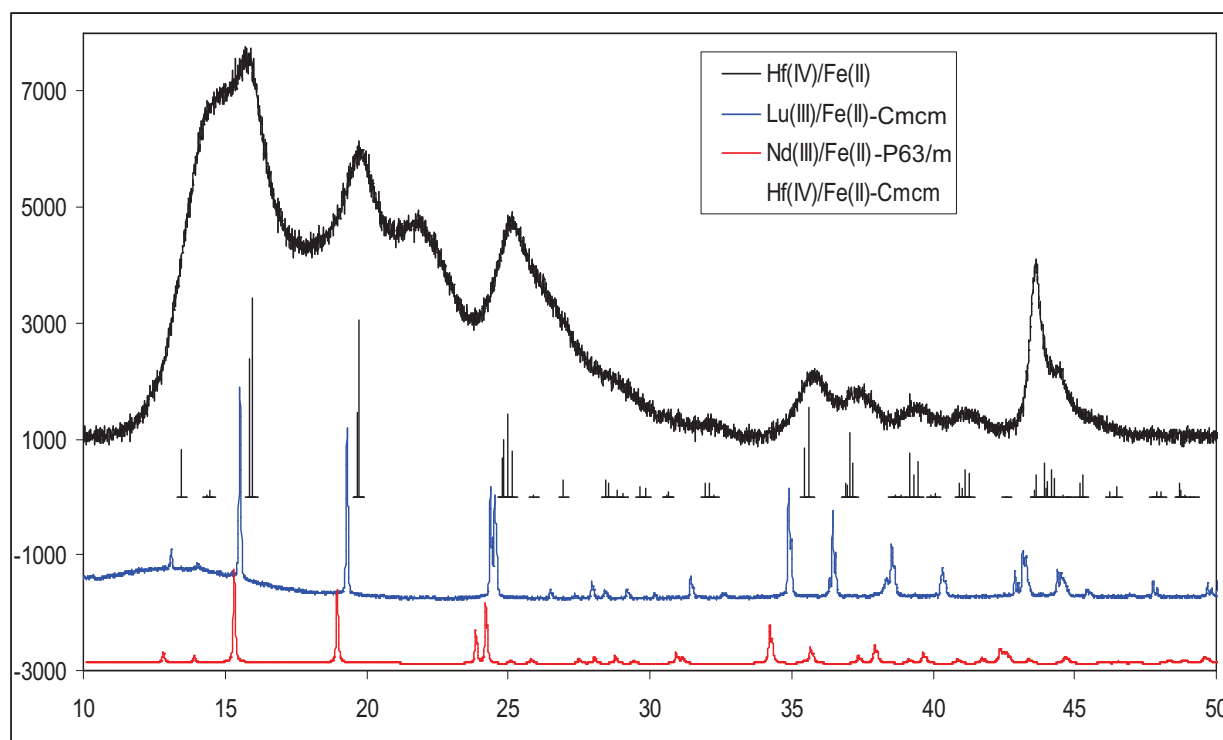


Figure 30 : Spectre de diffraction des rayons X sur poudre pour le complexe Hf(IV)/Fe(II) (spectre noir), pic de diffraction simulé à partir d'une structure « fictive » de ferrocyanure d'hafnium (raies noires), spectre expérimental pour le ferrocyanure de lutécium (bleu), spectre expérimental pour le ferrocyanure de néodyme (rouge).

Sur la figure 30, les spectres de diffraction du ferrocyanure de néodyme (rouge) et du ferrocyanure de lutécium (bleu) sont comparés à celui du ferrocyanure d'hafnium (conditions d'enregistrement du spectre en Annexe 2-a). Vu la qualité assez médiocre de ce spectre de diffraction, nous n'avons pas la possibilité d'observer les raies de faible intensité au delà de $2\theta=50^\circ$. De plus, les raies obtenues pour la partie $10^\circ < 2\theta < 50^\circ$ du spectre ont une mauvaise résolution certainement due à la morphologie amorphe de l'échantillon. On remarque également un massif entre $2\theta=10^\circ$ et $2\theta=30^\circ$ que l'on pourrait attribuer à l'amorphisation de la structure au cours du séchage. De tels défauts ne permettent pas de réaliser d'affinement sur ce diagramme pour indexer les raies de diffraction. Nous avons cependant la possibilité de raisonner par comparaison avec les spectres de diffraction enregistrés pour des structures connues telles que les ferrocyanures de lanthanides.

On constate que le spectre du lutécium (phase orthorhombique) présente plus de similitude avec le ferrocyanure d'hafnium que celui du ferrocyanure de néodyme (phase hexagonale). En effet, bien que les diagrammes de diffractions diffèrent peu entre les deux complexes de lanthanides, la position et l'intensité relative des quatre raies observées entre $2\theta=33^\circ$ et $2\theta=43^\circ$ sur le spectre du ferrocyanure d'hafnium correspondent mieux aux raies observées pour la phase orthorhombique du ferrocyanure de lutécium. Nous avons simulé un spectre de diffraction des rayons X pour le complexe de ferrocyanure d'hafnium à partir des données déterminées par Goubard et al.⁵ pour le ferrocyanure de lutécium qui apparait également sur la figure M (en noir sur la figure 30). Pour calculer ce spectre de DX, une structure à partir de la même phase orthorhombique que le composé de lutécium a été construite en conservant les positions atomiques (et en remplaçant le lutécium par l'hafnium) mais en modifiant les paramètres de mailles proportionnellement à celle du cation Hf^{4+} par rapport à la taille du cation Lu^{3+} . On considère ainsi $a=6.74\text{\AA}$ $b=11.63\text{\AA}$ et $c=12.52$. Par cette démarche, on parvient à simuler la majorité des massifs observés sur le spectre expérimental.

En ce qui concerne la nature de la maille cristalline et son volume, on constate que les phases obtenues à partir des lanthanides les plus « petits » (ceux dont le rayon ionique du cation est faible) sont distordues par rapport aux phases hexagonales observées pour les lanthanides plus gros. On remarque également un décalage des raies vers les grands angles entre le complexe du néodyme et celui du lutécium, ce qui est également le cas entre le composé de lutécium et celui d'hafnium. Ces décalages sont liés à la taille du cation et par conséquent à celle de la maille dans le sens :

$$\{R_{\text{Hf(IV)}}=0.85\text{\AA} < R_{\text{Lu(III)}}=0.91\text{\AA} < R_{\text{Nd(III)}}=0.96\text{\AA}\}^7$$

Le décalage des raies de diffraction observé pour le ferrocyanure d'hafnium apparaît donc cohérent au vue des rayons ioniques de ces cations et peut être associé à une contraction de la maille primitive. Enfin, les raies manquantes peuvent être attribuées soit à la présence de bleu de Prusse⁸ ($2\theta=17.5^\circ, 24.9^\circ, 35.1^\circ, 39.5^\circ, 43.5^\circ, 50.5^\circ$) soit au ferrocyanure d'hydrogène⁹ ($2\theta=15^\circ, 15.5^\circ, 15.8^\circ, 19^\circ, 21.8^\circ, 24.9^\circ$, massif de $2\theta= 27^\circ$ à $28^\circ, 32.1^\circ$).

Nous pouvons ainsi considérer que le ferrocyanure d'hafnium cristallise dans une phase orthorhombique analogue aux complexes formés avec les lanthanides de fin de série. Dans le tableau G sont récapitulées les différentes phases observées pour les solides moléculaires de ferrocyanure d'hafnium, de lanthanides et d'actinide d'intérêt pour notre étude. Par ailleurs nous déduisons des ces mesures les nombres de coordination à considérer pour le traitement des données EXAFS.

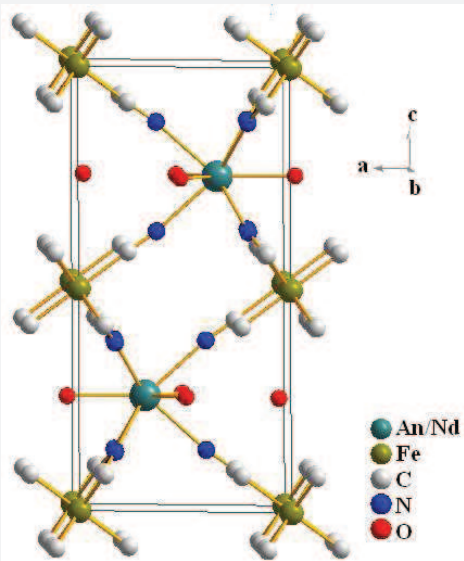
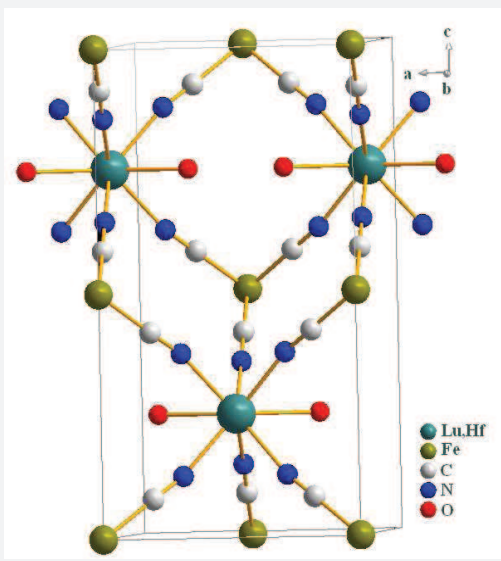
Structures hexagonales P63/m	Structures monoclinique Cmc
	
Nd(III)/Fe(II) ; An(IV)/Fe(II)	Lu(III)/Fe(II) ; Hf(IV)/Fe(II)
Coordination : Fe-C ₆ , An(Nd)-N ₆ O ₃	Coordination : Fe-C ₆ , Hf(Lu)-N ₆ O ₂
Environnement du cation An ⁴⁺ (Nd ³⁺) : Prisme trigonal tricapé	Environnement du cation Hf ⁴⁺ (Lu ³⁺) : Prisme trigonal bicapé

Tableau 12 : Bilan des données DRX pour les composés M(Y)/Fe(II)

2 : Analyse qualitative des spectres EXAFS.

A la suite de l'étude des données DRX nous avons constaté que les composés An(IV)/Fe(II) et Hf(IV)/Fe(II) cristallisent, soit dans une phase hexagonale analogue à celle des lanthanides du début de la série, soit dans une phase monoclinique analogue aux lanthanides de fin de série. Compte tenu de la qualité médiocre des données de diffraction, il ne nous a pas été possible de réaliser d'affinement permettant de définir les positions atomiques du carbone de l'azote et de l'oxygène. Ces données doivent donc d'être complétées à l'aide d'une autre technique d'analyse structurale. Afin de décrire la géométrie des molécules d'eau coordonnées aux actinides ou à l'hafnium et du pont cyano entre les deux cations métalliques (distances et angles des liaisons), nous avons enregistré les spectres EXAFS aux seuils K du fer et L₃ de l'actinide, du néodyme et de l'hafnium (condition d'enregistrement des spectres et d'extraction en Annexe B-b). L'utilisation combinée des deux seuils d'absorption est avantageuse dans le cas de composés bimétalliques^{10,11} car les deux environnements sondés se recouvrent (Figure 31) et les distances observées aux deux seuils d'absorption peuvent être corrélées.

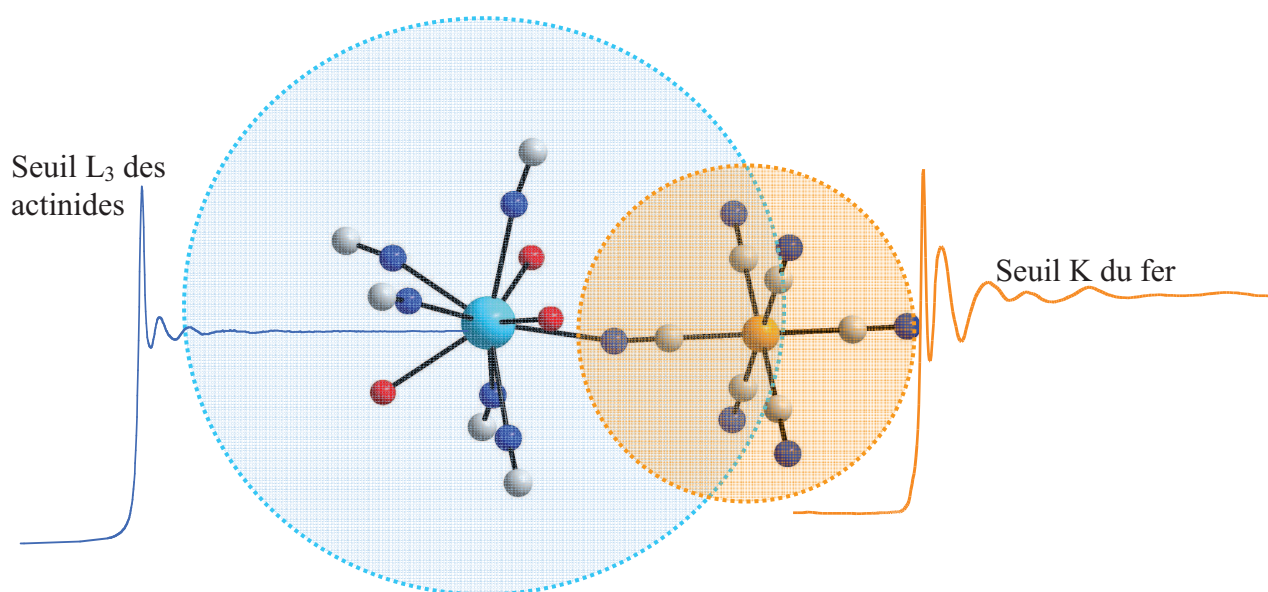


Figure 31 : Schéma descriptif de l'environnement sondé par EXAFS aux seuils K du fer et L₃ des actinides.

Dans ce paragraphe, nous nous focalisons sur les données obtenues pour les complexes synthétisés à partir de la brique ferrocyanure $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\}$ c'est à dire sur les composés

An(IV)/Fe(II) (An = Th, U, Np, Pu), Hf(IV)/Fe(II) et Nd(III)/Fe(II). Pour des raisons pratiques de lisibilité des figures et de compréhension, les spectres obtenus pour les complexes du ferricyanure sont décrits en Annexe B-c et B-d.

a) Seuils K du fer

Au seuil du fer, on note que l'ensemble des spectres EXAFS obtenus pour les complexes ferrocyanures d'actinide de néodyme et d'hafnium (figure S) sont comparables et présentent approximativement des oscillations similaires. Les phases et amplitudes de ces premières oscillations sont effectivement très proches ce qui tend à prouver qu'il n'y a pas de modification structurale importante de la brique moléculaire ferrocyanure lorsque l'on forme un pont cyano vers un autre cation. On constate cependant de faibles variations sur la partie observée à haute énergie ($> 10k$) qui peuvent être liées aux conditions expérimentales lors de l'enregistrement des spectres. Par analogie avec le complexe de ferrocyanure de néodyme dont la structure est connue, nous avons déjà la possibilité de confirmer que l'environnement du fer dans les complexes Hf(IV)/Fe(II) et An(IV)/Fe(II) est un octaèdre composé de 6 ligands cyano coordonnés au fer par l'atome de carbone.

Les FDPR (Fonctions de Distribution Pseudo-Radiales) correspondantes obtenues par transformée de Fourier (procédure en Annexe B-b) du spectre EXAFS sont présentées sur la Figure 33. Les deux pics principaux, notés **A** et **B** sur la figure 33, sont ainsi assignés respectivement aux premiers voisins carbones liés à l'atome de fer alors que le pic **B** est attribué aux azotes, seconds voisins en deuxième sphère comme on peut le voir sur le schéma moléculaire correspondant (Figure 34).

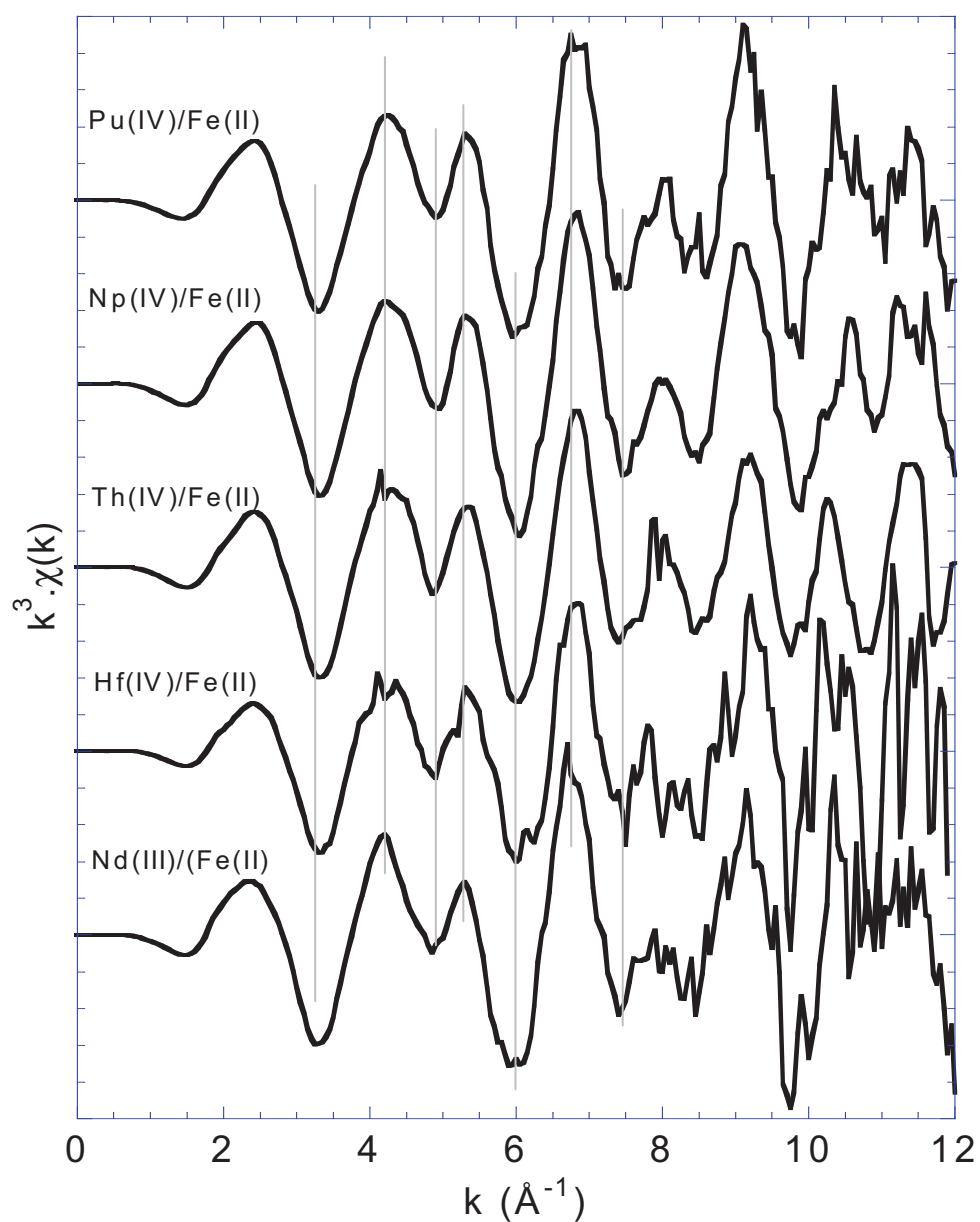


Figure 32 : Oscillations EXAFS enregistrées aux seuils K du fer pour les complexes synthétisés à partir de brique ferrocyanure, Nd(III)/Fe(II) ; Hf(IV)/Fe(II) ; Th(IV)/Fe(II) ; Np(IV)/Fe(II) ; Pu(IV)/Fe(II).

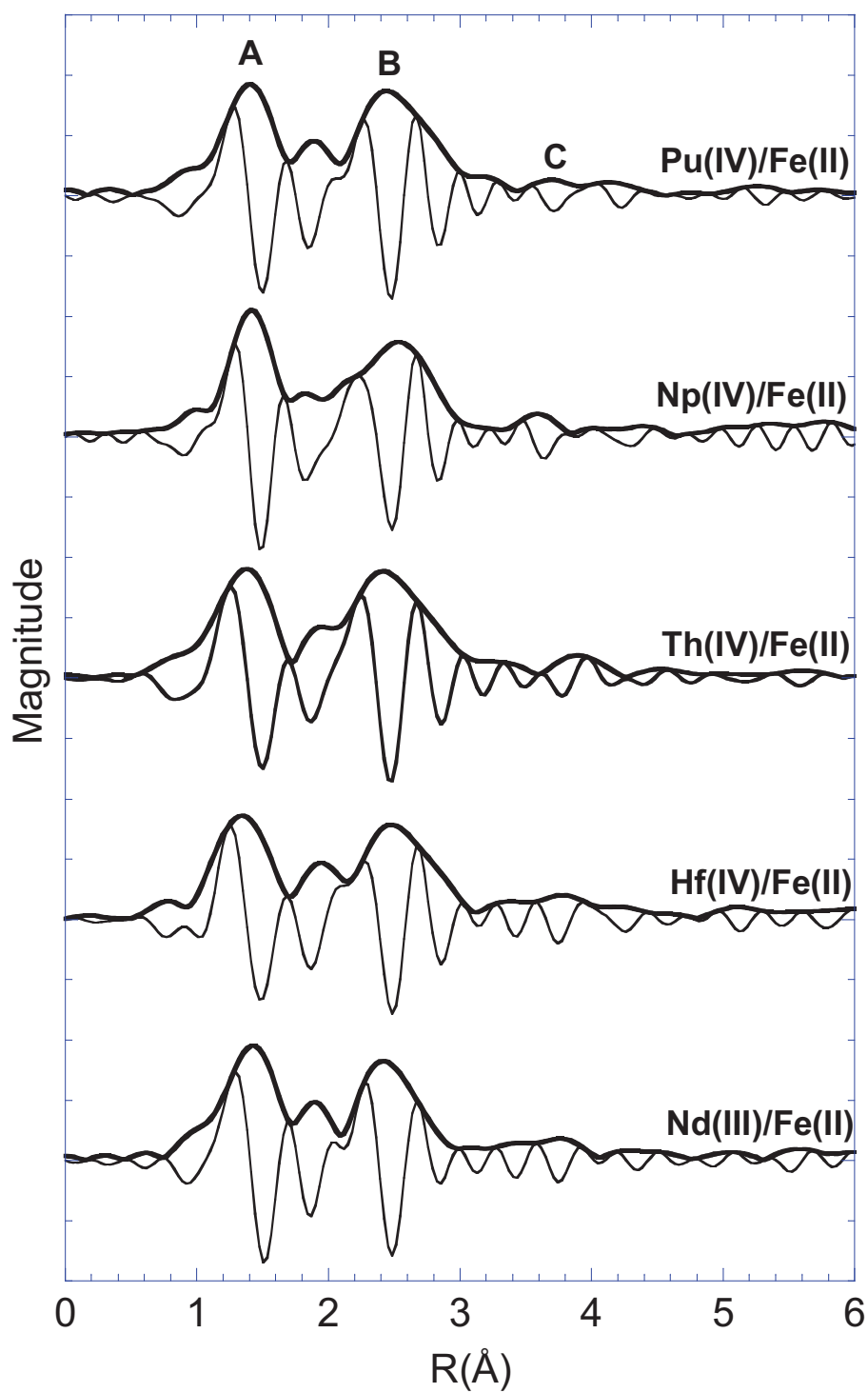


Figure 33 : Module (trais gras) et partie imaginaire (trais fins) de la FDPR aux seuils K du fer pour les complexes synthétisés à partir de brique ferrocyanure, Nd(III)/Fe(II) ; Hf(IV)/Fe(II) ; Th(IV)/Fe(II) ; Np(IV)/Fe(II) ; Pu(IV)/Fe(II) .

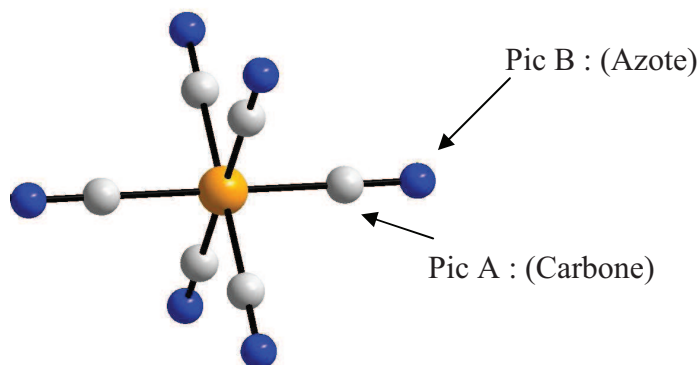


Figure 34 : Environnement local du fer déterminé à partir de l'analyse qualitative et comparative des données EXAFS obtenues au seuil K du fer.

Sur la figure 33, la seconde couche (pic B) de voisins est observée sous la forme d'un pic aussi intense que la première couche (pic A). De façon générale, à cause de l'augmentation du facteur d'amortissement $(1/kRj^2)e^{-2Rj/\lambda}$, les oscillations EXAFS diminuent avec la distance R et les deuxièmes voisins contribuent de façon moins intense que les premiers voisins. Dans ce cas l'intensité du pic **B** est probablement due à la linéarité de la liaison Fe-C-N (effet de focusing). Il a été montré que la linéarité des liaisons entre le premier et le deuxième voisin augmente l'amplitude des chemins de rétrodiffusion du photoélectron. De plus, lorsque la liaison est linéaire, certains chemins de diffusion multiple apparaissent aux mêmes fréquences que les chemins de diffusion simple, ce qui a pour effet d'accroître la contribution de la deuxième couche d'atomes¹²¹³ (nous détaillons les effets liés à la diffusion multiple dans le paragraphe décrivant la résolution analytique des spectres). D'autre part, bien que la présence de ponts Fe-CN-(An, Ln, Hf) soit probable au vu des résultats obtenus par DRX et par infrarouge, les FDPR au seuil du fer ne présentent pas de pic d'intensité importante correspondant à la liaison du ligand cyano avec l'ion actinide. En effet, le pic **C** observé sur les FDPR ne peut être associé à l'actinide du fait de sa position, trop proche ($\Delta R + \Phi = 1.6 \text{ \AA}$) de la contribution attribuée à l'azote (pic **B**), alors que le pic attendu pour la contribution des cations An, Ln ou Hf devrait apparaître autour de $\Delta R + \Phi = 5 \text{ \AA}$ (c'est-à-dire à une distance $\Delta R + \Phi = 2.5 \text{ \AA}$ de l'azote). Le pic **C** est donc probablement constitué de contributions de diffusion multiple dans la première sphère de coordination du fer (chemins de type $C \leftrightarrow Fe \leftrightarrow C$ à $3.8 \text{ \AA}$).

b) Seuils L_3 des actinides, du néodyme et de l'hafnium

Sur la figure 35, sont présentées les oscillations EXAFS enregistrées pour les seuils L_3 du néodyme, du thorium, de l'uranium, neptunium et de l'hafnium dans les solides moléculaires de ferrocyanures. Contrairement à ce qui a été constaté pour les seuils K du fer, on note des variations selon le cation sondé. Ainsi, il semble que les principales modifications de structure entre ces différents composés apparaissent dans la sphère de coordination des actinides et des cations Nd^{3+} et Hf^{4+} . Des déphasages importants sont observés entre les premières oscillations EXAFS. Etant donné que la nature de l'atome absorbeur change d'un spectre à l'autre il est difficile d'interpréter ces déphasages bien qu'ils soient probablement liés à la distance vis-à-vis du premier voisin. Nous reviendrons sur ce point à l'aide des FDPR. Le spectre a été enregistré sur une gamme d'énergie plus réduite dans le cas du néodyme à cause de la proximité du seuil L_2 ($\Delta E_{Nd(L_2-L_3)}=500\text{eV}$) qui n'apparaît que plus loin en énergie pour les autres cations ($\Delta E_{Hf(L_2-L_3)}=1200\text{eV}$ et $\Delta E_{An(L_2-L_3)}=+de\ 3000\text{eV}$). On remarque également l'apparition d'un pic à $8.5\text{\AA}^{-1}$ qui n'apparaît qu'autour de $10\text{\AA}^{-1}$ pour les complexes $An(IV)/Fe(II)$. Ce pic a précédemment été attribué à un phénomène de réabsorption¹⁴ lié aux phénomènes de fluorescence. On observe ainsi la transition électronique $2p^1 4d^{10} 5d^3 \rightarrow 2p^0 4d^0 5d^5$. Ce phénomène a également été constaté pour les actinides à plus haute énergie¹⁵.

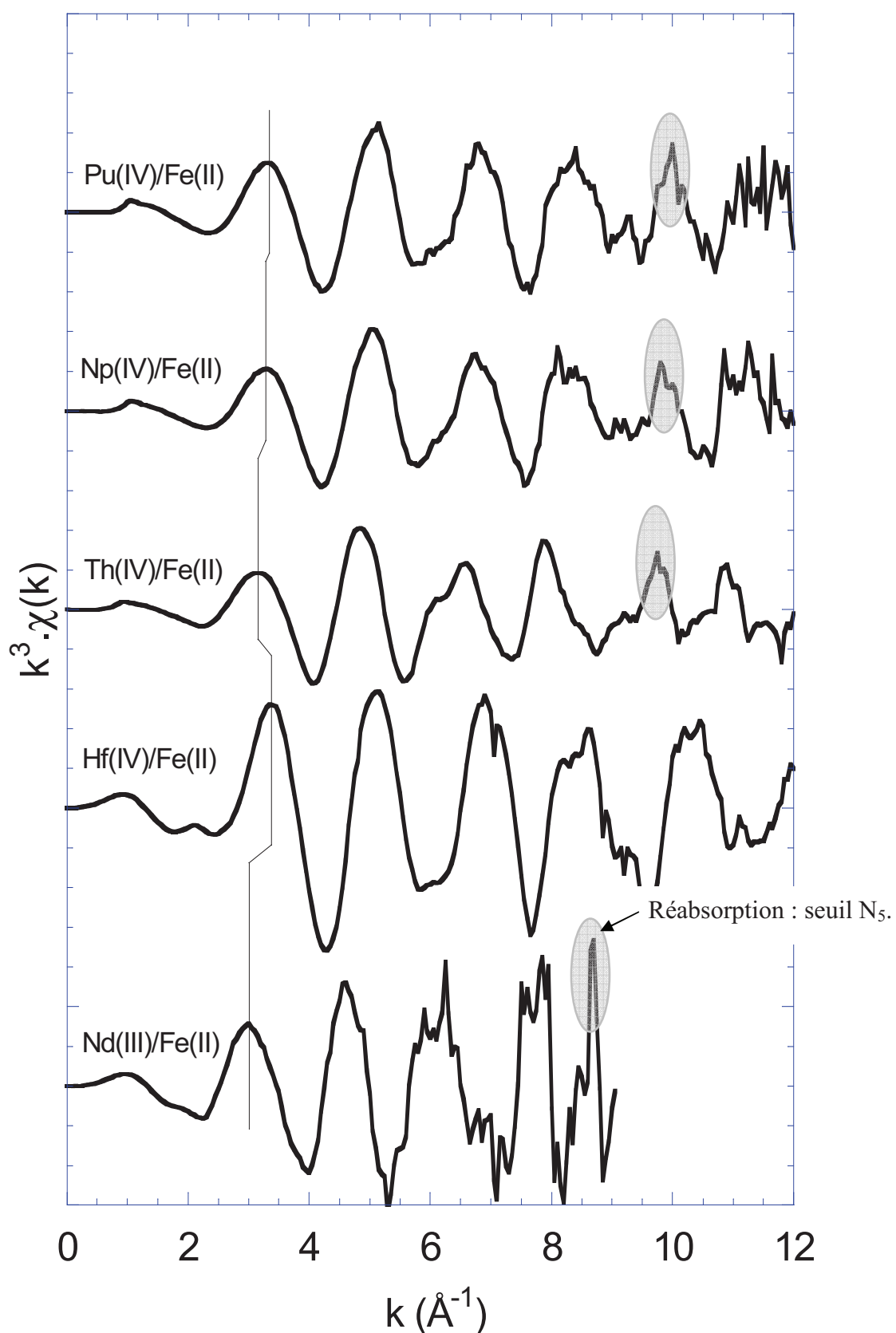


Figure 35 : Oscillations EXAFS enregistrées aux seuils L₃ des actinides, du néodyme et de l'hafnium pour les complexes synthétisés à partir de briques ferrocyanure, Nd(III)/Fe(II) ; Hf(IV)/Fe(II) ; Th(IV)/Fe(II) ; Np(IV)/Fe(II) ; Pu(IV)/Fe(II).

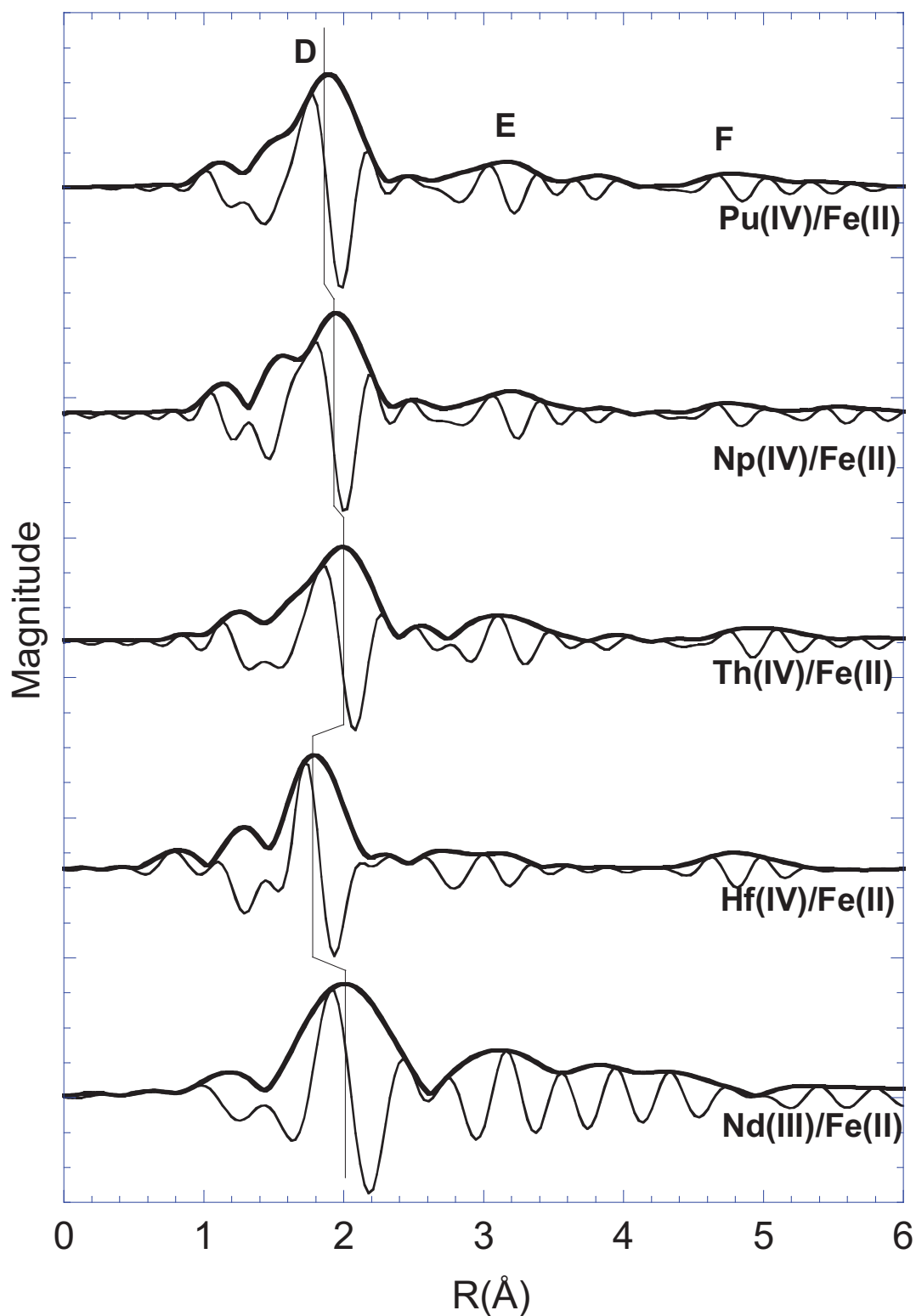


Figure 36 : module (trais gras) et partie imaginaire (trais fins) de la FDPR aux seuils L₃ des actinides, du néodyme et le l'hafnium pour les complexes Nd(III)/Fe(II) ; Hf(IV)/Fe(II) ; Th(IV)/Fe(II) ; Np(IV)/Fe(II) ; Pu(IV)/Fe(II).

En observant les FDPR (figure 36), notons tout d'abord la résolution médiocre du spectre du complexe de ferrocyanure de néodyme par rapport aux autres complexes. La FDPR de ce complexe est affectée à la fois par le pic de réabsorption et par le fait que le domaine exploitable du spectre EXAFS soit réduit par rapport à celui des autres composés. Il ne sera pas possible de traiter analytiquement ce spectre à l'aide du modèle d'ajustement des spectres EXAFS, et ces données ne seront utilisées qu'à titre de comparaison avec les complexes d'actinide et d'hafnium. Les FDPR des composés An(IV)/Fe(II) et Hf(IV)/Fe(II) sont relativement similaires entre elles. On observe dans ces cas trois pics (**D**, **E**, **F**):

- La position du premier pic (**D**), aux alentours de $\Delta R + \Phi = 2\text{\AA}$, dépend du cation considéré et nous pouvons l'attribuer selon les structures définies par DRX aux contributions combinées de l'azote du ligand cyano pontant (6 ligand cyano par analogie avec les lanthanides) et aux molécules d'eau (vraisemblablement 3 pour les actinides et 2 pour l'hafnium toujours en se référant aux données de DRX sur poudre). A l'aide de la position de ce pic, on observe un effet de contraction en comparant par exemple le thorium au neptunium et au plutonium (en considérant que les phases évoluent peu d'un atome absorbeur à l'autre). Comme les paramètres de maille, l'évolution de la distance avec la première sphère de coordination peut être reliée aux rayons ioniques des cations. On remarque ainsi que les déphasages observés sur les spectres EXAFS et les rayons ioniques (estimés par Shannon¹⁶) suivent le même type d'évolution ($\text{Nd}^{3+} > \text{Th}^{4+} > \text{Np}^{4+} > \text{Pu}^{4+} > \text{Hf}^{4+}$).
- Le pic **B**, est situé aux alentours de $\Delta R + \Phi = 3\text{\AA}$. On peut l'attribuer aux atomes de carbone en deuxième couche (également 6). L'intensité de ce pic est faible, ce qui indique que la chaîne An-N-C n'est probablement pas linéaire (effet de « focusing » moins important qu'au seuil du fer). On remarque également la forme élargie (presque dédoublée) de ce pic qui confirme la présence de liaisons An-N-C non linéaires. Dans ce cas, les contributions dues à la diffusion multiple, bien que moins intenses, apparaissent à plus longues distances que la diffusion simple formant ainsi des pics élargis.
- Le troisième pic noté **C**, est de faible intensité et également élargi. On l'attribue en première approximation à des chemins de diffusion multiple vers l'atome de fer le long de la chaîne An-N-C-Fe.

La deuxième étape de l'interprétation des spectres EXAFS consiste à procéder à l'ajustement numérique de ces derniers. Il s'agit donc tout d'abord de définir une méthodologie capable de rendre compte des données expérimentales d'un composé « modèle » dont la structure a été préalablement définie par DRX sur monocristal. Le principe de la méthodologie adoptée est décrit ci-après. Il repose sur l'ajustement simultané des seuils K du fer et L₃ du cation M (M=An,Hf) tout en liant l'ensemble des paramètres géométriques (distances, angles) entre eux. Cette méthodologie a été testée dans un premier temps sur le composé modèle cristallisé (H₅O₂)[Th(IV)(DMF)₅(H₂O)]₂[Fe(III)(CN)₆]₃ décrit au Chapitre 1.

3 : Modèle EXAFS pour l'ajustement des données expérimentales.

a) Nombres de coordination et paramètres géométriques du modèle.

Au vu des données déjà analysées et des données de la littérature concernant les analogues ferrocyanure et ferricyanure de lanthanides, on considère que le fer conserve sa géométrie octaédrique avec six ligands cyano liés au fer par l'atome de carbone. Cette géométrie très régulière dans laquelle l'angle Fe-C-N est proche de 180° est relativement simple à ajuster, les distances entre première et deuxième sphère de coordination pouvant simplement être reliées par la relation suivante :

$$d_{\text{Fe-N}} = d_{\text{Fe-C}} + d_{\text{C-N}} \quad (1)$$

Aux seuils L₃ des actinides, on peut fixer le nombre de coordination autour de l'actinide à 9 (trois molécules d'eau et 6 cyano liées par l'atome d'azote) car ces composés cristallisent dans la phase hexagonale P6₃/m comme le ferrocyanure de néodyme. Dans le cas du complexe Hf(IV)/Fe(II), on ne considèrera que 2 molécules d'eau comme pour les analogues lanthanides de fin de série (composé de ferrocyanure de lutécium).

La répartition géométrique autour du fer d'une part et du cation M (M=An et Hf) d'autre part permet d'aboutir aux relations géométriques suivantes (Figure 37):

- Le seuil K du fer donne l'environnement autour des atomes de fer dans les deux premières sphères de coordination, on obtient ainsi les distances Fe-C (en rouge sur la figure 37) et Fe-N (en orange sur la figure 37). On rappelle que cette géométrie ne permet pas un effet de « focussing » significatif au seuil du fer pour observer le cation M en troisième sphère.
- Le seuil L_3 de l'actinide permet de décrire l'environnement local autour de l'actinide pour obtenir les distances An-N (en bleu sur la figure 37) et An-O pour la première sphère de coordination, An-C (en vert clair sur la figure 37) pour la deuxième sphère de coordination et enfin An-Fe (en vert foncé sur la figure 37) pour la troisième sphère de coordination.

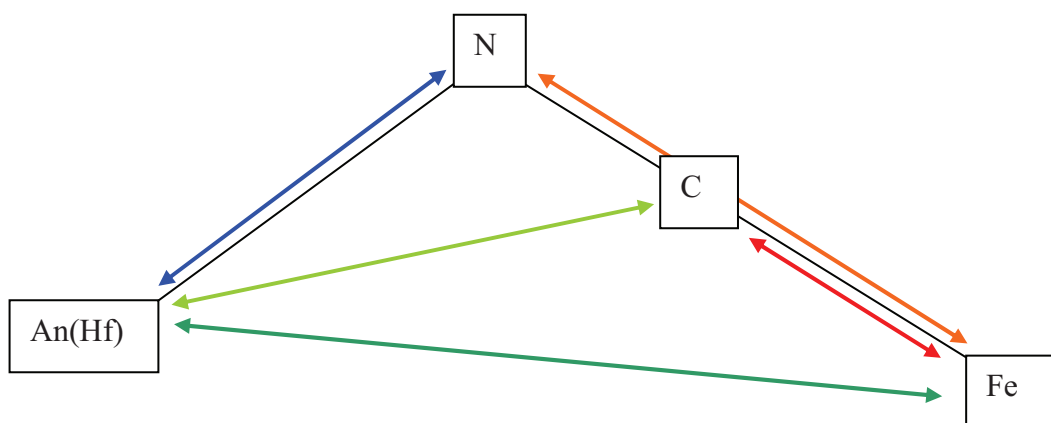


Figure 37 : Schéma des chemins de diffusion simple accessibles à l'aide de l'analyse des seuils du fer et des actinides par une procédure d'ajustement « classique ».

Dans ce modèle d'ajustement utilisant les chemins de diffusion simple les distances sont définies pour chacun des deux cations étudiés (environnement octaédrique pour le fer, prisme trigonal tricapé pour les actinides et prisme trigonal biicapé pour l'hafnium). Ces modèles permettent de déterminer des distances relatives aux atomes absorbeurs mais n'offre pas d'indication sur la forme du pont cyano en particulier sur la valeur de l'angle An-N-C et la longueur de la distance C-N. De plus nous avons vu que les effets de diffusion multiple sont très importants dans ces seuils.

Afin de réduire le nombre de paramètres et de relier les paramètres utilisés pour l'ajustement des données au seuil K du fer et L_3 de l'actinide nous considérons le fragment An(Hf)-N-C (figure 38). Il est possible de réduire les paramètres nécessaires à l'ajustement des données

expérimentales à 3 composantes numériques en appliquant de simples relations géométriques. Pour définir ces relations, il s'agit d'exprimer la distance An-C en fonction des distances An-N, C-N et de l'angle θ .

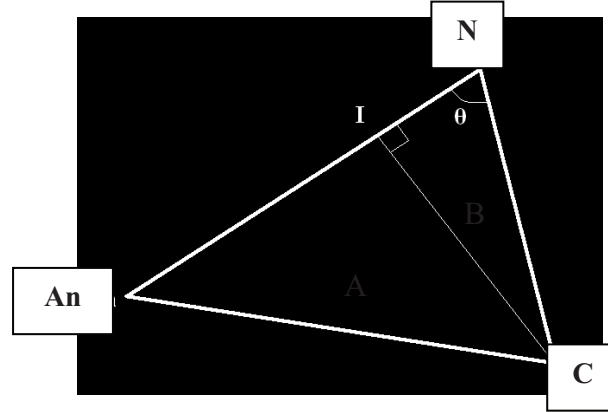


Figure 38: Schéma du fragment An-N-C dans les complexes hexacyanoferrates. Ici $\theta < 90^\circ$ pour simplifier la présentation mais la démonstration est également valable lorsque $\theta > 90^\circ$.

Dans le triangle An-N-C on pose :

$$[AnN] = [AnI] + [NI]$$

Dans le triangle A:

$$[AnC]^2 = [AnI]^2 + [CI]^2$$

Dans le triangle B:

$$[NI] = \cos\theta [CN] \text{ et } [CI] = \sin\theta [CN]$$

D'où :

$$[AnC]^2 = ([AnN] - \cos\theta [CN])^2 + (\sin\theta [CN])^2 \quad (1')$$

On exprime donc ici la distance des atomes en deuxième sphère de coordination (ici le carbone) non plus par rapport à l'atome absorbeur, mais par rapport aux longueurs et angles de liaison dans le pont cyano. Dans une procédure d'ajustement des spectres EXAFS, ces distances sont exprimées par rapport à celles du système modèle. La relation (1) devient la relation donnant $\Delta[AnC]$ en fonction de $\Delta[AnN]$, $\Delta[CN]$ et θ .

On pose donc :

$$[AnC]_{aj.} = [AnC]_{mod.} + \Delta[AnC]$$

$$[AnN]_{aj.} = [AnN]_{mod.} + \Delta[AnN]$$

$$[CN]_{aj.} = [CN]_{mod.} + \Delta[CN]$$

Où les indices *aj* et *mod* correspondent respectivement aux distances déterminées par l'ajustement des spectres EXAFS et aux distances initiales dans la structure modèle. La relation (1') devient alors :

$$\Delta[AnC] = \sqrt{([AnN]_m + \Delta[AnN] - \cos \theta([CN]_m + \Delta[CN]))^2 + (\sin \theta([CN]_m + \Delta[CN]))^2} - [AnC]_m \quad (2)$$

On peut donc appliquer cette formule pour remplacer dans l'ajustement le paramètre $\Delta[AnC]$ par la relation (2). Par ailleurs, cette relation peut également être appliquée aux chemins de diffusion multiples. Dans cette approche on dénombre trois chemins de diffusion pour l'atome de carbone en deuxième sphère (Figure B). Les variations de distances par rapport au composé modèle dans le chemin de diffusion simple ($An \leftrightarrow C$) (en vert) sont exprimées selon la relation (2). Les chemins de diffusion multiple doublement dégénérés ($An \rightarrow N \rightarrow C \rightarrow An$ et $An \rightarrow C \rightarrow N \rightarrow An$ en bleu sur la figure B) sont exprimés selon la relation (3). Enfin le chemin de diffusion multiple ($An \leftrightarrow N \leftrightarrow C$) est exprimé selon la relation (4).

$$\Delta[AnC]_{double} = \frac{1}{2} (\sqrt{([AnN]_m + \Delta[AnN] - \cos \theta([CN]_m + \Delta[CN]))^2 + (\sin \theta([CN]_m + \Delta[CN]))^2} - [AnC]_m) + \frac{1}{2} (\Delta[AnN] + \Delta[CN]) \quad (3)$$

$$\Delta[AnC]_{triple} = \Delta[AnN] + \Delta[CN] \quad (4)$$

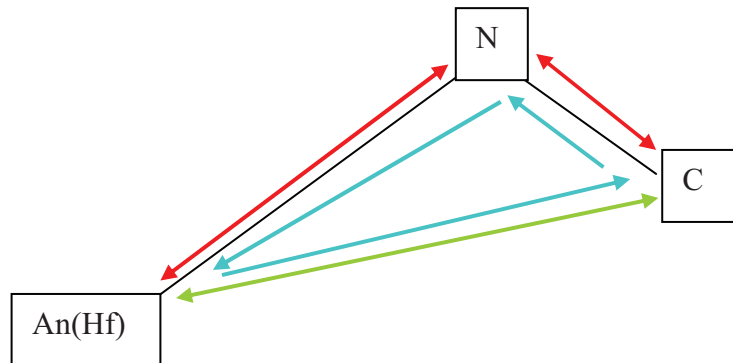


Figure 39 : Schéma des chemins de diffusion simple (vert) ou multiple (bleu et rouge) pour les contributions du carbone au seuil L_3 des actinides ou de l'hafnium

Cette méthode est également transposable à l'ajustement de la contribution du fer en troisième sphère. En considérant la liaison Fe-C-N comme linéaire, on remplace alors simplement dans les équations (2), (3) et (4) $[CN]_m$ par $[CN]_m + [FeC]_m$ et $\Delta[CN]$ par $\Delta[CN] + \Delta[FeC]$.

Un dernier paramètre pour les seuils des actinides et de l'hafnium doit être ajouté pour tenir compte de la distance avec les molécules d'eau coordonnées au cation. Le paramètre $\Delta[AnO]$ intervient donc pour tenir compte des variations de cette distance entre le composé modèle et les complexes étudiés.

En définitive, toujours dans l'approximation d'une liaison Fe-C-N linéaire, on peut également réduire le nombre de paramètres utilisés pour déterminer les distances observées au seuil K du fer. Ces paramètres sont identiques à ceux déjà utilisés pour déterminer les distances aux seuils des actinides à savoir $\Delta[CN]$ et $\Delta[FeC]$. Pour l'ajustement des contributions de l'azote en deuxième sphère, trois chemins de diffusion simple $Fe \leftrightarrow N$ ou multiple $Fe \rightarrow N \rightarrow C \rightarrow Fe$ (doublement dégénéré) et $Fe \rightarrow C \rightarrow N \rightarrow C \rightarrow Fe$ sont utilisés. A partir de la relation (1) et en tenant compte de la linéarité de la liaison Fe-C-N, les distances pour ces trois contributions peuvent être ajustées par la somme de deux paramètres $\Delta[CN] + \Delta[FeC]$.

En résumé, il est possible d'ajuster les distances de toutes les contributions de diffusion simple et multiple utilisées dans le traitement analytique des spectres EXAFS aux seuils K du fer et L_3 des actinides (ou de l'hafnium) à partir des cinq paramètres structuraux suivants :

$\Delta[CN]$, $\Delta[FeC]$, $\Delta[AnN]$ et θ pour la géométrie du pont cyano entre les deux cations et $\Delta[AnO]$ pour la distance actinide-eau. Les effets vibrationnels de la structure sont pris en compte par l'ajout des paramètres de Debye-Waller (σ^2) définis pour chaque type de chemin de diffusion. L'amplitude et la phase de chaque chemin de diffusion doivent également être corrigées par un paramètre d'amplitude globale (amp) et un paramètre de déphasage global (ΔE_0). L'ensemble de ces paramètres (tableau 13) permet de traiter simultanément les deux seuils par des ajustements tenant compte à la fois des données expérimentales au seuil du fer et des actinides.

Seuil K du Fer		Chemins de diffusion	Paramètres géométriques utilisés pour l'ajustement	Dégénérescence des chemins de diffusion	Paramètre de Debye Waller utilisés pour l'ajustement **
amp_{Fe}	ΔE_{0Fe}				
Distance Fe-C		[Fe-C]	$\Delta[FeC]$	6	σ^2_{Fe-C}
Distance Fe-N		[Fe-N]	$\Delta[CN], \Delta[FeC]$	6	σ^2_{Fe-N}
		[Fe-C-N]	$\Delta[CN], \Delta[FeC]$	12	
		[Fe-C-N-C]	$\Delta[CN], \Delta[FeC]$	6	
Seuil L ₃ de M M=An, Hf		Chemins de diffusion	Paramètres géométriques utilisés pour l'ajustement	Dégénérescence des chemins de diffusion	Paramètre de Debye Waller utilisés pour l'ajustement
amp_M	ΔE_{0M}				
Distance M-O		[M-O]	$\Delta[MO]$	3	σ^2_{M-O}
Distance M-N		[M-N]	$\Delta[MN]$	6	σ^2_{M-N}
Distance M-C		[M-C]	$\Delta[CN], \Delta[MN], \theta$	6	σ^2_{M-C}
		[M-C-N]	$\Delta[CN], \Delta[MN], \theta$	12	
		[M-C-N-C]	$\Delta[CN], \Delta[MN]$	6	
Distance M-Fe*		[M-Fe]	$\Delta[CN], \Delta[MN], \theta, \Delta[FeC]$	6	σ^2_{M-Fe}
		[M-C-Fe]	$\Delta[CN], \Delta[MN], \theta, \Delta[FeC]$	12	
		[M-N-C-Fe]	$\Delta[CN], \Delta[MN], \theta, \Delta[FeC]$	12	
		[M-N-C-Fe-C]	$\Delta[CN], \Delta[MN], \theta, \Delta[FeC]$	12	
		[M-N-C-Fe-N]	$\Delta[CN], \Delta[MN], \theta, \Delta[FeC]$	12	

- *: Les chemins de diffusion possibles pour la contribution du fer en troisième sphère de coordination de M sont au nombre de 10. On recense ici seulement les 5 chemins de diffusion d'amplitude suffisante (>10%) pour être considérés lors de l'ajustement
- **: Les paramètres de Debye Waller considérés pour les ajustements sont contraints de façon à ne pas diverger ($0 < \sigma^2 < 0.05$).

Tableau 13 : Récapitulatif des chemins de diffusions utilisés dans le modèle à deux seuils et des paramètres associés pour l'ajustement des données expérimentales (*en italique*).

b) Validation du modèle d'ajustement par comparaison EXAFS/DRX pour le complexe $(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{Th}(\text{IV})(\text{DMF})_5(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_6]_3$

Afin de valider cette méthode d'ajustement, un test a été effectué sur le composé monocristallin synthétisé dans le DMF : $(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{Th}(\text{IV})(\text{DMF})_5(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_6]_3$. Cette structure a été préférée comme modèle à la structure décrite au chapitre 1, $([\text{Th}(\text{IV})(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_6](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, car elle est constituée de ponts Th- μNC -Fe dont la géométrie se rapproche de celle attendue pour les composés hexacyanoferrates de structure hexagonale ou orthorhombique décrites par DRX sur poudre. Comme le montre la figure 40, la structure se compose d'une chaîne anionique contenant deux types d'anions moléculaires $\text{Fe}(\text{CN})_6$ pontant vers le thorium en configuration cis (rouge) et trans (vert). En outre, selon la configuration de la brique $\text{Fe}(\text{CN})_6$ la valeur de l'angle θ (Th-N-C) est variable, $\theta=160^\circ$ pour la configuration cis et $\theta=170^\circ$ pour la configuration trans.

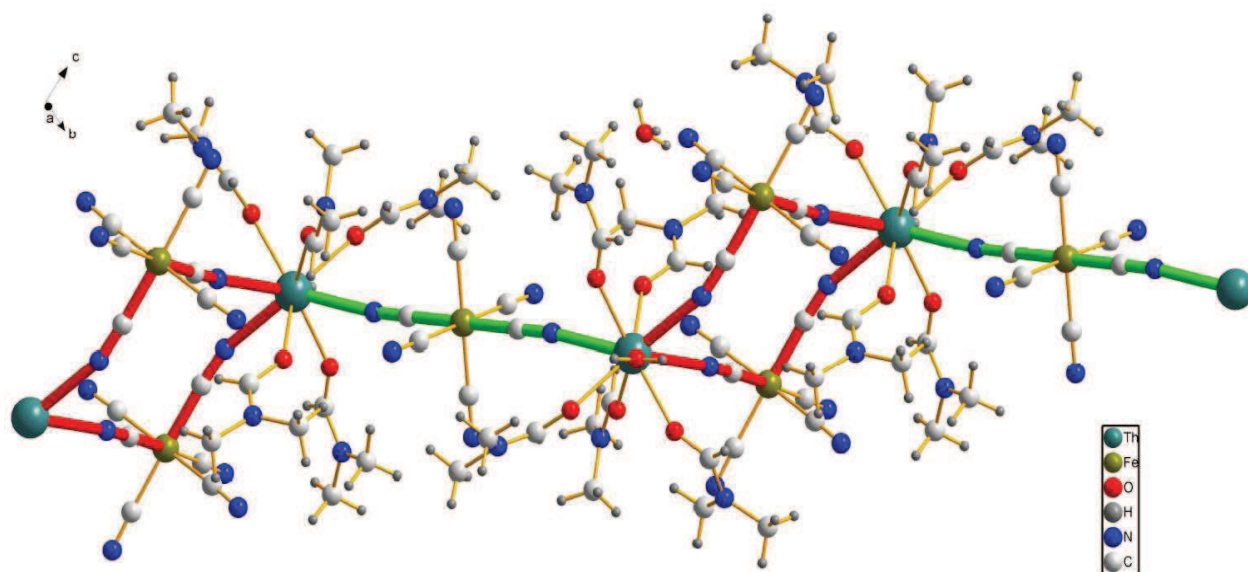


Figure 40 : Structure de $(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{Th}(\text{IV})(\text{DMF})_5(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_6]_3$ (**1**). En vert les ponts cyano formés par la brique $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ en position trans et en rouge les ponts cyano formés par la brique $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ en position cis.

Nous utilisons les phases et amplitudes calculées pour les chemins de diffusion du composé modèle pour réaliser l'ajustement des spectres EXAFS des composés $\text{An}(\text{IV}), \text{Hf}(\text{IV})/\text{Fe}(\text{II})$. Dans cette optique, la possibilité d'utiliser deux types de ponts cyano permet d'optimiser les

fonctions de phase et d'amplitude en utilisant soit les chemins de diffusion calculés pour $\theta=160^\circ$ soit les chemins de diffusion calculés pour $\theta=170^\circ$. Sur la figure 41 sont présentées les oscillations EXAFS calculées par le programme FEFF82 (détail du calcul en Annexe B-e) pour la contribution du carbone au seuil du thorium (chemins de diffusion simples et multiples) dans les deux types de fragments : $\theta=160^\circ$ (en rouge sur la figure 40) et $\theta=170^\circ$ (en vert sur la figure 40).

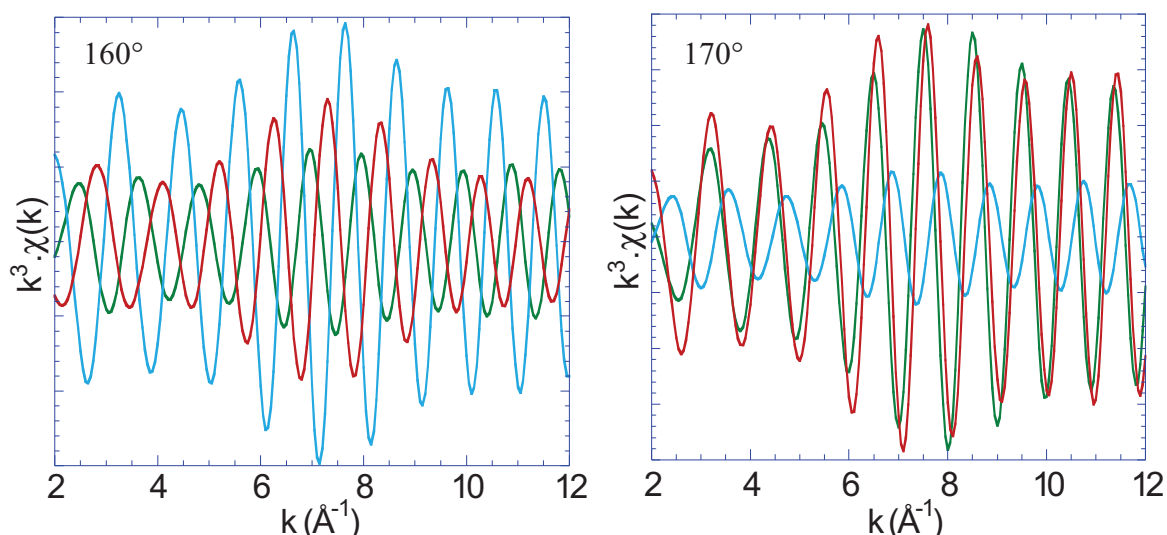


Figure 41 : Oscillations EXAFS calculées dans le système modèle pour les contributions du carbone au seuil du thorium sur les deux fragments cis ($\theta=160^\circ$) et trans ($\theta=170^\circ$) Th-NC-Fe.

Oscillations EXAFS pour les contributions de diffusion simples [Th-C] en vert et multiples [Th-C-N] et [Th-N-C-N] respectivement en bleu et rouge.

La valeur de l'angle Th-N-C joue un rôle considérable sur la fréquence et l'amplitude des différentes contributions de diffusion simple et multiple. On remarque que lorsque l'angle θ se ferme, les différentes contributions de diffusion simple et multiple sont en opposition de phase ce qui a tendance à réduire l'amplitude observée pour la contribution du carbone en deuxième sphère au spectre EXAFS (figure 42). Ce phénomène peut conduire à la disparition quasi totale de la contribution du carbone en deuxième sphère sur le spectre de la FDPR comme nous l'avons observé pour le complexe modèle (figure 45 p88). De tels effets d'atténuation peuvent également être observés lorsque qu'il s'agit de décrire les contributions du fer en troisième sphère de coordination de l'actinide.

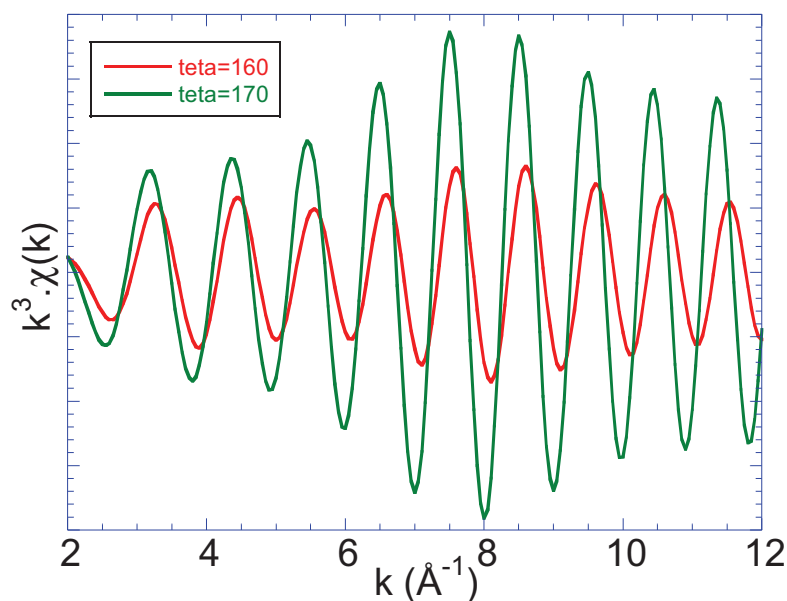


Figure 42 : Somme des contributions de diffusion multiple représentées sur la figure 41 pour les deux types de géométrie du fragment An-N-C. En vert, pour la géométrie trans avec un angle de 170° et en rouge pour la géométrie cis avec un angle à 160° .

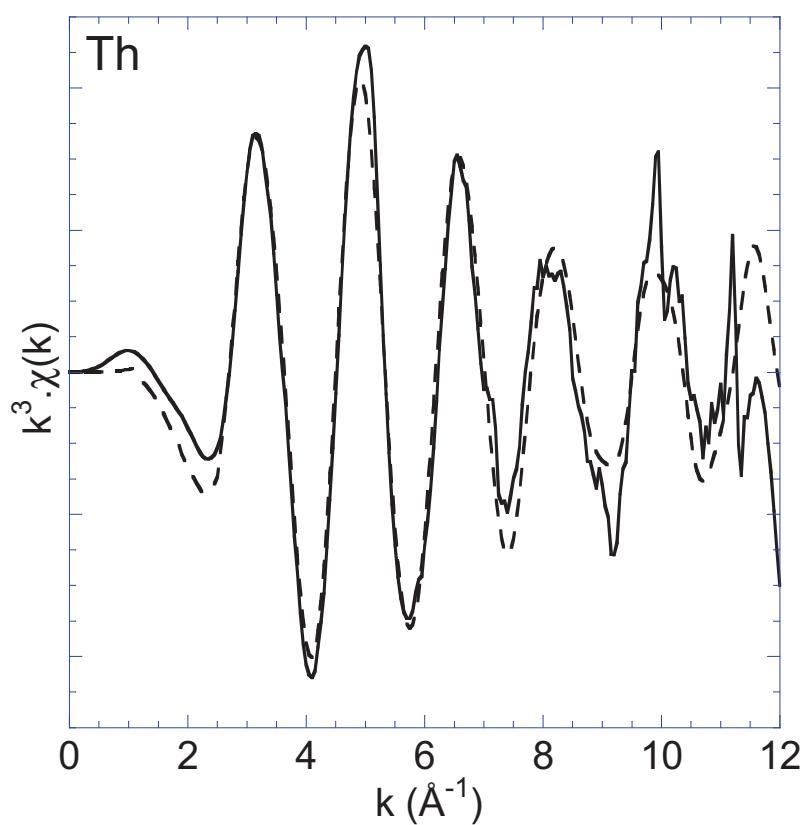
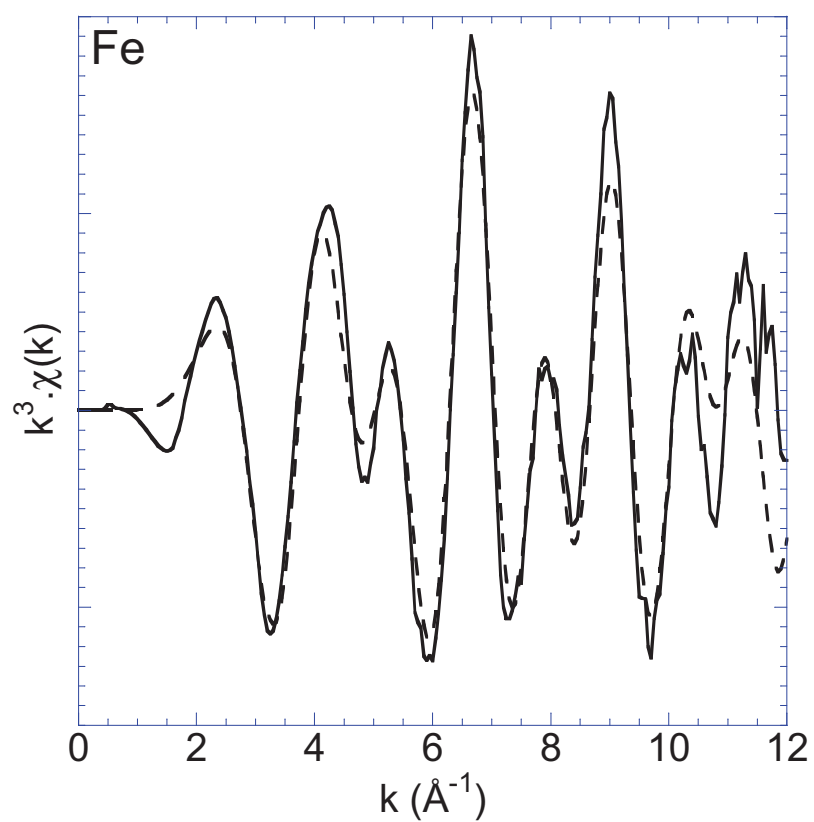
Soulignons également la présence de molécules d'eau dans la sphère de coordination du thorium qui sont également utiles pour transposer le système modèle aux cas des autres complexes An(IV),Hf(IV)/Fe(II) étudiés.

Afin de tester la procédure d'ajustement sur le composé Th(IV)/Fe(III)/DMF, les seuils K du fer et L₃ du thorium ont été enregistrés pour ce composé. Les figures E, E', F et F' présentent le résultat de ces affinements sur les oscillations EXAFS et sur la FDPR. Pour ce composé, le modèle décrit dans le paragraphe précédent a dû être étendu pour tenir compte de la présence des molécules de DMF et de deux sites distincts du fer. Trois types de chemins de diffusion ont ainsi été calculés avec pour atomes absorbeurs le thorium, le fer du site « cis » et le fer du site « trans ». Les chemins de diffusion pour les deux sites du fer sont respectivement pondérés de leurs occupations ($1/3$ pour les contributions du site « trans » et $2/3$ pour le site cis) mais conservent les mêmes paramètres d'ajustement. Ainsi, les chemins de diffusion et paramètres d'ajustement définis précédemment (Tableau 13 p83) ont été adaptés pour l'ajustement des spectres EXAFS du fer et du thorium dans le composé Th(IV)/Fe(III)/DMF (Tableau 14):

Seuil K du Fer (site cis)		Chemins de diffusion	Paramètres géométriques utilisés pour l'ajustement	N*	Paramètre de Debye Waller utilisés pour l'ajustement
$(2/3)$ $*amp_{Fe}$	ΔE_{0Fe}				
Distance Fe-C		[Fe-C]	$\Delta[FeC]$	6	σ^2_{Fe-C}
Distance Fe-N		[Fe-N]	$\Delta[CN], \Delta[FeC]$	6	σ^2_{Fe-N}
		[Fe-C-N]	$\Delta[CN], \Delta[FeC]$	12	
		[Fe-C-N-C]	$\Delta[CN], \Delta[FeC]$	6	
Seuil K du Fer (site trans)		Chemins de diffusion	Paramètres géométriques utilisés pour l'ajustement	N*	Paramètre de Debye Waller utilisés pour l'ajustement
$(1/3)$ $*amp_{Fe}$	ΔE_{0Fe}				
Distance Fe-C		[Fe-C]	$\Delta[FeC]$	6	σ^2_{Fe-C}
Distance Fe-N		[Fe-N]	$\Delta[CN], \Delta[FeC]$	6	σ^2_{Fe-N}
		[Fe-C-N]	$\Delta[CN], \Delta[FeC]$	12	
		[Fe-C-N-C]	$\Delta[CN], \Delta[FeC]$	6	
Seuil L ₃ du Th		Chemins de diffusion	Paramètres géométriques utilisés pour l'ajustement	N*	Paramètre de Debye Waller utilisés pour l'ajustement
amp_{Th}	ΔE_{Th}				
Distance Th-O		[Th-O]	$\Delta[ThO]$	1	σ^2_{Th-O}
Distance Th-DMF		[Th-DMF]	$\Delta[ThDMF]$	5	σ^2_{Th-DMF}
Distance Th-N (cis) et Th-N (trans)		[Th-N] _{cis}	$\Delta[ThN]$	2	σ^2_{Th-N}
		[Th-N] _{trans}		1	
Distance Th-C (cis) et Th-C (trans)		[Th-C] _{cis}	$\Delta[CN], \Delta[ThN], \theta$	2	σ^2_{Th-C}
		[Th-C] _{trans}		1	
		[Th-C-N] _{cis}	$\Delta[CN], \Delta[ThN], \theta$	2	
		[Th-C-N] _{trans}		4	
		[Th-C-N-C] _{cis}	$\Delta[CN], \Delta[ThN]$	1	
		[Th-C-N-C] _{trans}		2	
Distance Th-Fe _{cis} et Th-Fe _{trans}		[Th-Fe] _{cis}	$\Delta[CN], \Delta[ThN], \theta, \Delta[FeC]$	2	σ^2_{M-Fe}
		[Th-Fe] _{trans}		1	
		[Th-C-Fe] _{cis}	$\Delta[CN], \Delta[ThN], \theta, \Delta[FeC]$	4	
		[Th-C-Fe] _{trans}		2	
		[Th-N-C-Fe] _{cis}	$\Delta[CN], \Delta[ThN], \theta, \Delta[FeC]$	4	
		[Th-N-C-Fe] _{trans}		2	
		[Th-N-C-Fe-C] _{cis}	$\Delta[CN], \Delta[ThN], \theta, \Delta[FeC]$	4	
		[Th-N-C-Fe-C] _{trans}		2	
		[M-N-C-Fe-N] _{cis}	$\Delta[CN], \Delta[ThN], \theta, \Delta[FeC]$	4	
		[M-N-C-Fe-N] _{trans}		2	

N* : nombre de chemins utilisés multipliés par la dégénérescence des chemins de diffusion.

Tableau 14 : Récapitulatif des chemins de diffusions utilisés pour l'ajustement des données expérimentales relatives au composé modèle Th(IV)/Fe(III)/DMF



Figures 43 et 44 : Oscillations EXAFS aux seuils K du fer et L_3 du thorium et ajustements à deux seuils. (Procédure d'extraction Annexe B-b)

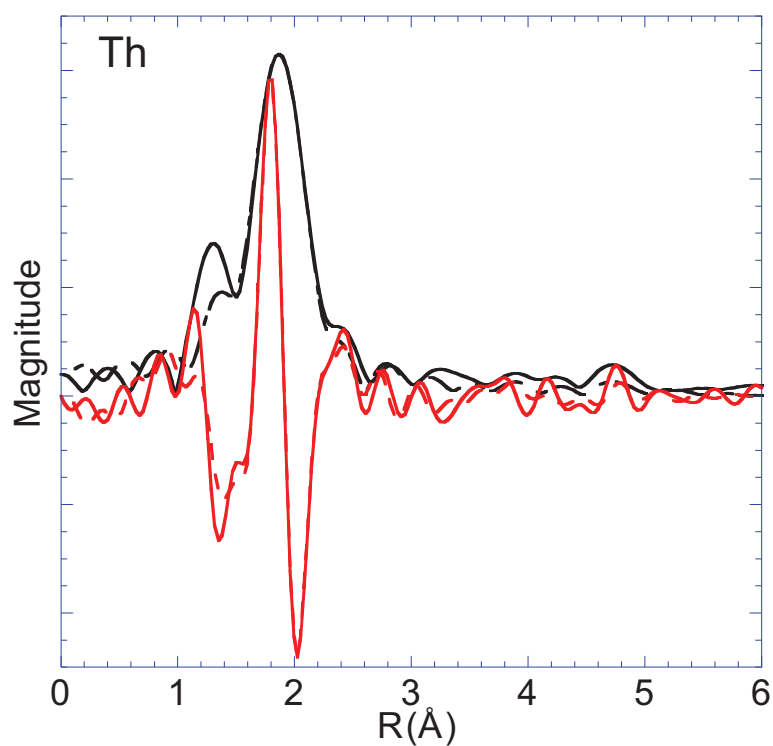


Figure 45: Module (noir) et partie imaginaire (rouge) de la FDPR au seuil L_3 du thorium pour le complexe modèle et spectres ajustés (traits pointillés) à l'aide du modèle.

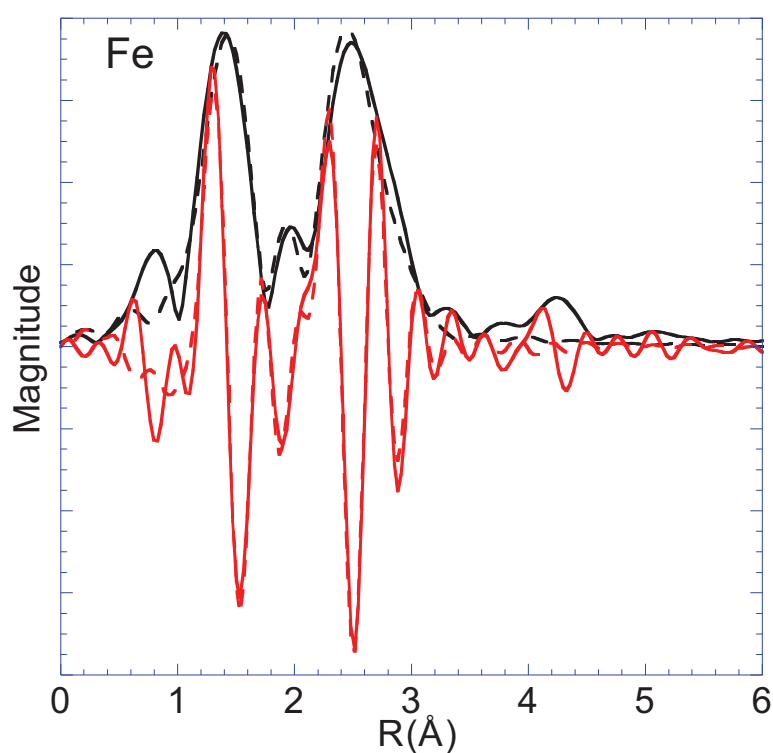


Figure 46 : Module (noir) et partie imaginaire (rouge) de la FDPR au seuil du fer pour le complexe modèle et spectre ajustées (traits pointillés) à l'aide du modèle

L'ensemble des données obtenues à partir de l'ajustement des données EXAFS par le modèle à deux seuils est consigné dans le tableau S. Elles sont comparées aux valeurs obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal.

	dTh-OH ₂	dTh-DMF	dTh-NC	dN-C	dFe-C	Angle θ
EXAFS amp _{Fe} : 0.6 amp _{Th} : 1.1 ΔE_{0Fe} : -4.8eV ΔE_{0Th} : 7.2eV R-factor : 1.2%	2.49Å(12) $\sigma^2_{Th-O} =$ 0.0021Å ²	2.41Å(3) $\sigma^2_{Th-DMF} =$ 0.0032Å ²	2.61Å(6) $\sigma^2_{Th-N} =$ 0.0014Å ²	1.12Å(1) $\sigma^2_{Fe-N} =$ 0.0090Å ²	1.93Å(1) $\sigma^2_{Fe-C} =$ 0.0031Å ²	170°(5) 161 (5)
DRX	2.464Å(5)	2.413Å(4)	2.583Å(5)	1.145Å(5)	1.937Å(5)	170°(1) 161°(1)

Tableau S : Distances moyennes et paramètres de l'ajustement des données EXAFS pour le complexe modèle Th4/Fe3/DMF et distances obtenues par DRX.

Lors de cet ajustement 38 ponts indépendants sont comptabilisés pour 12 paramètres ajustables. Les distances obtenues par l'ajustement des spectres EXAFS et celles obtenue par DRX sur monocristal sont relativement proches et on remarque peu de variations entre les deux sondes. Ce résultat témoigne de la fiabilité du modèle utilisé d'autant plus que le site du thorium dans le composé modèle est plus anisotrope (peu de symétrie, deux types de sites pour le fer, présence des ligands DMF) que dans les analogues An(IV)/Fe(X) qui cristallisent dans des phases hexagonales plus simples (1seul site pour le fer, pas de ligand DMF, 1seul angle θ). Par ailleurs, le poids des ligands cyano pontant dans l'environnement de l'actinide est réduit dans le système modèle à 3 pour 9 alors qu'il est de 6 pour 9 dans les composés hexagonaux ce qui est défavorable à leur description.

On remarque cependant certaines différences entre les distances observées par EXAFS et celles obtenue par DRX. Il faut préciser avant toute chose que le mode de préparation du composé modèle pour les analyses EXAFS est relativement destructif (broyage du cristal et fabrication d'une pastille dans du polyéthylène) ce qui peut expliquer certaines de ces différences. On note que globalement les distances mesurées dans la première sphère de coordination du thorium ont tendance à s'allonger avec les données EXAFS par rapport aux données DRX. L'erreur

particulièrement élevée déterminée lors du fit (0.14Å) pour la distance Th-OH₂ est également représentative de la difficulté de localiser cette contribution avec précision (la molécule d'eau ne compte que pour 1/9 dans la structure modèle). A l'inverse, les distances déterminées pour la structure moléculaire de l'anion ferrocyanure ont tendance à diminuer avec également une valeur importante pour le coefficient de Debye-Waller de la distance C - N. On peut attribuer ces résultats à une augmentation du désordre autour de la brique Fe(CN)₆ notamment pour les ligands cyano non pontants.

4 : Résultats pour les complexes ferri- et ferrocyanure de l'ajustement des données EXAFS et discussion.

Les spectres présentés précédemment pour les complexes de ferrocyanures ainsi que ceux obtenus pour certains des complexes ferricyanures ont été ajustés par le modèle à deux seuils (incluant la diffusion multiple) décrits et validés dans le paragraphe précédent. L'ensemble des résultats obtenus est présenté dans le tableau 16. A nouveau, les nombres de coordination ont été fixés à partir de données obtenues par DRX, soit 6 ligands CN linéaires autour de l'atome de fer, 6 ligands NC coudés et 3 ligands OH₂ autour de l'actinide (seulement 2 molécules d'eau autour de l'hafnium). Les résultats des ajustements (spectres EXAFS et FDPR) pour chacun des complexes sont présentés en Annexe B-f.

Pour des raisons techniques liées à la difficulté d'optimiser les lignes de lumière aux seuils du fer sur des échantillons radioactifs nous n'avons pas pu enregistrer les seuils K du fer pour certains des complexes étudiés (Th(IV)/Fe(III) et Np(IV)/Fe(III)). Nous avons donc dû traiter ces composés à partir du seuil d'absorption de l'actinide et du seuil d'absorption du fer enregistré pour un composé supposé similaire (respectivement, on utilise Th(IV)/Fe(II) pour Th(IV)/Fe(III) et Np(IV)/Fe(II) pour Np(IV)/Fe(III) car nous avons montré au chapitre 1 que le degré d'oxydation du fer était de +II pour ces composés. Dans ce cas le modèle s'appuie sur la même démarche basée sur la diffusion multiple et la combinaison des deux seuils de l'actinide et du fer.

Composé	dFe-C (Å)	dC-N (Å)	dAn/Hf-O (Å)		dAn/Hf-N(Å)	θ (°)
Hf(IV)/Fe(II) R-factor : 3.35% Amp _{Fe} =0.6 ΔE _{0Fe} =-6.8eV Amp _{Hf} =0.8 ΔE _{0Hf} =7.8eV	1.88(1) σ ² =0.0041Å ²	1.16(1) σ ² =0.0042Å ²	2.15(1) σ ² =0.0009Å ²		2.24(1) σ ² =0.002Å ²	169° (5)
Th(IV)/Fe(II) R-factor : 3.34% Amp _{Fe} =0.6 ΔE _{0Fe} =-2.52eV Amp _{Th} =0.8 ΔE _{0Th} =-5.66eV	1.88(1) σ ² =0.0022Å ²	1.15(1) σ ² =0.0072Å ²	2.44(3) σ ² =0.0030Å ²		2.58(3) σ ² =0.0058Å ²	165° (5)
<i>Th(IV)/Fe(III)</i> Amp _{Fe} =0.6 ΔE _{0Fe} =-2.52eV R-factor : 2.94% Amp _{Th} =1.0 ΔE _{0Th} =-1.44eV	1.90(2) σ ² =0.0025Å ²	1.16(1) σ ² =0.0026Å ²	2.46(1) σ ² =0.0017Å ²		2.59(1) σ ² =0.0091Å ²	160° (5)
Th(IV)/Fe(III)/DMF R-factor : 1.00% Amp _{Fe} =0.6 ΔE _{0Fe} =8.1V Amp _{Th} =1.0 ΔE _{0Th} =-4.8eV	1.93(1)* σ ² =0.0021Å ²	1.12(1)* σ ² =0.0090Å ²	DMF	2.41(3)♦ σ ² =0.0032Å ²	2.61(6) σ ² =0.0014Å ²	170°(5) 161°(5)
			H ₂ O	2.49(14) σ ² =0.0021Å ²		
Np(IV)/Fe(II) R-factor : 1.60% Amp _{Fe} =0.7 ΔE _{0Fe} =-2.28eV Amp _{Np} =0.8 ΔE _{0Np} =-3.8eV	1.88(1) σ ² =0.0019Å ²	1.17(1) σ ² =0.0061Å ²	2.30(1) σ ² =0.0022Å ²		2.45(1) σ ² =0.0021Å ²	157° (5)
<i>Np(IV)/Fe(III)</i> R-factor : 1.94% Amp _{Np} =1.03 ΔE _{0Np} =-1.44eV ΔE _{0Fe} =-2.28eV Amp _{Np} =0.8 ΔE _{0Np} =-3.8eV	1.88(1) σ ² =0.002Å ²	1.16(1) σ ² =0.006Å ²	2.30(1) σ ² =0.002Å ²		2.45(1) σ ² =0.002Å ²	157° (5)
Pu(IV)/Fe(II) R-factor : 1.49% Amp _{Fe} =0.6 ΔE _{0Fe} =-3.4eV Amp _{Pu} =0.8 ΔE _{0Pu} =8.7eV	1.87(1) σ ² =0.0021Å ²	1.17(1) σ ² =0.0046Å ²	2.29(1) σ ² =0.0024Å ²		2.42(1) σ ² =0.0011Å ²	155° (5)
Pu(IV)/Fe(III)/DMF R-factor : 4.7% Amp _{Fe} =0.5 ΔE _{0Fe} =-4.26eV Amp _{Pu} =1.3 ΔE _{0Pu} =6.5eV	1.91(1)* σ ² =0.0023Å ²	1.14(2)* σ ² =0.0061Å ²	DMF	2.31(4)♦ σ ² =0.0056Å ²	2.42(1) σ ² =0.0029Å ²	180°(5)
			H ₂ O	2.30(9) σ ² =0.0028Å ²		

Tableau 16 : Résultats de l'ajustement des données EXAFS aux seuils du fer et des actinides (et hafnium) obtenue à l'aide du modèle à deux seuils.

En italique les complexes ajustés en utilisant comme seuil du fer, les composés analogues An(IV)/Fe(II).

*valeurs moyenne sur les différentes liaisons Fe-C et CN considéré dans cette structure.

Pour simplifier l'interprétation de ces résultats, nous discutons ci-après les valeurs obtenues en deux temps :

- _ Dans un premier temps, seront discutées des distances dans la brique moléculaire $\text{Fe}(\text{CN})_6$
- _ Dans un second temps, les distances obtenues dans l'environnement local des actinides (première sphère de coordination).

a) Distances dans la brique moléculaire $\text{Fe}(\text{CN})_6$

La rigidité de la brique moléculaire $\text{Fe}(\text{CN})_6$ est une nouvelle fois mise en évidence par les distances Fe-C et C-N qui sont identiques à 0.03 Å près pour tous les composés. Bien que de si faibles variations soient de l'ordre de l'erreur calculée lors des affinements, l'évolution de ces distances peut néanmoins être commentée à l'aide du tableau D :

	Hf(IV)/ Fe(II)	Th(IV)/ Fe(II)	Th(IV)/ Fe(III)	Np(IV)/ Fe(II)	Np(IV))Fe(II I)	Pu(IV)/ Fe(II)	Th(IV)/ Fe(III)/ DMF	Pu(IV)/ Fe(III)/ DMF
dFe-C Å	1.88(1)	1.88(1)	1.90(2)	1.88(1)	1.88(1)	1.87(1)	1.93(1)	1.91(1)
dC-N Å	1.16(1)	1.15(1)	1.16(1)	1.17(1)	1.16(1)	1.17(1)	1.12(1)	1.14(2)
ν_{CN} cm^{-1}	2062	2060	2052*	2059	2059	2056	2134	2137
DO du Fer	Fe(II)	Fe(II)	Fe(II)	Fe(II)	Fe(II)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(III)

Tableau 17 : Distances interatomiques et paramètres caractéristiques dans la brique moléculaire $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ pour les composés étudiés par EXAFS.

*Valeur apparaissant anormalement basse

- 1) En comparant les composés contenant du fer au degré d'oxydation +II ((Hf(IV)/Fe(II), (Th(IV)/Fe(II), Th(IV)/Fe(III), Np(IV)/Fe(II), Np(IV)/Fe(III) et Pu(IV)/Fe(II)) à ceux contenant du fer au degré +III (Th(IV)/Fe(III)/DMF et Pu(IV)/Fe(III)/DMF), on constate que les distances C-N dans les composés du fer +III (1.12 Å et 1.14 Å) sont plus courtes que dans le cas des composés du fer +II (entre 1.15 et 1.17 Å). Il est également possible de relier l'évolution des distances C-N aux données obtenues par spectroscopie infrarouge. En effet, on constate que les fréquences de vibration ν_{CN} sont observées à plus haute énergie lorsque la distance C-N est raccourcie. Ainsi pour les

composés contenant $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}$ dans lesquels la distance C-N est plus courte, on obtient $\nu_{\text{CN}}=2134 \text{ cm}^{-1}$ et 2137 cm^{-1} respectivement pour Th(IV)/Fe(III)/DMF et Pu(IV)/Fe(III)/DMF. Dans le cas contraire, les composés contenant $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\}$, pour lesquels la liaison CN est plus longue, présentent des fréquences de vibration ν_{CN} entre 2060 cm^{-1} et 2056 cm^{-1} (respectivement pour Th(IV)/Fe(II) et Pu(IV)/Fe(II)). On remarque également un allongement de la liaison CN pour les composés An(IV)/Fe(II) du thorium ($1.15\text{\AA}$) au plutonium ($1.17\text{\AA}$). Les données infrarouges pour ces composés suivent cette évolution avec une diminution de la fréquence de vibration ν_{CN} du thorium (2060cm^{-1}) au plutonium (2056cm^{-1}).

- 2) De même, les distances Fe-C pour les composés du fer (III) ($1.93\text{\AA}$ et $1.91\text{\AA}$ respectivement pour Th(IV)/Fe(III)/DMF et Pu(IV)/Fe(III)/DMF) sont plus longues que pour les composés du fer (II) ($1.88\text{\AA}$ et $1.87\text{\AA}$ respectivement pour Th(IV)/Fe(II) et Pu(IV)/Fe(II)). On ne remarque pas d'évolution de la distance Fe-C en fonction du cation actinide ou hafnium ($\Delta\text{Fe-C}<0.03\text{\AA}$).

Les distances Fe-C et C-N des composés d'hexacyanoferrate d'actinides et d'hafnium montrent tout d'abord une grande stabilité. Leur faible évolution est dépendante en grande partie du degré d'oxydation du fer et, dans une moindre mesure et uniquement pour la longueur de liaison C-N, de la nature de l'actinide considéré.

b) Distances dans la sphère de coordination des actinides et de l'hafnium

On note en premier lieu une contraction du barycentre de la première sphère de coordination (moyenne des distances avec les molécules d'eau et le ligand cyano) pour la série de complexes analogues Th(IV)/Fe(II) ($2.53 \text{ \AA}$), U(IV)/Fe(II) ($2.48\text{\AA}$), Np(IV)/Fe(II) ($2.40\text{\AA}$) et Pu(IV)/Fe(II) ($2.38\text{\AA}$). Cette diminution de distance avec les premiers voisins est habituellement liée aux phénomènes de contraction actinidique. On peut également relier cet effet à la structure à grande échelle pour laquelle on observe une contraction de la maille primitive ($a=7.36\text{\AA}$ et $c=13.93 \text{ \AA}$ pour Th(IV)/Fe(II) et $a=7.25\text{\AA}$ et $c=13.36 \text{ \AA}$ pour Pu(IV)/Fe(II)). Cette contraction de la maille a également une influence sur la valeur de l'angle de liaison An-N-C. Ainsi, on observe que l'angle An-N-C pour cette même série de complexes diverge d'autant plus de la linéarité que Z augmente (de $165^\circ\pm 5^\circ$ pour Th(IV)/Fe(II) à $155^\circ\pm 5^\circ$ pour Pu(IV)/Fe(II)).

Nous constatons également que les distances obtenues pour les molécules d'eau en première sphère de coordination des actinides (An-O) sont plus courtes que celles obtenues pour le ligand cyano (An-N). Ce résultat est opposé aux données relatives aux ferrocyanures de lanthanides. En effet les résultats obtenus par DRX sur ces complexes analogues La(III)/Fe(II) et Nd(III)/Fe(II) montrent que les molécules d'eau sont plus éloignées du lanthanide que les molécules du ligand cyano. Cette géométrie dans la première sphère de coordination du lanthanide s'inverse lorsque l'on oxyde le fer. En effet, dans la géométrie observée pour les ferricyanures de lanthanide, la molécule d'eau est plus proche du cation lanthanide que le ligand cyano comme on peut le voir sur le Tableau 18.

	La(III)/ Fe(II)	La(III)/ Fe(III) 17	Nd(III)/ Fe(II)	Nd(III)/ Fe(III)¹⁸	Th(IV)/ Fe(II)	U(IV)/ Fe(II)	Np(IV)/ Fe(II)	Pu(IV)/ Fe(II)
Technique employée	DRX	DRX	DRX	DRX	EXAFS	EXAFS	EXAFS	EXAFS
dX-OH ₂ Å	2.73	2.59	2.69	2.42	2.44(3)	2.40(1)	2.30(1)	2.29(1)
dX-NC Å	2.60	2.61	2.52	2.54	2.58(3)	2.55(1)	2.45(1)	2.42(1)

Tableau 18 : Distances en première sphère de coordination pour les ferro- et ferricyanure de néodyme et de lanthane et pour les ferrocyanures d'actinides.

Pour les deux séries de complexes ferro- et ferricyanure de lanthanides on peut interpréter ce phénomène par des effets de type purement électrostatique à l'aide de l'analyse des charges partielles portées par le ligand cyano. La charge du ligand cyano est effectivement moins importante pour la brique moléculaire $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ que dans le cas de la brique moléculaire $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. C'est donc « l'affinité relative » des deux ligands moléculaires qui est responsable de l'allongement ou du raccourcissement des distances Ln-N. Lorsque la charge portée par l'azote est forte, c'est le ligand cyano qui complexe favorablement le cation lanthanide par rapport à l'eau. En diminuant cette charge, la distance Ln-N s'allonge, et par voie de conséquence et par des effets probablement stériques la distance Ln-O est raccourcie. Afin de confirmer cette inversion obtenue pour les ferrocyanures d'actinides, nous avons entrepris d'étudier la partie du spectre proche du seuil d'absorption (XANES). Tout d'abord les spectres XANES des seuils L_3 du néodyme pour les composés Nd(III)/Fe(II) et Nd(III)/Fe(III) (enregistrés en transmission et dans des conditions identiques de température et de pression)

sont comparés Figure 47. Nous constatons ainsi que la morphologie des seuils d'absorption est faiblement sensible, non seulement au nombre de coordination et à la nature des ligands, mais également à la distribution géométrique des différents ligands (H_2O , CN^-) en première sphère de coordination. En effet, bien que les différences entre les deux spectres soit faibles, on remarque pour le seuil du néodyme que l'intensité de la raie blanche (pic G) est plus importante pour le composé Nd(III)/Fe(II) que pour le composé Nd(III)/Fe(III) . Le pic H observé entre le seuil d'absorption et la première oscillation EXAFS diminue également pour le composé Nd(III)/Fe(III) par rapport à Nd(III)/Fe(II) .

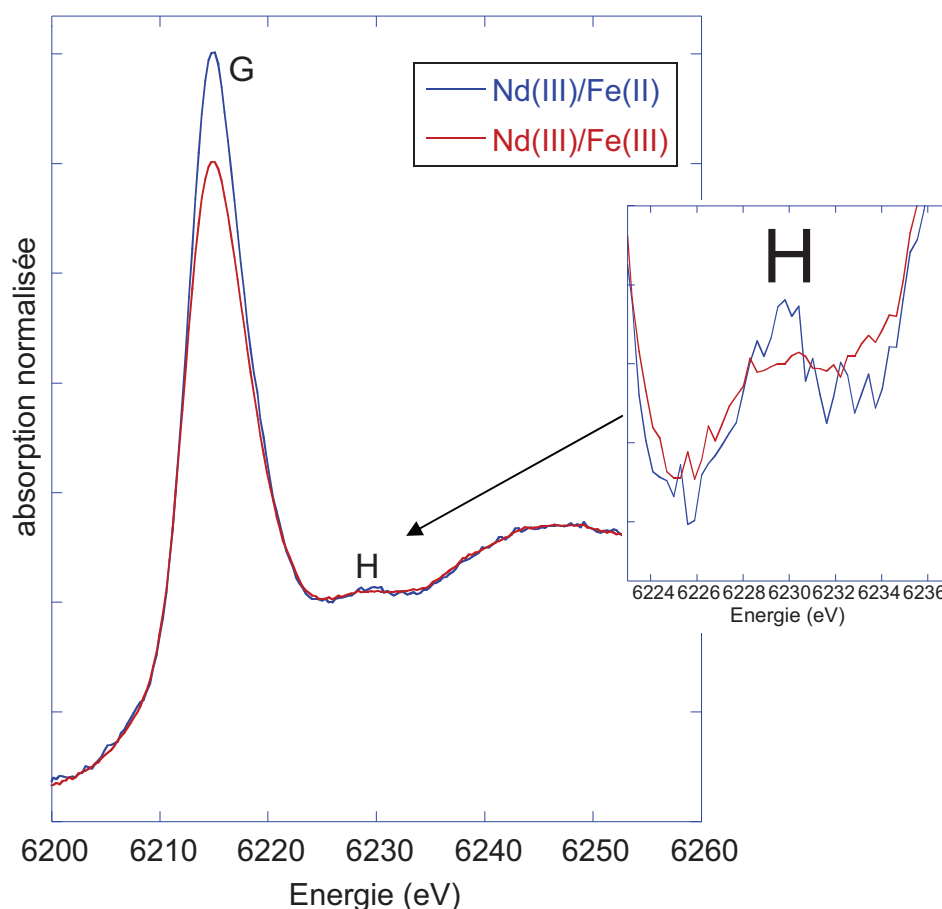


Figure 47 : Seuils d'absorption expérimentaux L_3 du néodyme pour les composés Nd(III)/Fe(II) (bleu) et Nd(III)/Fe(III) (rouge).

L'étude des seuils d'absorption L_3 des lanthanides peut être ainsi complémentaire de l'analyse des spectres EXAFS pour décrire la géométrie de la première sphère de coordination des lanthanides. Nous proposons donc, à l'aide de simulations de ces seuils de vérifier l'environnement local dans les composés An(IV)/Fe(II) . Nous utilisons pour simuler les seuils

d'absorption le programme FEFF82 dans l'approche de diffusion multiple totale (fichier input en Annexe B-g). Pour ces simulations, deux types de structures sont donc définies pour le neptunium et le plutonium. Premièrement une structure PTTC « concave » avec les distances déterminées par EXAFS ($d_{\text{Np-N}}=2.45\text{\AA}$, $d_{\text{Np-O}}=2.30\text{\AA}$ et $d_{\text{Pu-N}}=2.42\text{\AA}$, $d_{\text{Pu-O}}=2.29\text{\AA}$). Deuxièmement une géométrie PTTC « convexe » comparable à celles observées pour les composés Ln(III)/Fe(II) . Le barycentre en première sphère de coordination ($d_{\text{Np-N}}=2.36\text{\AA}$, $d_{\text{Np-O}}=2.48\text{\AA}$ et $d_{\text{Pu-N}}=2.34\text{\AA}$, $d_{\text{Pu-O}}=2.46\text{\AA}$) a été conservé. Les spectres expérimentaux et le résultat des simulations pour les deux types de géométries sont présentées sur la figure 48 pour le neptunium et sur la figure 49 pour le plutonium.

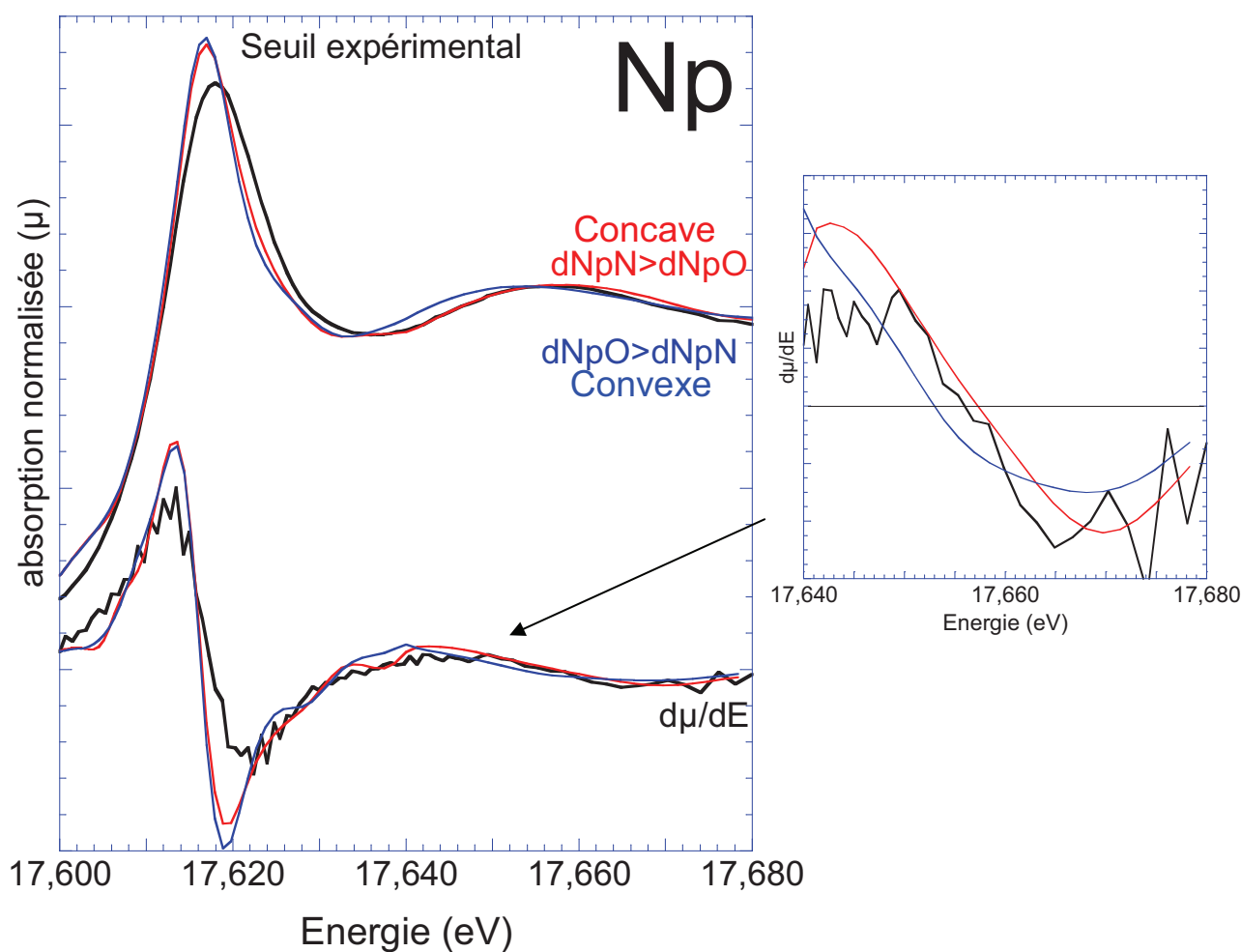


Figure 48 : Seuil L₃ d'absorption du neptunium pour le complexe Np(IV)/Fe(II) , comparaison avec les spectres simulés à partir de la structure PTTC concave ($d_{\text{Np-O}} < d_{\text{Np-N}}$ en rouge) ou de la géométrie PTTC « convexe » ($d_{\text{Np-O}} > d_{\text{Np-N}}$ en bleu)

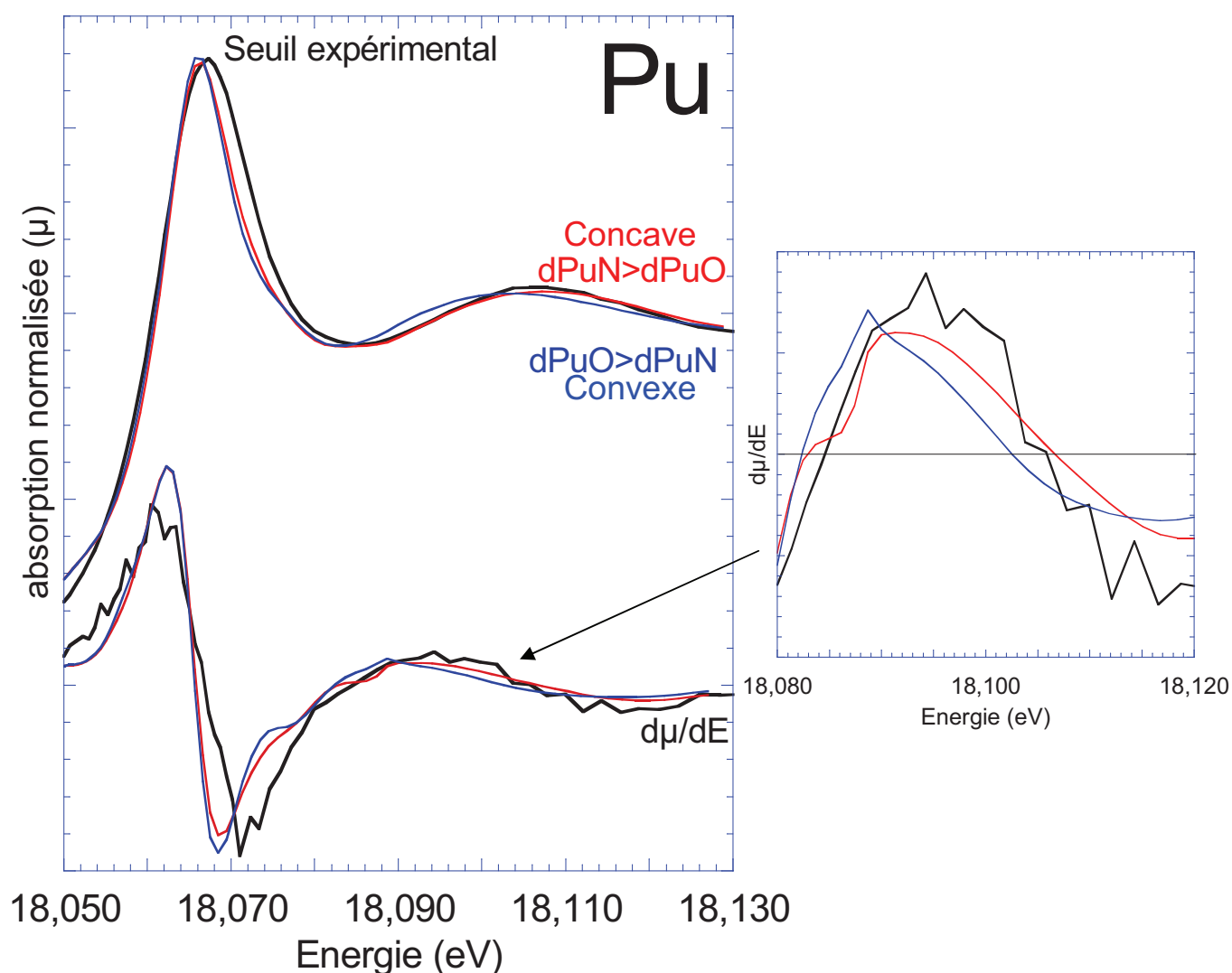


Figure 49 : Seuil L₃ d'absorption du plutonium pour le complexe Pu(IV)/Fe(II), comparaison avec les spectres simulés à partir de la structure PTTC concave ($dPu-O < dPu-N$ en rouge) ou de la géométrie PTTC « convexe » ($dPu-O > dPu-N$ en bleu)

Premièrement on remarque que la forme des seuils d'absorption pour les actinides n'est pas comparable à celle observée pour les lanthanides. On note par exemple que le pic H n'est plus présent sur les spectres expérimentaux comme sur les spectres théoriques. Malgré cela, les spectres simulés pour les géométries PTTC concaves (celles obtenues par EXAFS) semblent être en meilleur accord avec les données expérimentales. Plus particulièrement la position et la forme de la première oscillation obtenue pour la structure concave correspond mieux (mais

faiblement) a celle enregistrée expérimentalement. Pour les structures concaves les déphasages par rapport aux données expérimentales sont de +1.3eV et de +0.7eV respectivement pour le neptunium et le plutonium. Dans le cas des structures convexes ces mêmes déphasages sont respectivement pour le neptunium et le plutonium de -3eV et -3.7eV par rapport aux valeurs expérimentales. Tout en restant extrêmement prudent car les déphasages observés sont en limite de résolution ces données vont dans le même sens que les différences observées par EXAFS entre la première sphère de coordination dans les complexes de ferrocyanure.

Par ailleurs les distances observées par EXAFS pour la première sphère de coordination de l'Hafnium ($d_{\text{Hf-O}}=2.15\text{\AA}$ et $d_{\text{Hf-N}}=2.24\text{\AA}$) correspondent également à une géométrie de type prisme trigonal bicaupé concave.

Concernant Pu(IV)/Fe(III)/DMF, on constate que les nombres de coordination utilisés pour les complexes du Th(IV)/Fe(III)/DMF sont également adéquats pour la simulation des spectres EXAFS. Au cours de l'ajustement des données on observe une contraction des distances An-NC, An-OH₂ et An-DMF ainsi que l'ouverture de l'angle de liaison An-N-C qui compense la diminution de la taille du cation Pu⁴⁺ par rapport à Th⁴⁺. Des mesures de DRX complémentaires sont cependant nécessaires pour confirmer cette analogie Th(IV)/Fe(III)/DMF-Pu(IV)/Fe(III)/DMF en comparant les paramètres de mailles des deux systèmes.

c) Bilan de l'analyse des structures moléculaires et cristallographiques des hexacyanoferrates d'actinides et d'hafnium

Dans ce chapitre nous avons décrit la structure moléculaire des composés synthétisés au chapitre 1 en combinant des données obtenues par DRX sur poudre, sur monocristal et par EXAFS. Ces méthodes sont complémentaires pour l'étude de structures moléculaires tridimensionnelles et ont permis de relier les données à longue distance (nature et paramètres des mailles primitives) aux données moléculaires (distances dans la sphère de coordination des deux cations et angle de liaison).

Sont résumés dans le tableau 19 les principales caractéristiques structurales déterminées lors de ces travaux pour les hexacyanoferrates d'actinides et d'hafnium. Les structures présentées dans le tableau 19 ont été construites selon la démarche suivante :

- Les paramètres cristallographiques définis pour les composés de lanthanides ont été utilisés pour construire une maille primitive en tenant compte des paramètres obtenus par DRX pour les actinides (paramètres de mailles).
- Les distances et angles de liaison pour le pont cyano ont ensuite été modifiés pour tenir compte des données EXAFS.

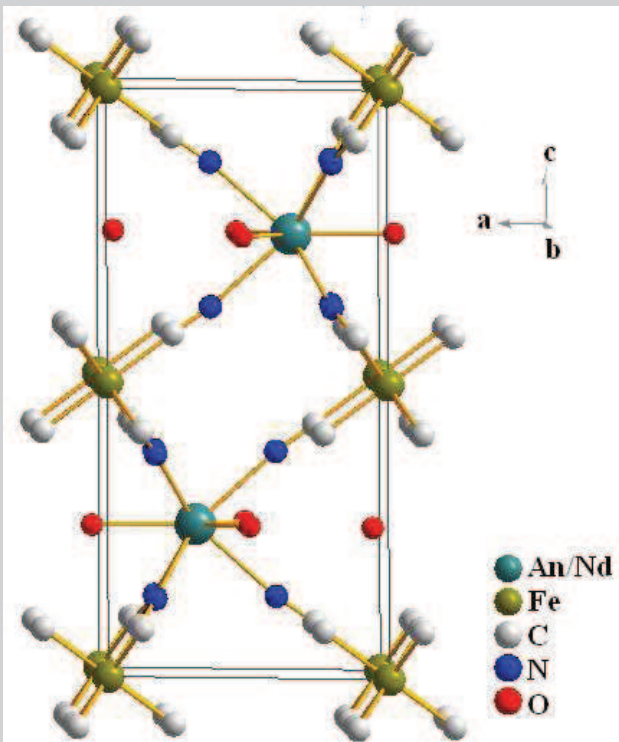
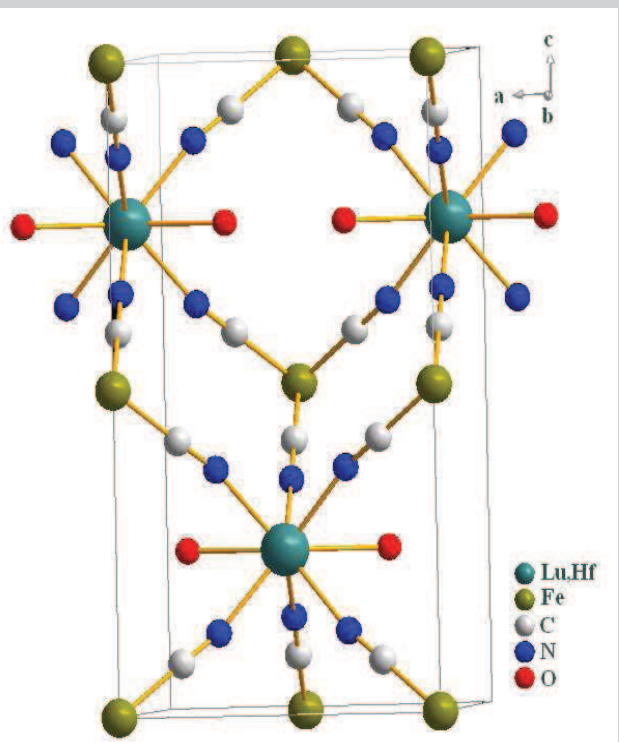
Nd(III)/Fe(II) ; An(IV)/Fe(II) ; An(IV)Fe(III)			Lu(III)/Fe(II) ; Hf(IV)/Fe(II)		
Structures hexagonales P63/m			Structures monoclinique Cmc		
					
$\text{Fe}^{\text{II}}-(\text{CN})_6$					
$1,87\text{\AA}<d_{\text{Fe}-\text{C}}<1,90\text{\AA}$		$1,15\text{\AA}<d_{\text{C}-\text{N}}<1,17\text{\AA}$	$1,88\text{\AA}<d_{\text{Fe}-\text{C}}<1,90\text{\AA}$		$1,15\text{\AA}<d_{\text{C}-\text{N}}<1,17\text{\AA}$
$\text{An}^{\text{IV}}\text{Ln}^{\text{III}}-(\text{NC})_6-(\text{OH}_2)_3$			$\text{Hf}^{\text{IV}}\text{Ln}^{\text{III}}-(\text{NC})_6-(\text{OH}_2)_2$		
$d_{\text{An}-\text{N}}>d_{\text{An}-\text{O}}$	$d_{\text{Nd}-\text{N}}<d_{\text{Nd}-\text{O}}$	$155^\circ<\theta<165^\circ$	$d_{\text{Hf}-\text{N}}>d_{\text{Hf}-\text{O}}$	$d_{\text{Lu}-\text{N}}<d_{\text{Lu}-\text{O}}$	$163^\circ<\theta<173^\circ$

Tableau 19 : Bilan de l'analyse de la structure moléculaire des hexacyanoferrates d'actinides, de lanthanides et d'hafnium.

Pour conclure, nous avons pu, à l'aide de cette étude, mettre en évidence une évolution dans la série de complexes $An(IV)/Fe(II)$ pour laquelle le numéro atomique croissant induit des variations sensibles au sein de la structure moléculaire de la brique ferrocyanure. Par ailleurs, les distances mesurées dans la première sphère de coordination de l'actinide montrent que l'analogie structurale entre actinides et lanthanides est valable pour les cations les plus gros de la série avec une coordinance 9 du thorium au plutonium et du lanthane au néodyme. Par la suite, afin de compenser la diminution du rayon ionique, la coordinance en première sphère de coordination peut être réduite à 8 comme c'est le cas pour les lanthanides de fin de série et comme nous l'avons constaté pour l'hafnium. Cependant, quel que soit le type de structure observée, on a pu montrer que le ligand cyano forme dans tout les cas un pont moléculaire relativement linéaire entre les deux cations métalliques.

-
- ¹ I.Bonhoure. *Structure moléculaire et électronique des hexacyanoferrates d'actinides*, mémoire de these, Université de Paris sud. **2001**.
- ² I.Bonhoure; C.Den Auwer ;CCD. Moulin and al. *CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY*. **2000**, 78, 10, 1305-1317.
- ³ G.W.Beall; D.F.Mullica and W.O.Milligan. *Acta Cryst.* **1978**, B34, 1446-1449.
- ⁴ D.F.Mullica ; W.O.Milligan and J.D.Oliver. *Inorg.nucl.chem.letter.* **1979**, 1-5.
- ⁵ W.O.Milligan; D.F.Mullica and H.O.Perkins. *Inorganica Chimica Acta.* **1982**, 60, 35-38.
- ⁶ F.Goubard and A.Tabuteau. *Journal of Solid State Chemistry.* **2002**, 167, 34-40.
- ⁷ R. D. Shannon. *Acta Cryst.* **1976**, A32, 751.
- ⁸ H. J. Buser; D. Schwarzenbach; W. Petter; A. Ludi. *Inorg. Chem.* **1977**, 16 (11), 2704–2710.
- ⁹ M.Pierrot; R.Kern; R.Weiss. *Acta Cryst.***1966**, 20, 425.
- ¹⁰ M.Giorgetti; M.Berrettoni; A. Filipponiet al.. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*. **AUG 22 1997**, 275, 1-2 , 108-112.
- ¹¹ K. H. Hallmeier; S. Sauter and R. Szargan. *Inorganic Chemistry Communications* . **March 2001**, 4, 3, 153-156.
- ¹² T.E. Westre ; A. Di Cicco ; A . Filipponi ; C .R. Natoli ; B . Hedman ; E .I. Solomon and K.O.Hodgson. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1566.
- ¹³ M. Giorgetti; M. Berrettoni; A . Filipponi ; J. Kulesza and R. Marassi . *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 275, 108.
- ¹⁴ J.A. Solera ; J . Garcia and M .G. Proletti . *Phys. Rev.* **1995**, B 51, 2678.
- ¹⁵ C. Hennig. *Phys. Rev.* **2007**, B 75
- ¹⁶ R. D. Shannon. *Acta Cryst.* **1976**, A32, 751.
- ¹⁷ Beall et al.. *Acta Cryst.* **1978**
- ¹⁸ W.Xiaoyu; Y.Yukawa; Y.Masuda. *Journal of alloys and compounds.* **1999**, 290, 85-90.

Chapitre III :
Structures
électroniques des
complexes
hexacyanoferrates

Dans les deux chapitres précédents nous avons décrit les voies de synthèses des complexes hexacyanoferrates ainsi que leurs structures moléculaires. Nous abordons maintenant la problématique de leur structure électronique. Pour ce faire nous appliquerons, certaines des méthodes de spectroscopie d'absorption X décrites au chapitre 1. Cette approche se veut à la fois expérimentale et théorique puisque nous avons effectué un travail de comparaison (qualitative et quantitative) entre seuils expérimentaux et données issues du calcul théorique.

Ce troisième chapitre se divise en quatre parties :

La première partie traite de la description des briques moléculaires hexacyanoferrates. Il s'agit dans un premier temps de décrire la structure électronique des briques ferrocyanure $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{4-}$ et ferricyanure $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{3-}$ à la base des composés hexacyanoferrates d'actinides. Les calculs théoriques effectués sur ces entités seront donc tout d'abord comparés aux données de la littérature. Dans un deuxième temps, les mesures d'absorption X enregistrées aux seuils $L_{2,3}$ du fer et K du carbone et de l'azote pour $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{4-}$ et $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{3-}$ seront comparées aux données théoriques obtenues par le calcul. Enfin sera présenté la simulation des seuils d'absorption à l'aide de différentes techniques de calcul. Cette étape permettra de valider une démarche théorique transposable aux complexes hexacyanoferrates d'actinides de lanthanide et d'hafnium.

Nous aborderons ensuite, en deuxième partie la description de la structure électronique des complexes synthétisés à partir des briques moléculaires hexacyanoferrates. Il s'agira de comprendre l'influence du cation sur la structure électronique des composés actinide-hexacyanoferrate et lanthanide hexacyanoferrate. Les analyses des seuils d'absorption X du fer, du carbone et de l'azote seront effectuées par une approche phénoménologique en se référant aux données obtenues pour les briques moléculaires ferrocyanure $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{4-}$ et ferricyanures $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{3-}$. Enfin les seuils $M_{4,5}$ des actinides seront succinctement décrits.

Dans la troisième partie du chapitre, une analyse plus quantitative sera entreprise à l'aide de la simulation des seuils d'absorption et de calculs théoriques sur des systèmes modèles. Nous tenterons notamment de discuter l'évolution des seuils d'absorption (K du carbone et de l'azote et $L_{2,3}$ du fer) au sein de la série des composés d'actinides (Th-Pu).

Enfin, dans une quatrième ~~et dernière~~ partie nous discuterons l'occurrence d'éventuels effets de transfert de charge métal-métal (MMCT) dans ces composés grâce à l'analyse des données obtenues par spectrophotométrie UV-visible, en phase solide, et par comparaison avec les analogues de métaux de transition. Cette discussion conduira à l'élaboration d'un modèle pour l'interaction actinide ligand et lanthanide ligand dans ces systèmes.

1- Structure électronique des briques moléculaires ferrocyanures et ferricyanure.

Avant propos :

Pour déterminer la structure électronique des composés dans l'état fondamental, nous avons effectué des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à l'aide du logiciel ADF¹.

Ces calculs ont permis d'obtenir des populations électroniques atomiques utilisées dans le programme FDMNES pour simuler les seuils d'absorption, et de décrire les interactions orbitales entre les métaux et les ligands cyano.

Les effets relativistes ont été pris en compte par l'approximation « ZORA » (Zero Order Regular Approximation) telle qu'implémentée dans le logiciel ADF².

Pour les composés à couche électronique ouverte, l'approche DFT "unrestricted" a été utilisée. Les effets spin-orbite n'ont pas été pris en compte. La taille et la complexité des systèmes n'ont pas permis d'utiliser d'autres approches que l'approche DFT utilisée.

La fonctionnelle BP86 et une base atomique de fonctions de Slater de qualité triple-zeta (TZ2P) ont été utilisées.

Les charges et les populations électroniques ont été déterminées par des analyses de Mulliken et NBO (Natural Bond Orbital)³.

a) Calcul de la structure électronique :

Les orbitales moléculaires du ligand CN⁻ contiennent 14 électrons dont 10 participent à la liaison C-N formant une triple liaison constituée d'une liaison σ (5σ) et d'une double liaison π (π_x , π_y). La Figure 50 représente le résultat d'un calcul basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) effectué avec le programme ADF sur un fragment moléculaire CN⁻ (paramètres de calculs décrits en Annexe C-a).

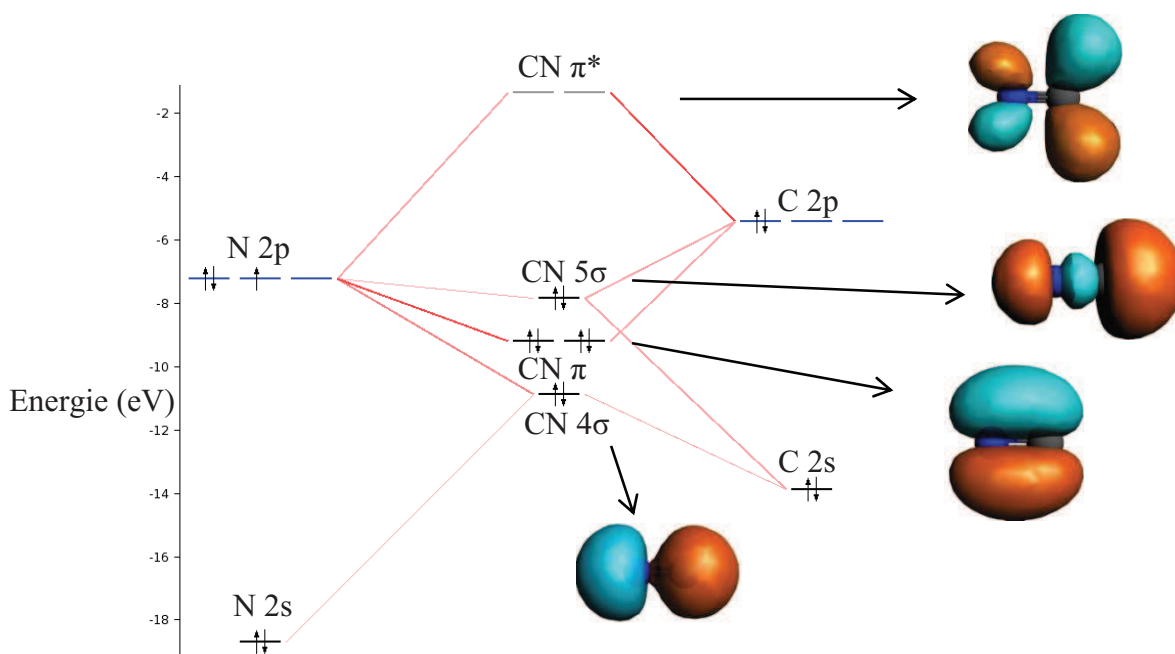
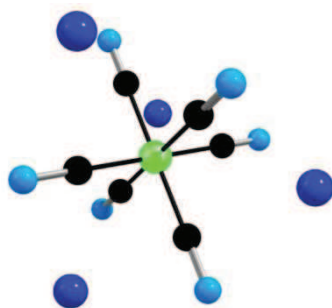


Figure50 : Diagramme orbitalaire du ligand cyano (CN^-).

Les orbitales frontières HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) (5σ) et LUMO, (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) orbitale doublement dégénérée antiliante (π^*), conditionnent les modes de coordination de ce ligand⁴ à un cation métallique. Par exemple, la densité électronique au sein de l'orbitale HOMO (5σ) est plus importante sur le carbone que sur l'azote, ce qui explique que lorsque ce ligand est monodentate, il a tendance à se coordonner préférentiellement au métal du côté le plus basique c'est à dire par l'atome de carbone^{5,6,7}. Ainsi comme nous l'avons déjà énoncé, le ligand cyano formera des complexes de géométrie octaédrique hexacyanométallates avec les métaux de transition (Mn-Co) en général, ou plus particulièrement avec le fer. Notre stratégie est d'étudier la structure électronique de ces complexes en comparant les calculs théoriques et les données expérimentales d'absorption X. Une fois cette méthodologie validée pour les complexes $\text{Fe}(\text{CN})_6$, elle pourra être utilisée pour l'étude des complexes ferrocyanures d'actinide, de lanthanide et d'hafnium.

La structure électronique des complexes hexacyanoferrates a fait l'objet de nombreuses études théoriques et il s'avère qu'une approche par DFT est appropriée pour ces complexes. Plus particulièrement, des calculs ont été réalisés pour les complexes $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{3,4-}$ par Hocking et al.⁸ ou Ryde et al.⁹, par l'approche DFT/BPP6 (programme ADF). Nous avons utilisé cette approche sur les clusters $\text{K}_4\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ et $\text{K}_4\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^+$. En effet, pour des raisons expérimentales, les seuils d'absorption X ont été enregistrés sur des sels de ferrocyanure et de

ferricyanure de potassium. Il est donc préférable de prendre en compte l'environnement local des complexes $\text{Fe}(\text{CN})_6$ en phase solide (contre ion K^+ et molécules d'eau d'hydratation) lors de l'étude théorique. Les structures de ce sels ont été obtenues par DRX^{10,11,12} ou par EXAFS¹³ dans la littérature. En Annexe C-b, nous présentons un tableau récapitulatif des distances reportées au cours de ces différentes études pour les briques $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4,3-}$ ou les sels $\text{K}_{3,4}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. En détaillant ces données nous remarquons que dans les différentes phases solides définies par DRX, les briques moléculaires $\text{Fe}(\text{CN})_6$ sont sensiblement distordues, la symétrie octaédrique étant brisée. Pour la préserver (ce qui simplifie le traitement des résultats), nous avons opté pour un système modèle qui contient l'octaèdre $\text{Fe}(\text{CN})_6$ et 4 ions K^+ placés autour de cet octaèdre. Différentes géométries représentatives de celles observées en DRX ont été étudiées avec les ions K^+ disposés selon plusieurs modes (géométries Oh, Td, D_{2h}). Notons simplement que ces différentes géométries n'aboutissent pas à des modifications importantes de la structure électronique du complexe. Nous employons finalement l'analyse des fréquences de vibration infrarouge calculées et comparées aux données expérimentales (sel de ferrocyanure de potassium commercial Aldrich $\text{K}_4\{\text{Fe}(\text{CN})_6\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: $\nu_{\text{CN}} = 2044 \text{ cm}^{-1}$) pour retenir la géométrie tétraédrique comme référence (Figure51).



Géométrie Td :
 $\nu_{\text{CN}} = 2027 \text{ cm}^{-1}$
 (calculée)

Figure51 : Géométrie retenue (cluster $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$) pour la simulation des structures électroniques du ferrocyanure et du ferricyanure. Fréquence de vibration obtenue lors du calcul. (en vert le fer, en noir le carbone, en bleu ciel l'azote, en bleu foncé le potassium)

Par optimisation de la géométrie du cluster, on obtient les distances suivantes : $d_{\text{Fe-C}} = 1.90 \text{ \AA}$, $d_{\text{C-N}} = 1.17 \text{ \AA}$ et $d_{\text{N-K}} = 3.03 \text{ \AA}$. Ces valeurs sont effectivement relativement proches de celles données par DRX ou par EXAFS (cf Annexe C-b).

- $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$:

Dans un premier temps, la structure électronique du ferrocyanure de potassium $K_4[Fe(CN)_6]$ a été obtenue par DFT (BP86). Sur la Figure 52, est présenté le diagramme d'interaction entre les orbitales des fragments CN^- et Fe^{2+} . L'utilisation de fragments a pour but d'améliorer la « lisibilité » des résultats.

Ces résultats sont en accord avec la théorie du champ de ligand (basée sur la symétrie) qui prédit, pour une géométrie octaédrique, une levée de dégénérescence des orbitales 3d du fer en deux types d'orbitales distinctes t_{2g} et e_g . La présence des atomes de potassium en position tétraédrique ne modifie pas ces niveaux orbitaux. Deux orbitales 3d du fer (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$) sont impliquées dans un recouvrement colinéaire à l'axe de la liaison avec les orbitales moléculaires 5σ du ligand cyano pour former les orbitales moléculaires liantes et antiliantes e_g et e_g^* .

Les trois autres orbitales atomiques du fer d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} interagissent avec les orbitales π^* pour former les OM t_{2g} et t_{2g}^* . On observe alors une faible levée de dégénérescence des orbitales π^* du ligand.

Enfin, parmi les douze orbitales π^* des six ligands cyano, seules trois sont susceptibles d'interagir avec le métal. Il en résulte neuf orbitales moléculaires π^* non liantes et trois impliquées dans l'interaction π avec l'atome de fer.

L'analyse de la composition des orbitales moléculaires mène aux conclusions suivantes :

- Par interactions σ , la liaison Fe-CN présente un caractère covalent marqué comme l'indique la composition des OM e_g et e_g^*
 - e_g : Fe d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ (18%) + CN σ (82%)
 - e_g^* : Fe d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ (52%) + CN σ (48%)
- Les interactions π renforcent la liaison fer cyano. On observe ainsi la formation d'OM mixtes ligand/métal t_{2g} et t_{2g}^* par rétrodonation π . Cependant, on notera que le caractère d dans l'orbitales t_{2g}^* est relativement faible (13%) ce qui explique la faible levée de dégénérescence des orbitales π^* lors de la complexation (1,7 eV).
 - t_{2g} : Fe d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (72%) + CN π^* (28%)
 - t_{2g}^* : Fe d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (13%) + CN π^* (87%)

De plus, la formation des liaisons à caractère covalent métal-ligand entraîne des transferts de charge entre le ligand et le métal. Les charges obtenues par une analyse des populations de Mulliken et NBO (Natural Bond Orbitals) sont présentées dans le tableau 20. Cette analyse permet d'estimer le transfert de charge entre le ligand cyano et le fer. Ainsi, la charge négative calculée par la méthode de Mulliken pour le ligand cyano (-0.50) s'écarte fortement de la valeur formelle attendue (-1). De même la charge formelle calculée pour le fer (-0.37) est éloignée du degré d'oxydation formel qui lui est attribué (+2).

Nota: Les analyses de population de Mulliken dépendent de paramètres de calcul, notamment des bases atomiques utilisées. Les valeurs données dans le tableau Xa n'ont donc qu'une valeur indicative. Nous ajoutons le résultat des analyses NBO (Natural Bond Orbital Analysis) à titre de comparaison.

Atomes	Charge atomique		Electrons à caractère s		Electrons à caractère p		Electrons à caractère d	
	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO
Fe	-0.37	-0.48	6.21	6.38	13.21	12.01	6.93	8.10
C (x6)	-0.06	+0.07	3.34	3.18	2.65	2.71	0.07	0.02
N (x6)	-0.44	-0.62	3.69	3.58	3.70	4.01	0.05	0.02
K (x4)	0.85	+0.95	6.03	6.04	12.02	12.01	0.09	0.01

Tableau 20 : Charges partielles et populations des couches électroniques calculées selon les méthodes de Mulliken et NBO pour $K_4[Fe(CN)_6]$.

L'analyse des populations électroniques révèle que les méthodes utilisées pour le calcul des charges ont toutes deux une tendance à surestimer les populations électroniques sur les orbitales les plus diffusent du fer et à réduire la densité électronique sur le carbone. Plus spécifiquement, l'analyse des populations de Mulliken tend à attribuer un grand nombre d'électrons aux orbitales 4p du fer (1.21 au lieu de 0). A l'inverse l'analyse des populations électroniques par la méthode NBO a plutôt tendance à surestimer le nombre d'électrons sur la couche 3d du fer (8.10 au lieu de 6).

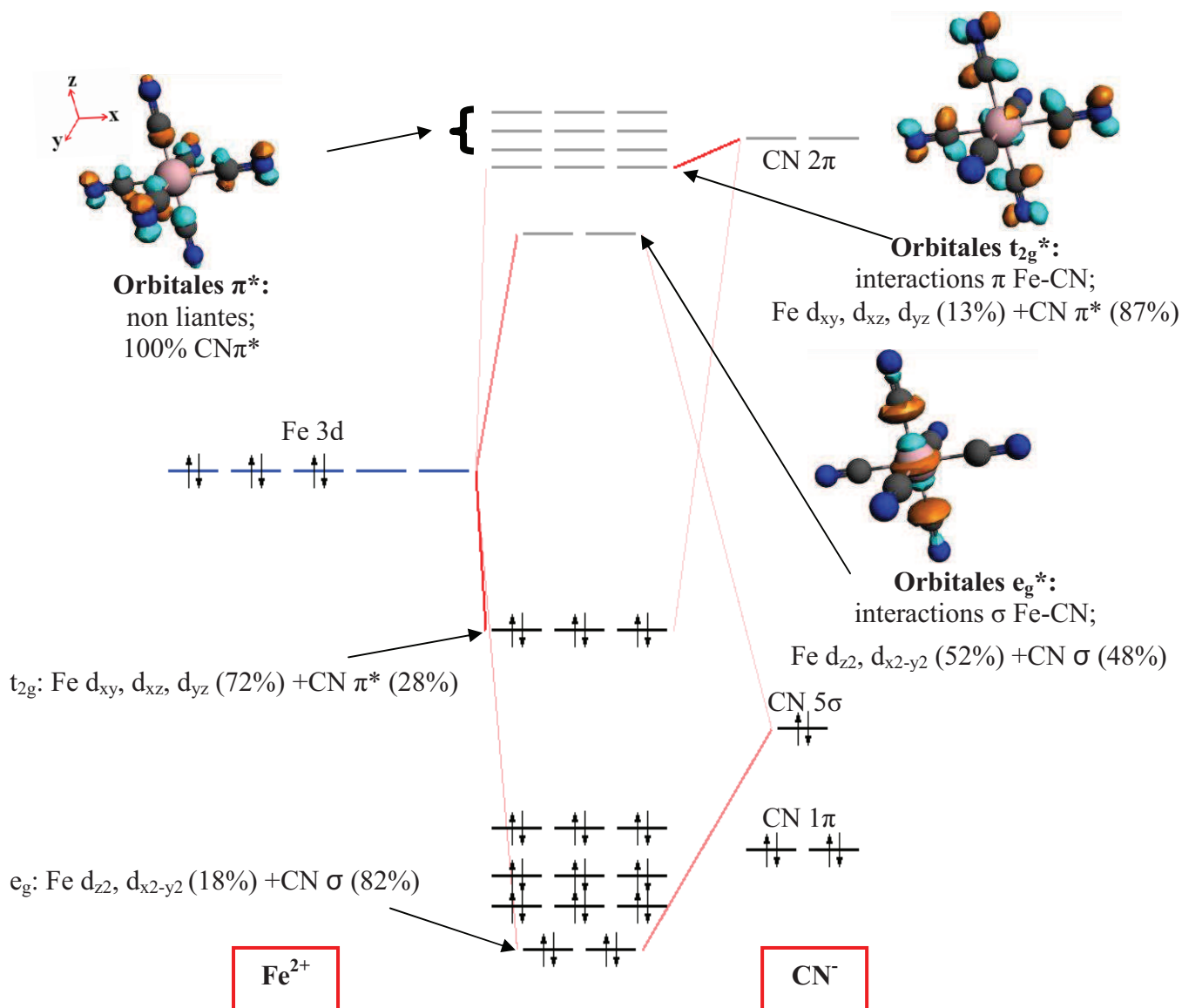
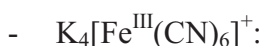


Figure52 : Diagramme d'interactions orbitales du cation Fe^{2+} et des ligands CN^- obtenues à partir d'un calcul DFT sur le cluster $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ dans la géométrie Td (Figure51). Composition (en %) des orbitales moléculaires e_g , e_g^* , t_{2g} , t_{2g}^* . Représentation des orbitales d'intérêt pour l'analyse des seuils d'absorption X. Pour plus de lisibilité, les contre ions potassium et leurs orbitales atomiques ne sont pas figurés.



Un calcul par la méthode DFT (BP86) a été effectué pour le complexe ferricyanure placé dans une géométrie tétraédrique analogue $(\text{K}_4\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6)^+$. Dans ce cas, le complexe contient un nombre impair d'électrons et le calcul a été effectué en dissociant les électrons de spin α et β (calcul « unrestricted »). Le diagramme d'interaction orbitale est présenté sur la Figure 53. Le même type de levée de dégénérescence pour les orbitales d du fer est observé, on remarque cependant la levée de dégénérescence due au spin pour l'ensemble des orbitales. On retrouve également la levée de dégénérescence e_g/t_{2g} des orbitales 3d du fer et les neuf orbitales π^* non liantes à des énergies proches des orbitales moléculaires t_{2g}^* . La principale différence vis-à-vis du calcul réalisé avec Fe^{2+} est la présence d'un trou électronique sur l'orbitale HOMO (t_{2g}). On note également que la contribution des orbitales 3d du fer à la formation des orbitales moléculaires antiliantes t_{2g}^* est réduite pour le ferricyanure par rapport au ferrocyanure, et que le champ de ligand augmente substantiellement la levée de dégénérescence pour les orbitales π^* non liantes du ligand cyano. L'analyse des charges par l'étude des populations de Mulliken et NBO est présentée dans le tableau 21 :

Atomes	Charge atomique	Electrons à caractère s		Electrons à caractère p		Electrons à caractère d	
		Spin α	Spin β	Spin α	Spin β	Spin α	Spin β
Fe	0.04	3.03	3.01	6.59	6.56	3.83	2.91
C	-0.07	1.67	1.68	1.83	1.91	0.03	0.03
N	-0.37	0.87	0.87	1.81	1.77	0.03	0.03
K	0.90	1.01	1.01	3.01	3.01	0.03	0.03

Tableau 21 : Charges partielles et population des couches électroniques calculées selon la méthode de Mulliken pour le complexe $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^+$

L'analyse des populations de Mulliken indique des transferts de charge métal-ligand comme dans le cas du ferrocyanure. La charge du ligand cyano (-0.44) est plus faible que dans le cas du ferrocyanure (-0.56) ce qui indique que la donation σ ($\text{Fe} \leftarrow \text{CN}$) est plus importante pour le ferricyanure. De plus, la charge portée par l'atome de fer diminue plus fortement par rapport au degré d'oxydation formel ($\delta_{\text{Fe}} = +3 \rightarrow \delta_{\text{Fe}} = +0.04$) que dans le cas du ferrocyanure ($\delta_{\text{Fe}} = +2 \rightarrow \delta_{\text{Fe}} = -0.37$), ce qui indique que les effets de LMCT sont prépondérants pour le ferricyanure.

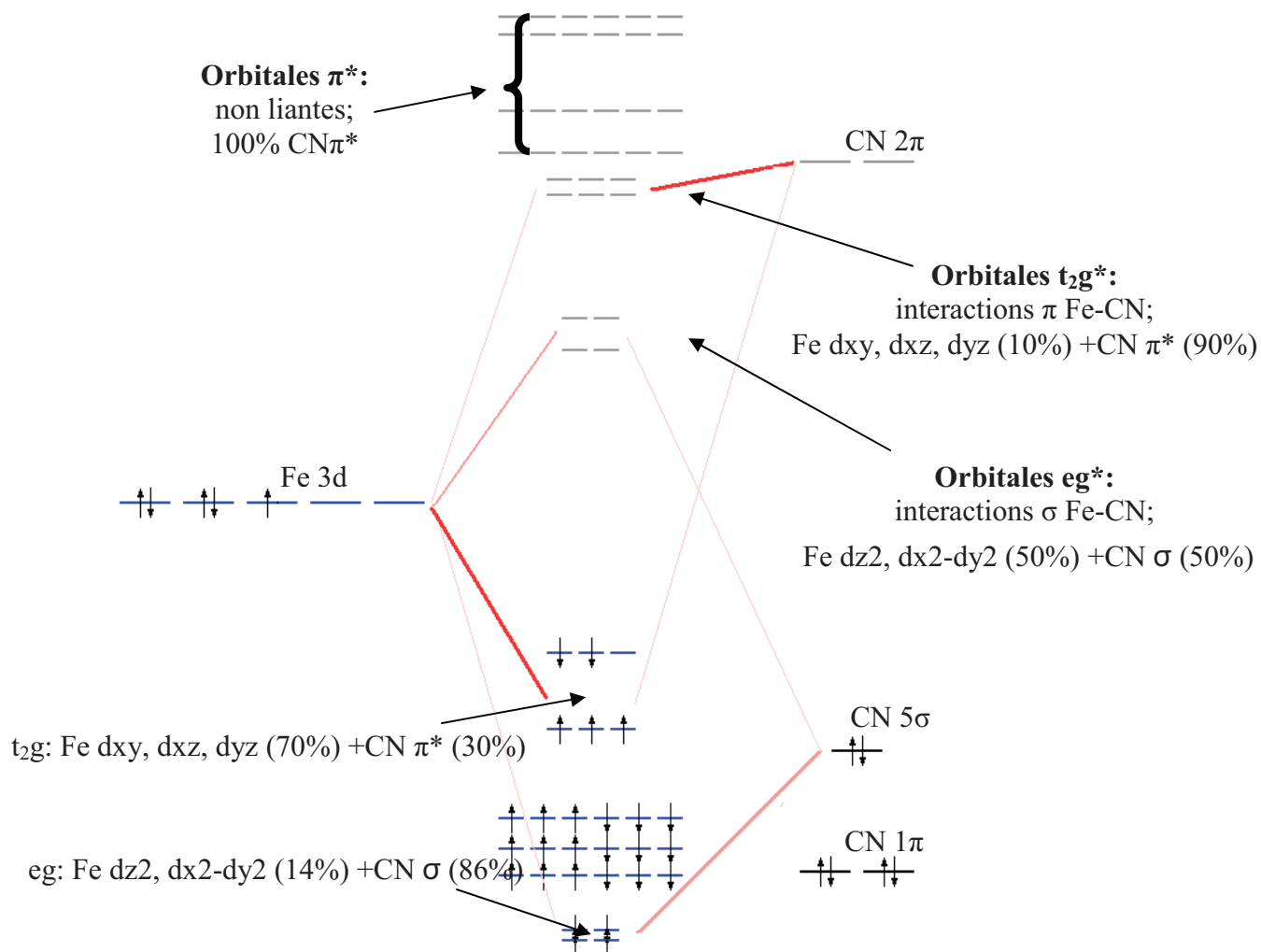
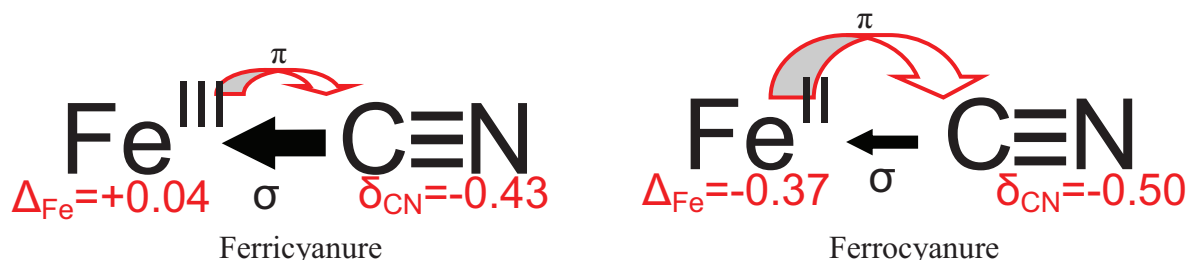


Figure 53 : Diagramme d'interaction orbitale du cation Fe^{3+} (configuration $3d^5$) et des ligands CN^- obtenu à partir d'un calcul DFT sur le cluster $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^+$ dans la même géométrie Td que pour le ferrocyanure (Figure 51). Composition des orbitales moléculaires e_g , e_g^* , t_{2g} , t_{2g}^* . Pour plus de lisibilité, les contre ions potassium et leurs orbitales atomiques ne sont pas figurés.

Le bilan de la structure électronique des deux composés à partir de ces données théoriques est le suivant :

- On constate premièrement que la donation σ LMCT est plus marquée pour le ferricyanure que pour le ferrocyanure.
 - o La charge du fer calculée pour le ferricyanure selon la méthode de Mulliken (-0.05) est plus éloignée de la valeur formelle (+III) du fait de la donation électronique importante du ligand cyano vers le fer.
 - o Le caractère $\text{CN}\sigma$ dans l'OM e_g est également plus marqué pour le ferricyanure (86%) que pour le ferrocyanure (82%).
- Deuxièmement, les effets de rétrodonation (ou MLCT) sont défavorisés dans le cas du ferricyanure par rapport au ferrocyanure.
 - o La population électronique de caractère d augmente moins par rapport à la valeur formelle pour le ferrocyanure (de $3d^6$ à $3d^{6.93}$) que pour le ferricyanure (de $3d^5$ à $3d^{6.74}$). Le phénomène de rétrodonation est donc plus marqué pour le ferrocyanure.
 - o La contribution de l'orbitale $\text{CN } \pi^*$ aux OM t_{2g} et t_{2g}^* diminue pour le ferricyanure (10%) par rapport au ferrocyanure (13%).

Les effets constatés sont ainsi résumés sur le schéma suivant :



Il résulte de ces effets une charge plus négative sur le ligand cyano du ferrocyanure que sur celui du ferricyanure. On comprend ainsi que l'anion ferrocyanure ait plus d'affinité pour la complexation vis-à-vis des cations actinides que l'anion ferricyanure. De plus, ces résultats permettent de mieux appréhender les différences de propriétés physiques telles que les fréquences de vibrations infrarouges. La population électronique sur les orbitales π^* du ligand cyano augmente lors de la complexation avec Fe^{2+} ce qui explique la diminution de la fréquence de vibration ν_{CN} lors de la complexation. Nous allons maintenant, compte tenu de ces résultats, interpréter les données d'absorption X aux seuils $L_{2,3}$ du fer et K du carbone et de l'azote pour ces deux types de complexes.

b) Seuils d'absorption pour les complexes ferri et ferrocyanure

Nous venons de décrire la structure électronique des briques moléculaires ferro- et ferricyanure. Nous pouvons maintenant nous attacher à analyser les données expérimentales obtenues par absorption des rayons X. La démarche adoptée consiste à associer les effets de levée de dégénérescence et de transfert de charge observés lors des calculs théoriques aux données expérimentales. Ceci vise enfin à transposer cette méthodologie aux complexes d'actinides et de lanthanides. Les seuils $L_{2,3}$ du fer et les seuils K du carbone et de l'azote dans $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{4-}$ et $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{3-}$ ont été enregistrés. Ces mesures s'avèrent complémentaires et sensibles à des variations même faibles de la structure électronique.

Seuils $L_{2,3}$ du fer :

Ces seuils correspondent à des transitions formelles (dans l'approximation dipolaire électrique) $2p^6 3d^n \rightarrow 2p^5 3d^{n+1}$. On observe deux seuils décalés en énergie en raison du couplage spin-orbite de l'ordre de 12 eV intervenant pour le niveau de cœur 2p ($2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$) à l'état excité. Ces deux seuils correspondent à des transitions vers des orbitales à caractère 3d du fer et sont riches d'informations pour comprendre le mode de complexation de ce dernier. Les deux seuils étant similaires, nous focalisons notre attention sur le seuil L_3 pour lequel la section efficace d'absorption est plus importante.

Dans la géométrie octaédrique, la levée de dégénérescence des orbitales 3d du fer, induit la formation de deux types d'OM t_{2g} et e_g (Figure52), comme expliqué dans le paragraphe précédent. Nous retrouvons cette levée de dégénérescence dans les seuils d'absorption des complexes (Figure54).

D'un point de vue phénoménologique, le seuil L_3 est donc dédoublé en deux contributions correspondant aux transitions vers les 2 OM e_g^* (pic B) et vers les trois OM t_{2g}^* (pic A).

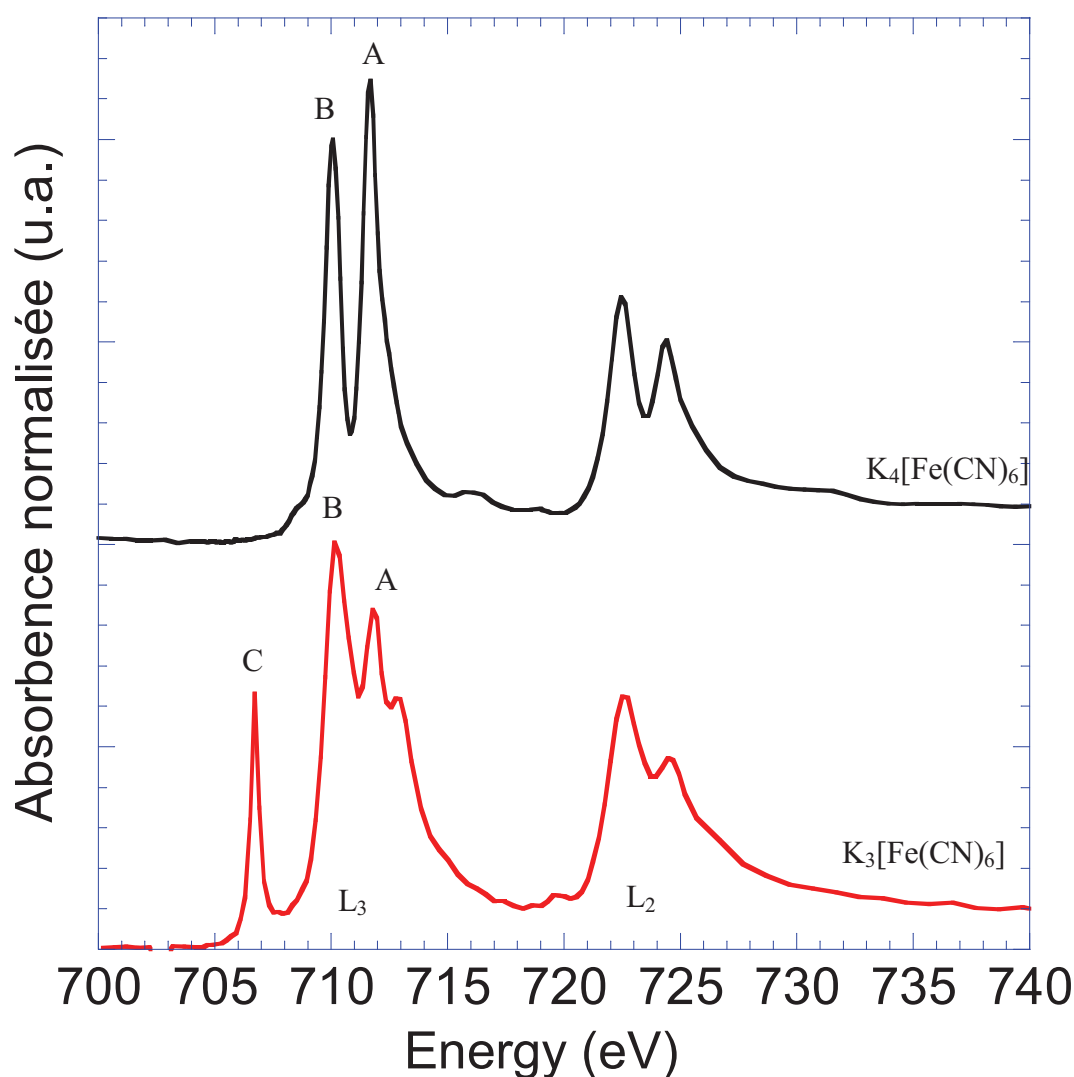


Figure54 : Seuils $L_{2,3}$ du fer pour les complexes ferricyanures (rouge) et ferrocyanure (noir).

L'intensité relative des deux pic A et B peut être corrélée à la contribution des orbitales 3d dans la formation des OM e_g^* et t_{2g}^* comme le montre la Figure55 qui rassemble les différents types de transitions observées pour les seuils L du fer. Dans le cas du ferrocyanure les calculs de DFT montrent que la rétrodonation π (MLCT) est plus importante tandis que la donation σ (LMCT) est plus faible. On retrouve expérimentalement ce résultat sur les seuils d'absorption, le pic A étant plus intense que le pic B.

A l'inverse, pour le ferricyanure c'est la donation σ (LMCT) qui est prépondérante par rapport à la rétrodonation π (MLCT) et l'on vérifieconstate sur le spectre expérimental que le pic B est plus intense que le pic A. De plus les effets de couplage spin-orbite agissent sur la dégénérescence des orbitales e_g^* et t_{2g}^* .

Seuil K du carbone et de l'azote :

Les seuils K du carbone et de l'azote correspondent aux transitions formelles $1s^2 2p^n \rightarrow 1s^1 2p^{n+1}$. Ce sont donc les transitions vers les OM vacantes ou partiellement vacantes contenant un caractère p qui sont observées.

Les OM formées lors de la complexation entre le ligand cyano et le fer possèdent effectivement un caractère p provenant des orbitales σ ou π (Figure 52). L'étude de ces seuils d'absorption est donc complémentaire de celle des seuils $L_{2,3}$ du fer car elle permet de caractériser les orbitales moléculaires du complexe, en sondant à la fois le caractère p des ligand cyano, et le caractère d du fer.

D'après les calculs effectués sur le ligand cyano (CN^-), il a été établi que la liaison C-N est très covalente. Le recouvrement important des orbitales 2s et 2p du carbone et de l'azote suggère que les orbitales de valence sondées lors des transitions depuis les orbitales de cœur C_{1s} et N_{1s} sont similaires. On s'attend donc à observer de nombreuses similitudes entre les seuils K du carbone et de l'azote. Comme dans le cas des seuils $L_{2,3}$ du fer, plusieurs pics d'absorption correspondant aux transitions des orbitales de cœur 1s vers les OM à caractère p sont attendus en se référant aux résultats des calculs DFT, des transitions vers les orbitales moléculaires de valence : e_g^* , t_{2g}^* ainsi que vers les orbitales moléculaires π^* non liantes du ligand cyano.

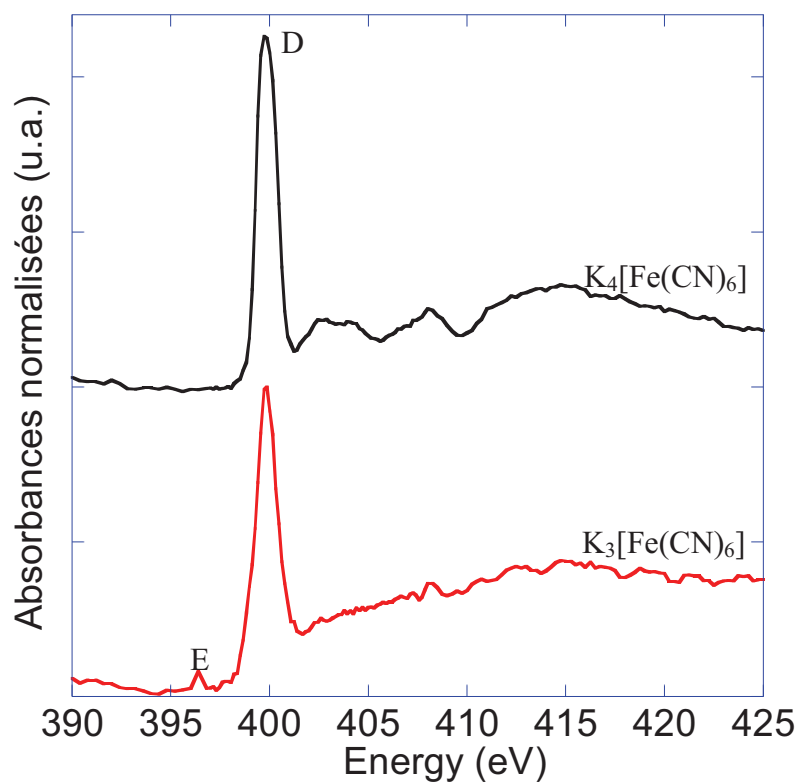


Figure56: Seuils K de l'azote pour les complexes ferricyanures (rouge) et ferrocyanure (noir).

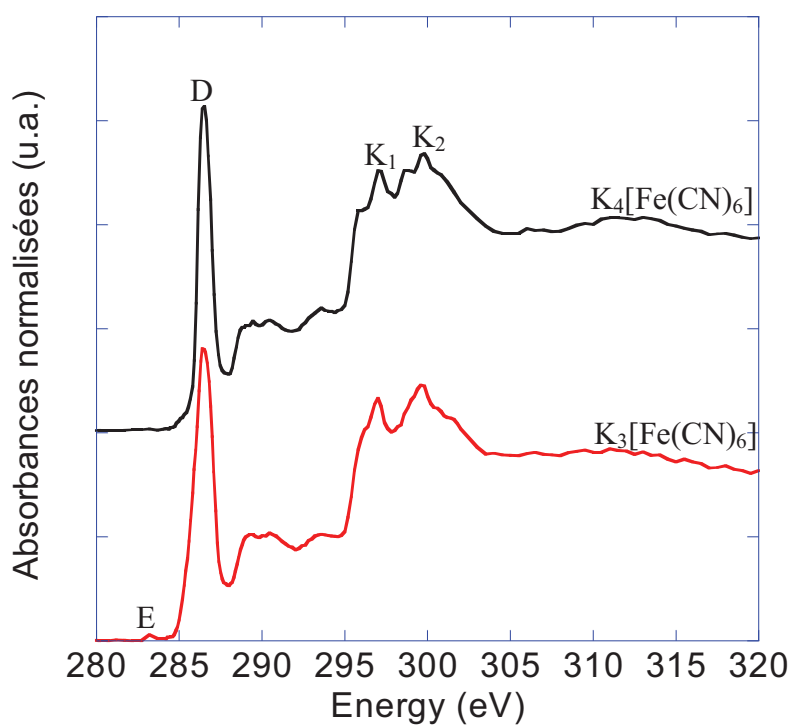


Figure57: Seuils K du carbone pour les complexes ferricyanures (rouge) et ferrocyanure (noir).

Nous voyons expérimentalement sur les seuils d'absorption un pic relativement fin (pic D) qui peut correspondre aux transitions vers les orbitales t_{2g}^* ou π^* . Cependant en décrivant les structures électroniques calculées pour le ferrocyanure et le ferricyanure, il apparaît que la levée de dégénérescence entre ces orbitales est faible ($\Delta_{t_{2g}^*/\pi^*} \simeq 1\text{eV}$). On peut donc considérer que ce pic correspond à la fois aux transitions vers les orbitales π^* non liantes et dans une moindre mesure (car ces orbitales n'ont pas un caractère p « pur ») vers les orbitales t_{2g}^* formées lors du recouvrement π entre le fer et le ligand.

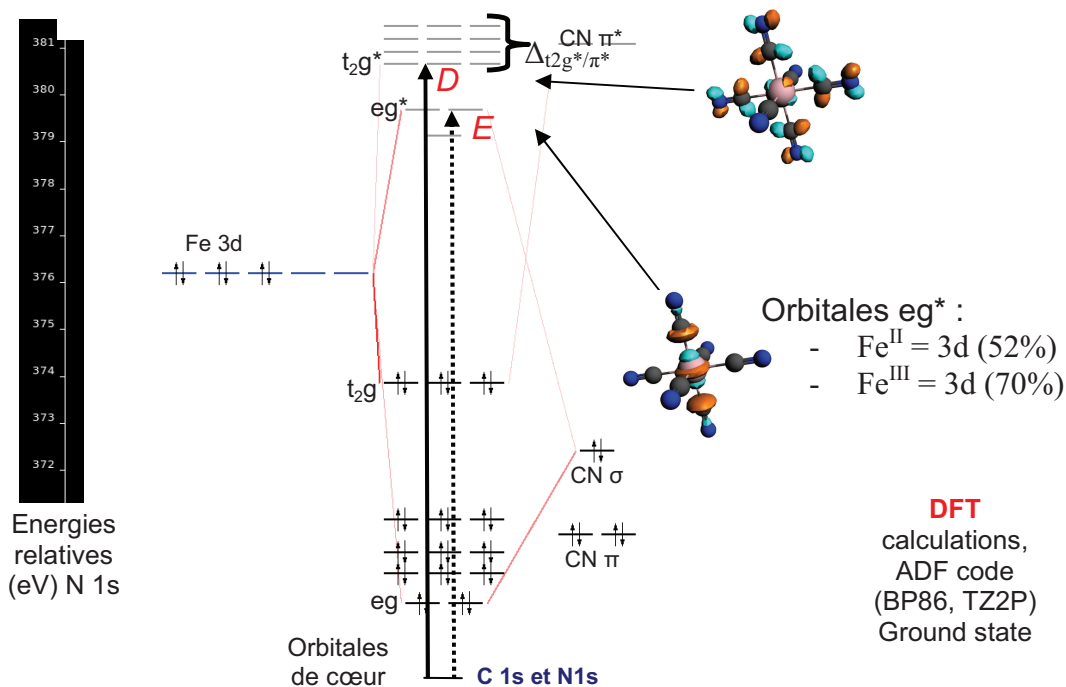


Figure 58 : Schéma explicatif pour l'étude des transitions électroniques observées au seuil K du fer.

L'orbitale e_g^* du complexe devrait apparaître sur les spectres d'absorption à plus basse énergie que la transition D. Or cette transition n'est pas observée sur les seuils dans le cas du ferrocyanure et apparaît très faible dans le cas du ferricyanure (pics E). Pourquoi cette transition n'est elle pas (ou peu) observée ? Les orbitales 5σ du ligand cyano impliquées dans la formation des orbitales e_g^* du complexe contiennent à la fois un caractère p (OA $2p_x$ du carbone et de l'azote) mais également un caractère s (OA $2s$ de ces mêmes atomes). L'intensité du pic correspondant à la transition $1s \rightarrow e_g^*$ étant proportionnelle au caractère p dans l'orbitale e_g^* , cette transition n'est visible que si ce dernier est suffisamment marqué. Les calculs de DFT montrent que la participation des orbitales $2s$ dans la l'orbitale e_g^* est non négligeable. En effet, un calcul DFT réalisé sans fragment montre que la participation des

orbitales 2p du carbone et de l'azote n'est que de 12% pour le ferrocyanure et de 17% pour le ferricyanure. Ces données permettent d'expliquer l'absence ou la faible intensité de ces transitions.

Enfin la partie des spectres correspondant à une zone supérieure à 5eV après le seuil est régie par des processus de diffusion du photoélectron (assimilables à l'EXAFS). Elle dépend de la structure fine du complexe et des positions atomiques des premiers voisins. Une interprétation directe phénoménologique du spectre dans cette zone n'est pas possible.

On observe également sur les seuils du carbone l'apparition de deux pics à 295 et 298 eV (K_1 et K_2). Ces deux pics correspondent aux seuils L_2 et L_3 des atomes de potassium présents comme contre ion dans les sels de ferrocyanure et de ferricyanure de potassium.

c) Simulation des seuils d'absorption

Principes généraux pour la simulation des seuils d'absorptions

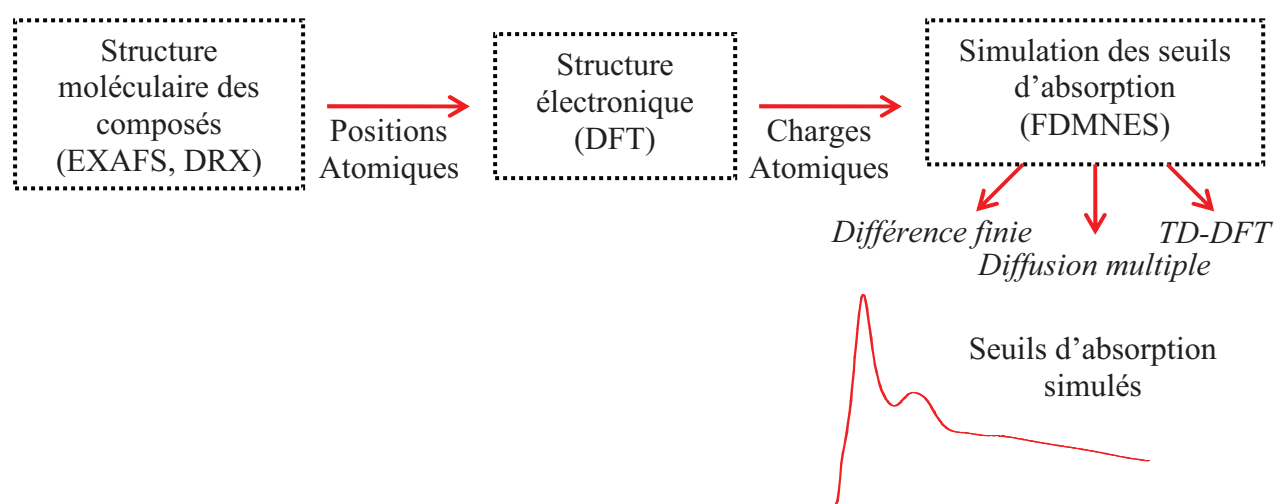
Il est généralement admis de distinguer deux types de processus, ceux pour lesquels les niveaux sondés sont localisés et ceux pour lesquels les niveaux sondés sont étendus en énergie. On entend par localisés à la fois l'espace réel (la fonction d'onde de l'orbitale sondée a une faible extension radiale), et l'espace réciproque, (la densité d'état n'est importante que pour une petite gamme d'énergie). Des modèles phénoménologiques et théoriques ont donc été développés à l'aide d'outils à même de simuler les différents seuils d'absorption.

Pour des niveaux localisés, le recouvrement avec le trou est important et l'interaction avec celui-ci ne peut être négligée. Il faut prendre en compte les différentes structures électroniques, et les processus d'excitation sont donc dominés par des phénomènes multiélectroniques. Dans ce cas, la théorie des multiplets sera particulièrement appropriée à l'étude de ce type de seuil. Ceci concerne, en principe, les seuils $L_{2,3}$ des éléments de transitions et les seuils $M_{4,5}$ des terres rares et les seuils $N_{4,5}$ des actinides. Dans le cas de processus impliquant des niveaux d'énergie plus diffus, les phénomènes multiélectroniques sont moins importants et les seuils peuvent être simulés par une approche monoélectronique. Toutefois, le fait que les niveaux d'arrivée soient plus étendus les rend plus sensibles à l'environnement local de l'atome absorbeur. Pour simuler ces seuils, le modèle des orbitales

moléculaires peut s'appliquer, ou celui de la diffusion multiple. En règle générale, les seuils K pourront être modélisés par cette approche.

Pour les briques moléculaires ferro- et ferricyanure, nous avons réalisé des simulations pour les seuils K du carbone et de l'azote et pour les seuils $L_{2,3}$ du fer à l'aide du programme FDMNES¹⁵. Il est possible pour simuler les seuils du fer, du carbone et de l'azote, d'utiliser, soit l'approche par diffusion multiple qui permet de simplifier les états finals considérés lors du calcul par la forme de pseudo-potentiels sphériques, soit la méthode de la différence finie qui considère un potentiel spécifique pour chaque points de l'espace. Ce programme est basé sur une approche monoélectronique et s'avère particulièrement efficace pour simuler les seuils K du carbone et de l'azote lorsque la méthode de la différence finie est employée pour le calcul des potentiels. Concernant la simulation des seuils $L_{2,3}$ du fer, nous avons estimé que les approches moléculaires monoélectroniques utilisées dans le programme FDMNES étaient moins bien adaptées. Néanmoins, les récents développements du programme permettent, à partir de théories en principe monoélectroniques, d'introduire certaines corrections multiélectroniques notamment à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de densité dépendante du temps (TDDFT)¹⁶.

On se propose d'aborder la simulation des seuils d'absorption en s'appuyant sur les calculs de chimie théorique réalisés précédemment. En effet le programme FDMNES, qu'il fonctionne selon la méthode de la différence finie, ou en diffusion multiple, s'appuie à la fois sur une géométrie définie pour le complexe, et sur sa structure électronique (populations électronique), pour calculer les densités d'état nécessaire à la simulation des seuils d'absorption. La méthode utilisée est schématisée ci dessous :



Au cours de notre étude nous avons principalement utilisé les populations électroniques définies selon la méthode de Mulliken car c'est celle qui, depuis plusieurs années, se sont

avérées les mieux adaptées pour la simulation des seuils d'absorptions. En effet, Fillaux et al^{17,18,19}. ont utilisé cette approche pour de nombreuses simulations de seuils d'absorption.

Simulation des seuils K du carbone et de l'azote dans les complexes ferrocyanures

Ce paragraphe vise à décrire les seuils relatifs à la brique moléculaire $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\}^{4-}$. La simulation des seuils d'absorption du fer du carbone et de l'azote pour le ferricyanure ne sera donc pas abordée dans ce chapitre.

La géométrie utilisée dans le cas du complexe ferrocyanure est la même que celle adoptée pour les calculs DFT. Dans la majorité des cas, c'est la brique moléculaire octaédrique $\text{Fe}(\text{CN})_6$ (distances et angles optimisés lors du calcul DFT) et les quatre atomes de potassium en position tétraédrique qui a été retenue pour ces simulations. On rappelle la structure choisie sur la Figure59 :

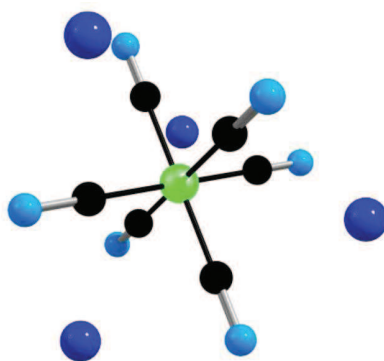


Figure59 : Géométrie des clusters utilisée pour la simulation des seuils $L_{2,3}$ du fer et K du carbone et de l'azote.

De même les charges et occupations électroniques utilisées pour ces simulations sont celles calculées par l'analyse des charges de Mulliken (Tableau 20 chapitre III-1). D'autres simulations réalisées à partir de la même géométrie et des charges obtenues par la méthode NBO ou basées sur des atomes neutres sont reportées en Annexe C-c.

Les populations électroniques calculées par la méthode de Mulliken restent les mieux adaptées à la simulation des seuils d'absorption.

Un premier test de simulation des seuils d'absorption dans l'approche diffusion multiple permet d'obtenir un résultat préliminaire, peu coûteux en temps de calcul. Sur la Figure60 est présenté le résultat d'une simulation au seuil K du carbone comparée au spectre expérimental.

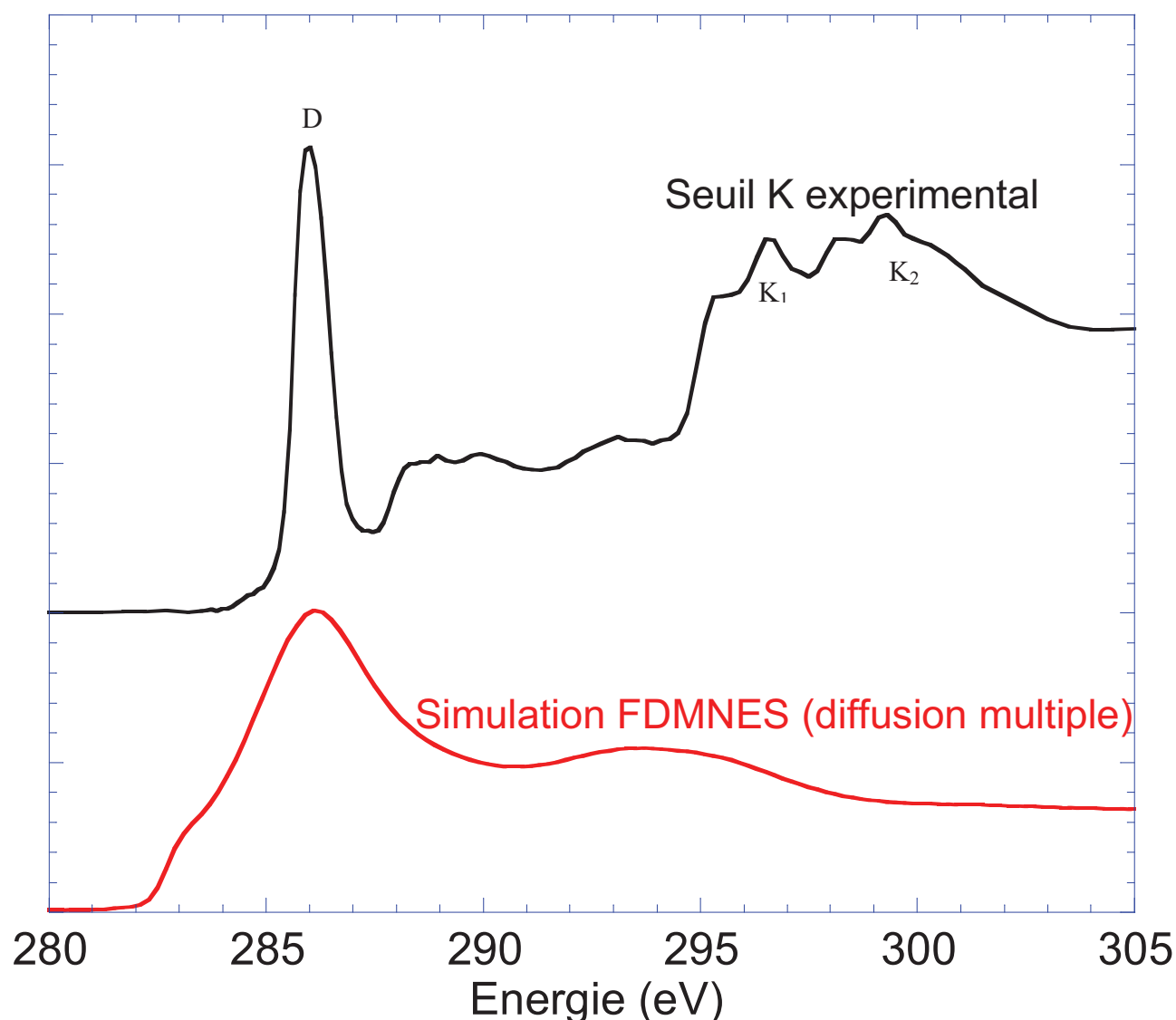


Figure60 : Simulation par l'approche diffusion multiple du seuil d'absorption du carbone à partir des données obtenues par DFT.

Il apparaît clairement que l'approche par diffusion multiple est peu adaptée pour la simulation du seuil du carbone, car les effets liés à la formation d'orbitales moléculaires sont mal pris en compte. On a choisi par conséquent, pour l'ensemble des simulations suivantes, d'utiliser la méthode de la différence finie. Il n'est pas étonnant que pour la simulation des seuils K du carbone et de l'azote, cette méthode soit mieux adaptée à l'étude de composés moléculaires tels que le ferrocyanure. Les déformations importantes du nuage électronique des atomes

sondés sont en effet mieux prises en compte, au prix d'un temps de calcul plus important. Sur la Figure 61, est présenté le résultat d'une simulation analogue à la précédente avec la méthode de la différence finie.

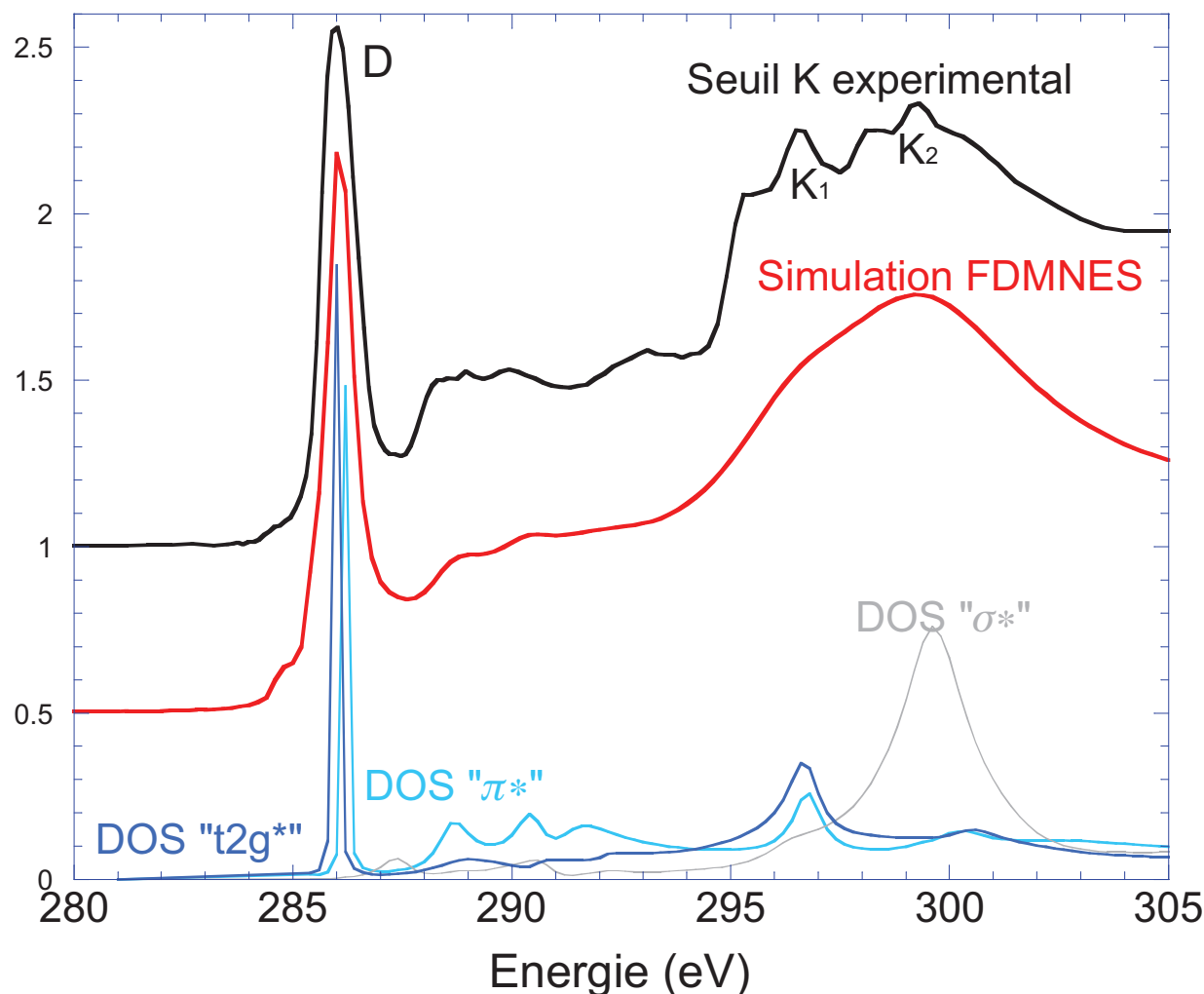


Figure61 : Seuil d'absorption du carbone pour le ferrocyanure de potassium, comparaison avec la simulation basée sur l'approche différence finie. Densités d'états calculées pour les états p de l'atome absorbeur.

Cette approche est effectivement plus efficace et l'accord entre les spectres théoriques et expérimentaux est plus satisfaisant qu'avec l'approche par diffusion multiple. Le seuil d'absorption est relativement bien reproduit, en particulier dans la partie à plus haute énergie après seuil. Les intensités relatives du premier pic et des contributions diffusives à haute énergie sont également parfaitement reproduites. L'utilisation de ce type de calcul permet donc de simuler de façon très satisfaisante le seuil à partir de données géométriques et

électroniques. Dans l'approximation électrique dipolaire, aux seuils K du carbone et de l'azote, un électron 1s est excité vers un état vacant 2p. Le spectre simulé ici reproduit la densité locale d'états (DOS) 2p accessibles pour ces transitions. Nous associons ces densités d'états aux orbitales moléculaires calculées par DFT dans l'état fondamental ayant également un caractère p majoritaire. Les densités d'état à caractère p calculées pour le carbone ont été ajoutées sur la Figure 61. Il apparaît que deux types de densités d'état 2p sont convoluées dans le premier pic, ce qui confirme l'hypothèse émise précédemment et selon laquelle les OM t_{2g}^* et π^* sont suffisamment proches en énergie pour apparaître sous le même pic d'absorption. On attribue donc à ces densités d'états les nomenclatures t_{2g}^* et π^* . De même, la densité d'état correspondant aux orbitales σ du ligand cyano ne participe pas à l'absorption à proximité du seuil (eg^* non visible).

La simulation des seuils de l'azote s'avère plus délicate, ce qui peut s'expliquer de la façon suivante :

Dans le cas du seuil de l'azote, le modèle de cluster utilisé atteint ses limites, en particulier pour la simulation de la zone du spectre à haute énergie, c'est-à-dire là où la structure a le plus d'influence. En effet comme nous l'avons précisé en début de chapitre, les sels de ferrocyanure de potassium ont des structures complexes. Les cations potassium ainsi que des molécules d'eau d'hydratation sont présents dans l'environnement direct de l'azote dans des positions difficiles à définir. Chacun des six atomes d'azote a donc un environnement spécifique et la simulation du spectre d'absorption devrait donc intégrer l'ensemble de ces environnements. L'utilisation d'un système périodique a notamment dû être abandonné à cause de la complexité liée à la présence de six sites distincts pour l'azote (donc six spectres d'absorptions différents à convoluer en normalisant les niveaux de fermi Annexe C-d).

Ce travail ne présentant pas d'intérêt pour l'étude de la structure électronique, nous avons dans un premier temps simulé ces seuils sans considérer différents environnements pour l'azote. La géométrie définie par DFT avec les quatre atomes de potassium toujours en position tétraédrique sans rupture de symétrie a donc été à nouveau utilisée. Comme on peut le voir sur la Figure 62, le début du spectre d'absorption est une nouvelle fois bien simulé. On n'observe pas de distorsion particulière pour ce pic et l'on peut considérer que la simulation est convenable pour la zone proche du niveau de fermi. C'est la partie la plus éloignée du seuil qui est problématique, pour les raisons évoquées ci-dessus. Par exemple, l'ajout de

molécule d'eau dans l'environnement de l'atome d'azote, n'a conduit qu'à une déformation des oscillations à haute énergie.

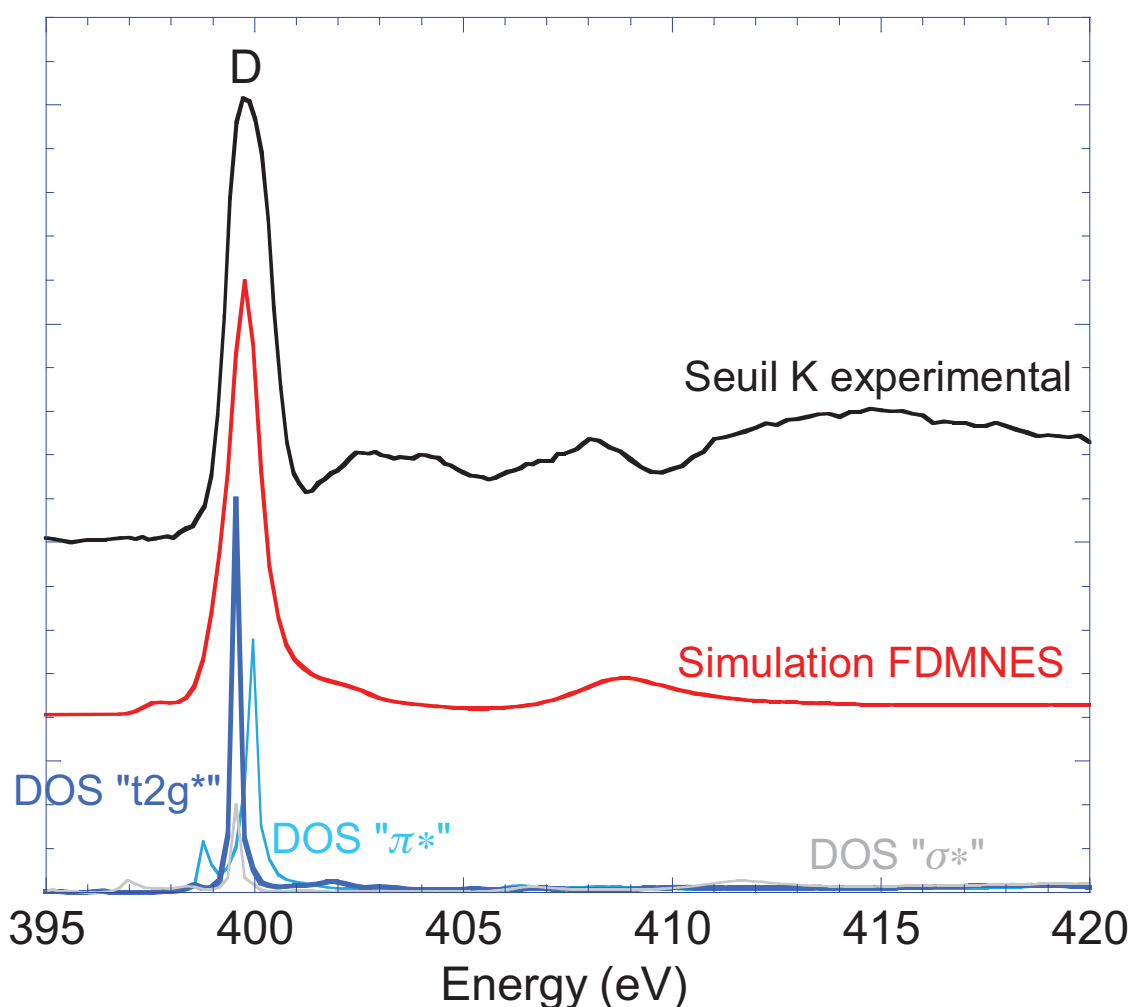


Figure 62 : Seuil d'absorption de l'azote pour le ferrocyanure de potassium (noir), comparaison avec la simulation utilisant l'approche différence finie (rouge). Densités d'états calculées par FDMNES pour les états p de l'atome absorbeur (bleu, bleu ciel et gris).

Malgré le mauvais accord à haute énergie, la possibilité d'étudier les densités d'état de l'atome d'azote. On observe, comme pour les densités d'états du carbone sur la Figure 61, que le pic principal est constitué des contributions cumulées de deux types d'orbitales proches en énergie. Est également attribuée à ces densités la nomenclature précédente à savoir t_{2g}^* et π^* . Finalement il apparaît que les seuils et simulations obtenues pour le carbone et pour l'azote sont très similaires. Ces équivalences sont liées à la forte covalence dans le ligand cyano. On confirme ainsi que les orbitales moléculaires sondées aux seuils K du carbone et de l'azote sont sensiblement identiques, les différences observées entre les deux seuils étant liées soit à la charge de l'atome absorbeur soit à son environnement.

Simulation des seuils $L_{2,3}$ du fer dans les complexes ferrocyanures

Nous avons réalisé des simulations de ces seuils à l'aide des différentes méthodes (toujours monoélectroniques) à notre disposition. Pour une approche multiélectronique, le lecteur pourra se référer aux travaux de De Groot et al.²⁰, au manuel d'utilisateur du programme CTM4XAS²¹ et aux articles de R. Hockins^{22,23} sur les complexes ferro- et ferricyanures.

Dans une approche monoélectronique, nous avons conservé la procédure utilisée pour la simulation des seuils du carbone et de l'azote. La géométrie du complexe et les charges électroniques déterminées par DFT sont à nouveau utilisées ainsi que la méthode de la différence finie. Les résultats de ce calcul sont présentés sur la Figure63 :

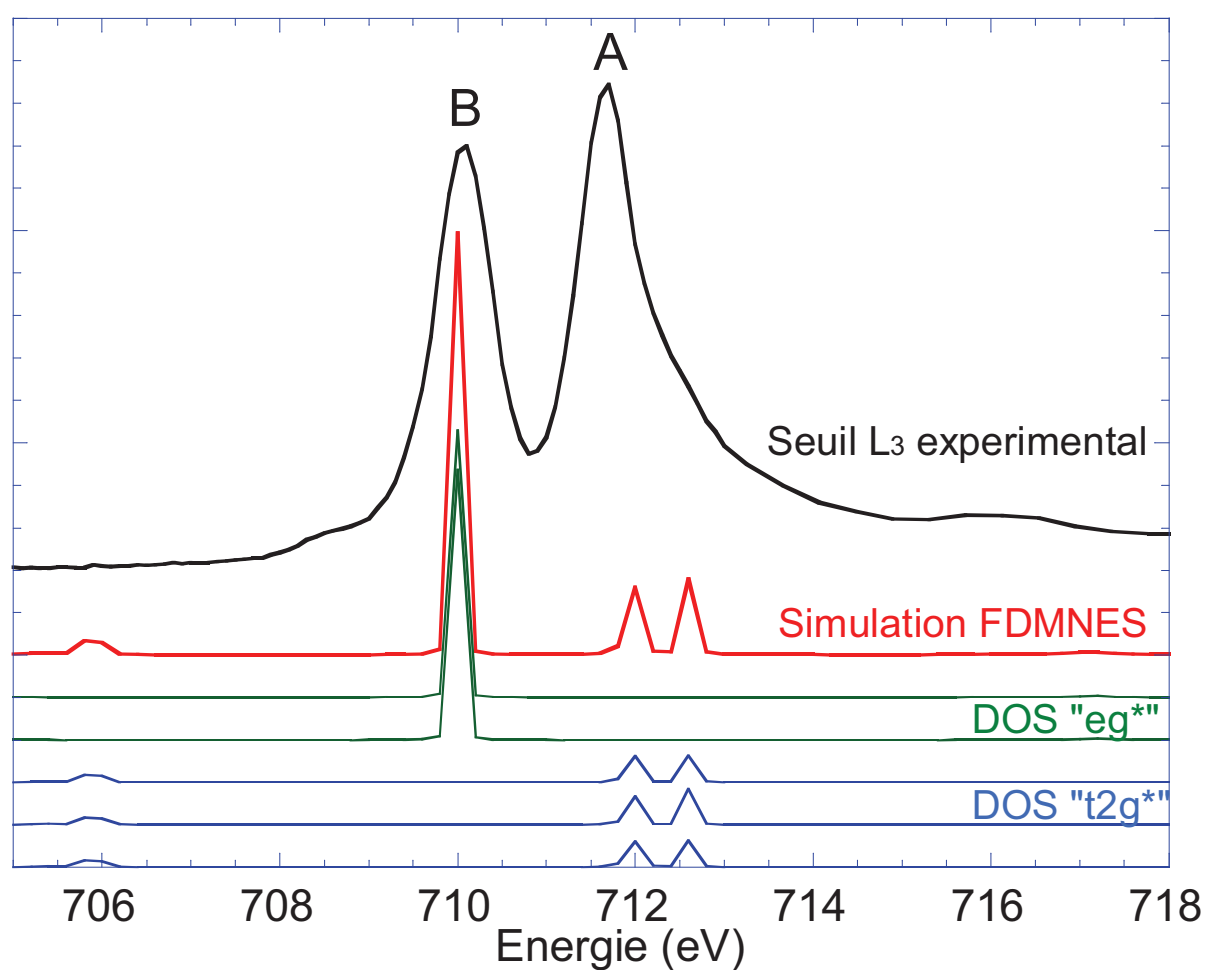


Figure63 : Seuil d'absorption L_3 du fer pour le ferrocyanure de potassium (noir), simulation avec l'approche différence finie (rouge). Densités d'états calculées pour les états d du fer (vert et bleu).

Comme on peut le voir sur la Figure 63, en utilisant une approche monoélectronique, on modélise mal les rapports d'intensité des pics du seuil L_3 car on ne prend pas en compte les interactions du photoélectron avec le trou profond. Ce calcul retranscrit cependant correctement l'énergie du seuil ainsi que la levée de dégénérescence des orbitales d du fer. On remarque que les densités d'états 3d du fer sont séparées en deux parties. Le premier pic qui correspond aux transitions vers les orbitales e_g^* correspond à deux densités d'état dégénérées (en vert). Trois densités d'états d'intensité plus faible contribuent à la formation du deuxième pic correspondant aux orbitales t_{2g}^* triplement dégénérées. On remarque enfin que la deuxième contribution est dédoublée dans notre modèle, probablement à cause de l'effet de charge du cation potassium en position tétraédrique qui lève la dégénérescence des orbitales π^* du ligand cyano.

Il est possible d'améliorer la qualité de cette simulation en utilisant la TDDFT dans les calculs. Cette option a récemment été intégrée dans le programme FDMNES et des tests ont été récemment entrepris afin de simuler ces seuils. Les résultats préliminaires obtenus ne sont pas présentés dans ce manuscrit.

2- Approche phénoménologique des complexes ferrocyanures d'actinides de lanthanides et d'hafnium.

Compte tenu des résultats précédents, les seuils d'absorption X enregistrés pour les complexes ferrocyanures et ferricyanure s'avèrent être d'excellentes sondes de la liaison cyano-métal. En les comparant avec les données théoriques, l'interprétation des seuils devient plus précise et nous pouvons raisonnablement transposer la méthodologie adoptée pour les unités moléculaires ferro- et ferricyanure de potassium aux complexes étudiés. Dans un premier temps, la caractérisation des liaisons actinide-ligand, lanthanide-ligand et hafnium-ligand se réfère à la méthodologie du paragraphe précédent concernant la structure électronique des complexes ferro- et ferricyanure. Dans un deuxième temps, le centre métallique (An, Ln, Hf) a été spécifiquement sondé à l'aide des seuils d'absorption $M_{4,5}$.

Enfin, pour des raisons d'homogénéité entre les séries de composés de lanthanide et d'actinide nous focaliserons la discussion sur les complexes réalisés à partir de l'anion ferrocyanure.

a) Seuils $L_{2,3}$ du fer.

Rappelons que ces seuils concernent des transitions vers les orbitales moléculaires à caractère d qui sont impliquées dans la formation de la liaison chimique Fe-CN. Nous commençons cette discussion par l'observation directe qualitative des seuils d'absorption dans l'ordre suivant :

- i : par comparaison avec le spectre déjà caractérisé du ferrocyanure de potassium, les ferrocyanures de lanthanides sont discutés en premier lieu car nous supposons que la liaison lanthanide-ferrocyanure aura peu d'influence sur la structure électronique et donc sur les seuils d'absorption du fer.
- ii&iii : les complexes d'actinide et d'hafnium ensuite, en tentant d'expliquer qualitativement l'effet de l'interaction métal 5f ou 5d-ligand cyano sur la structure électronique du fer.
- iv : enfin, nous tenterons de quantifier les variations observées qualitativement en comparant semi-quantitativement l'ensemble des spectres observés et par ajustement numérique à l'aide de fonctions Lorentziennes. Ce travail n'a été effectué que pour les seuils L_3 , les seuils L_2 ayant une section efficace d'absorption plus faible.

i: Complexes Ln(III)/Fe(II)

Les seuils L_3 du fer pour les complexes de ferrocyanure de lanthanides sont présentés sur la Figure 64. Sont comparés ici les ferrocyanures de cérium (DO=+III), de néodyme (DO=+III) et le ferrocyanure de potassium, qui a été largement décrit au début de ce chapitre.

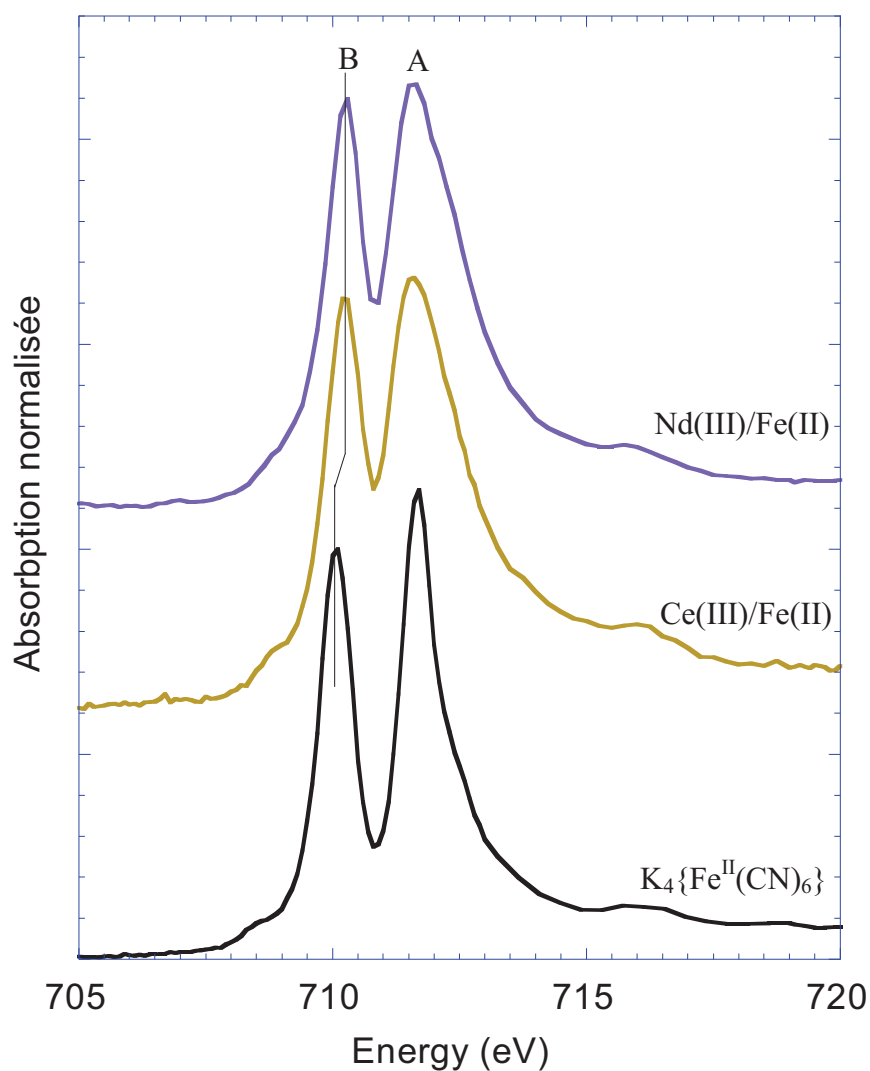


Figure64 : Seuil L_3 des ferrocyanures de potassium (noir), cérium (marron) et néodyme (violet).

Il apparaît tout d'abord que la présence du cation lanthanide ne modifie pas radicalement l'allure générale de ces seuils. En effet les deux pics principaux A et B correspondant aux transitions du photoélectron vers les orbitales vacantes e_g^* et t_{2g}^* sont similaires à ceux décrits au Chapitre III-1. Ainsi la structure électronique définie pour le ferrocyanure de

potassium dans la symétrie octaédrique semble ne pas avoir été radicalement modifiée pour ces complexes. De faibles différences sont cependant notables :

- On observe une légère augmentation de l'énergie du seuil. Ce décalage de +0.22eV indique que la charge partielle portée par le fer augmente. On peut donc supposer que la présence de la charge formelle +III du lanthanide tend à attirer une partie de la densité électronique des ligands cyano et donc à favoriser un transfert des électrons du fer vers ces derniers.
- Ensuite, nous remarquons que les spectres obtenus pour les deux composées de lanthanides sont très semblables. Cette similitude révèle que la nature du lanthanide utilisé a peu d'influence sur le champ de ligand du fer confirmant l'absence d'influence du nombre d'électrons 4f dans le système.
- On souligne également l'élargissement du pic A pour les deux complexes Ln(III) / Fe(II). Or, ce pic est lié à la composition des orbitales moléculaires t_{2g}^* issues du recouvrement des orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} du fer avec les orbitales π^* du ligand cyano. L'élargissement du pic A est donc vraisemblablement lié à une levée de dégénérescence des orbitales π^* interagissant avec le fer en présence d'un lanthanide.

Pour conclure, on voit ici qu'outre les effets électrostatiques dus à la présence d'un cation dur lanthanide à proximité du ligand ferrocyanure, on n'observe pas de modification importante de la nature de la liaison Fe-CN (excepté un léger élargissement du pic A). On peut représenter le résultat de la comparaison avec le ferrocyanure de potassium par le schéma suivant :



Avec :

qFe = charge effective sur l'atome de fer dans le ferrocyanure de potassium

δ_{Ln} = correspond à la diminution de densité électronique sur l'atome de fer, proportionnel au décalage observé sur les seuils d'absorption (+0.22 eV)

ii: Complexes An(IV)/Fe(II)

Etant donné les propriétés des orbitales 5f, des variations plus importantes sont attendues dans les seuils des ferrocyanures d'actinides par rapport aux ferrocyanures de lanthanides. Tout

d'abord, les actinides au degré d'oxydation formel +IV sont plus électropositifs que les lanthanides au degré d'oxydation +III. Ensuite, la liaison ligand-actinide ayant a priori un caractère covalent plus marqué que la liaison ligand-lanthanide, des variations significatives de l'allure des spectres d'absorption devraient apparaître. Les seuils L_3 du fer pour les composés U(IV)/Fe(II), Np(IV)/Fe(II), Pu(IV)/Fe(II) sont présentés sur la Figure 65. Le seuil du fer dans le complexe Th(IV)/Fe(II) n'est pas montré sur cette Figure car il apparaît à la même énergie que le seuil N_4 du thorium à 712 eV, ce qui le rend inexploitable.

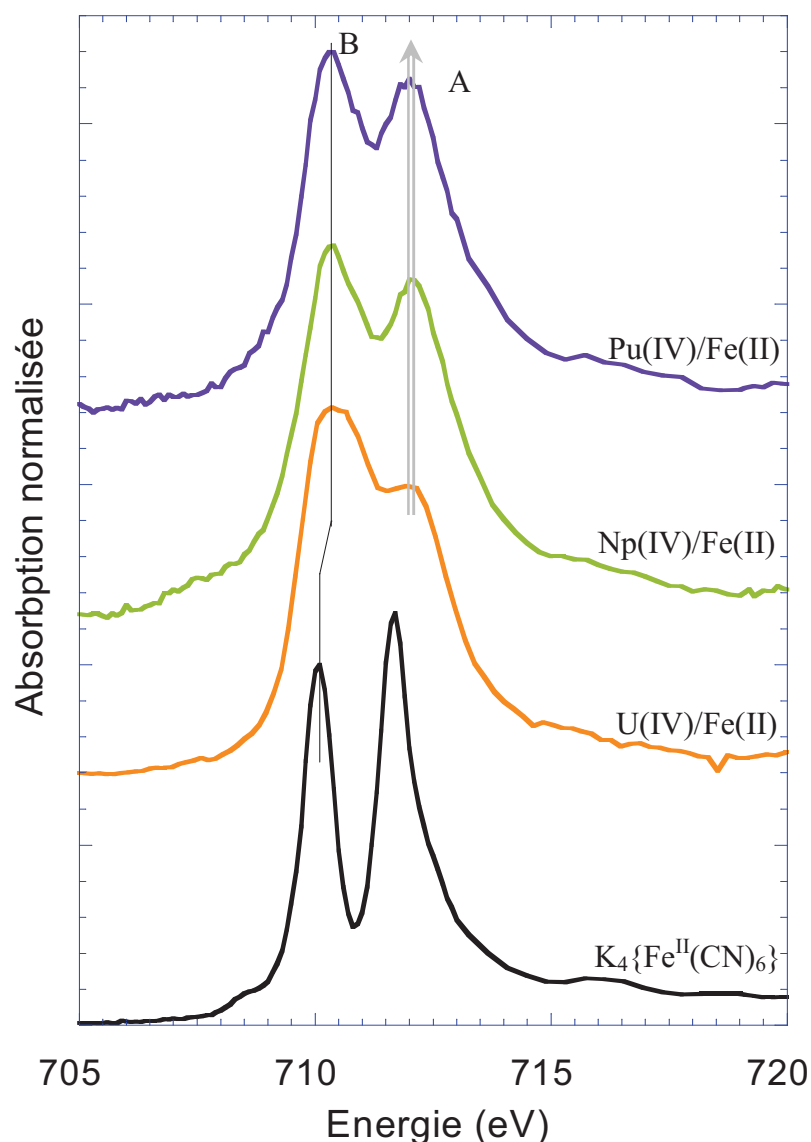


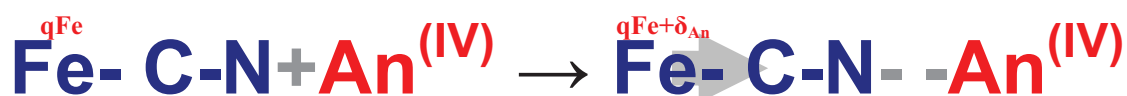
Figure 65 : Seuils L_3 des ferrocyanures de potassium (noir), d'uranium (orange), de neptunium (vert) et de plutonium (violet).

Les seuils des composés U(IV)/Fe(II), Np(IV)/Fe(II), Pu(IV)/Fe(II) subissent un décalage d'environ +0.30 eV vers les grandes énergies (pic B) par rapport au ferrocyanure de potassium. Nous interprétons ce décalage par le même raisonnement que pour les composés

du cérium et du néodyme, c'est-à-dire par un effet de charge (ici celle de l'actinide) qui tend à attirer les électrons du fer vers le ligand cyano. Deux constats justifient cette interprétation :

- Premièrement, les décalages en énergie ne dépendent pas de la nature des cations considérés (même décalage Ce/Nd et U/Np/Pu). On déduit que seule l'interaction électrostatique avec cation joue un rôle sur la position du seuil d'absorption.
- Deuxièmement, les décalages constatés sur les seuils du fer semblent être proportionnels à la charge formelle des cations voisins ($An^{4+} \rightarrow +0.30\text{eV}$, $Ln^{3+} \rightarrow +0.22$).

On constate ensuite une nette déformation des spectres d'absorption. Pour les actinides, et contrairement au ferrocyanure de potassium et de lanthanides, le pic A est de plus faible intensité que le pic B. De plus on observe une augmentation de l'intensité du pic A par rapport à l'intensité du pic B au sein de la série U, Np, Pu. Ceci contraste avec les spectres identiques des dérivés Nd et Ce. Ces déformations et évolutions impliquent nécessairement une interaction spécifique entre le ligand ferrocyanure et l'ion actinide. L'explication de ces effets nécessite une étude plus quantitative qui sera l'objet du paragraphe Chap.III-2-a-iv. Nous proposons sur le schéma suivant un bilan de l'interprétation directe des seuils d'absorption pour les composés d'actinides :



Où :

qFe = charge effective sur l'atome de fer dans le ferrocyanure de potassium

δ_{An} = correspond à l'augmentation de la charge positive sur l'atome de fer, proportionnel au décalage observé sur les seuils d'absorption (ici +0.30 eV)

iii: Complexes Hf(IV) / Fe(II)

Nous avons également enregistré les spectres d'absorption X pour le composé de ferrocyanure d'hafnium dans le but de comparer un composé appartenant à la famille des éléments 5d aux composés d'actinides. Il s'agit également de se référer à l'analogie souvent utilisée entre Hf(IV) et An(IV). La Figure 66 présente le spectre d'absorption du ferrocyanure d'hafnium comparé à celui du ferrocyanure de potassium. Auparavant, on rappelle que la structure de ce complexe n'est pas strictement analogue à celles des autres composés d'actinides et de lanthanides déjà étudiés. Entre autre, le nombre de coordination de l'hafnium dans ce complexe est de huit et non de neuf (cf : Chap.II-3-b).

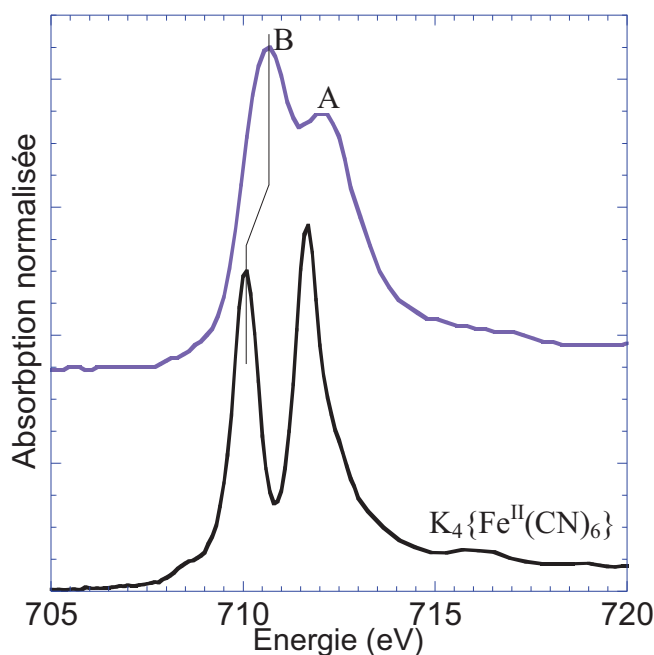
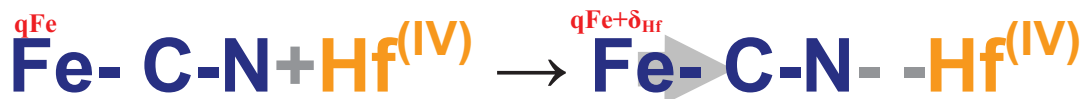


Figure 66 : Seuil L_3 du fer pour le ferrocyanure d'hafnium (violet) et pour le ferrocyanure de potassium (noir)

L'analyse directe du spectre permet d'aboutir à des conclusions tout à fait analogues à celles proposées pour les actinides :

- Comme dans le cas des ferrocyanures d'actinides et de lanthanides, la charge de l'hafnium (formellement +4) provoque une diminution de la densité électronique sur le fer que l'on observe sur le spectre sous la forme d'un décalage du maximum d'absorption (+0,5eV). Ce dernier augmente par rapport aux actinides(IV) dont la charge formelle est équivalente. On peut tenter d'expliquer cette différence par l'apparition conjointe de deux phénomènes liés aux différences de géométrie entre les composés d'hafnium et d'actinide.
 - La distance entre les deux centres métalliques est plus courte pour l'hafnium (distance Hf-Fe 5.24Å distances Fe-Th 5.52 Å et Fe-Pu 5.37Å) et augmente l'effet du champ exercé par l'hafnium sur le fer.
 - le nombre de coordination est plus faible pour l'hafnium (8) ce qui peut réduire les éventuels effets de transfert de charge. La charge effective de l'hafnium peut, de ce fait, être légèrement supérieure à celle des actinides.
- On constate également une déformation du seuil similaire à celle obtenue pour les ferrocyanures d'actinides, en particulier pour le seuil de l'uranium. Bien que la structure moléculaire de ce complexe ne soit pas rigoureusement identique à celle des

actinides, il semble que la formation d'un pont cyano entre le fer et l'hafnium induise le même type de perturbation sur la structure électronique du fer (diminution de l'intensité du pic A). En reprenant le schéma utilisé précédemment, on peut résumer ainsi les effets de l'hafnium sur la structure électronique du fer.



Enfin, il est possible, à partir de la position des seuils d'absorption, d'établir une classification pour la charge du fer dans ces composés. La charge positive du fer correspondant à $+\delta$ évolue selon le cation considéré :

$$\delta_{\text{Ln}} < \delta_{\text{An}} < \delta_{\text{Hf}}$$

Cette analyse, bien que simplement phénoménologique, nous renseigne précisément sur les effets de charges dans ces composés. On constate également à partir de l'observation directe des seuils, que c'est lors de la formation de liaisons avec les actinides ou de l'hafnium que la structure électronique du fer est la plus perturbée.

iv: analyse semi qualitative et discussions

Nous nous proposons dans ce paragraphe de quantifier plus précisément les déformations observées sur les seuils d'absorption en déconvoluant les pics de transition à l'aide d'une combinaison de fonctions Lorentziennes. Ces fonctions pourront être considérées dans une première approximation comme représentatives des transitions observées vers les OM t_{2g}^* et e_g^* . Lors des ajustements par rapport aux données expérimentales (réalisés à l'aide du solveur EXCEL par la méthode des moindres carrés), trois types de paramètres pour chacune des fonctions Lorentziennes ont été utilisés :

- la position du sommet de la Lorentzienne x_0
- la largeur à mi-hauteur Γ
- un facteur multiplicateur α pour chacune des fonctions Lorentziennes qui est représentatif de leur poids respectif dans le spectre d'absorption.

De plus, nous attribuons l'indice B aux courbes Lorentziennes correspondant au pic B et les indices A1 et A2 aux courbes Lorentziennes participant au pic A.

Cette procédure permet d'évaluer au travers de la surface de chacun des pics la contribution relative du caractère d dans les OM correspondantes. Le paramètre Γ peut renseigner sur la largeur (levées de dégénérescence) pour ces mêmes orbitales moléculaires. Quatre exemples

d'ajustement des données expérimentales sont présentés sur la Figure 67, l'ensemble des paramètres utilisés étant consigné par la suite dans le tableau 67 :

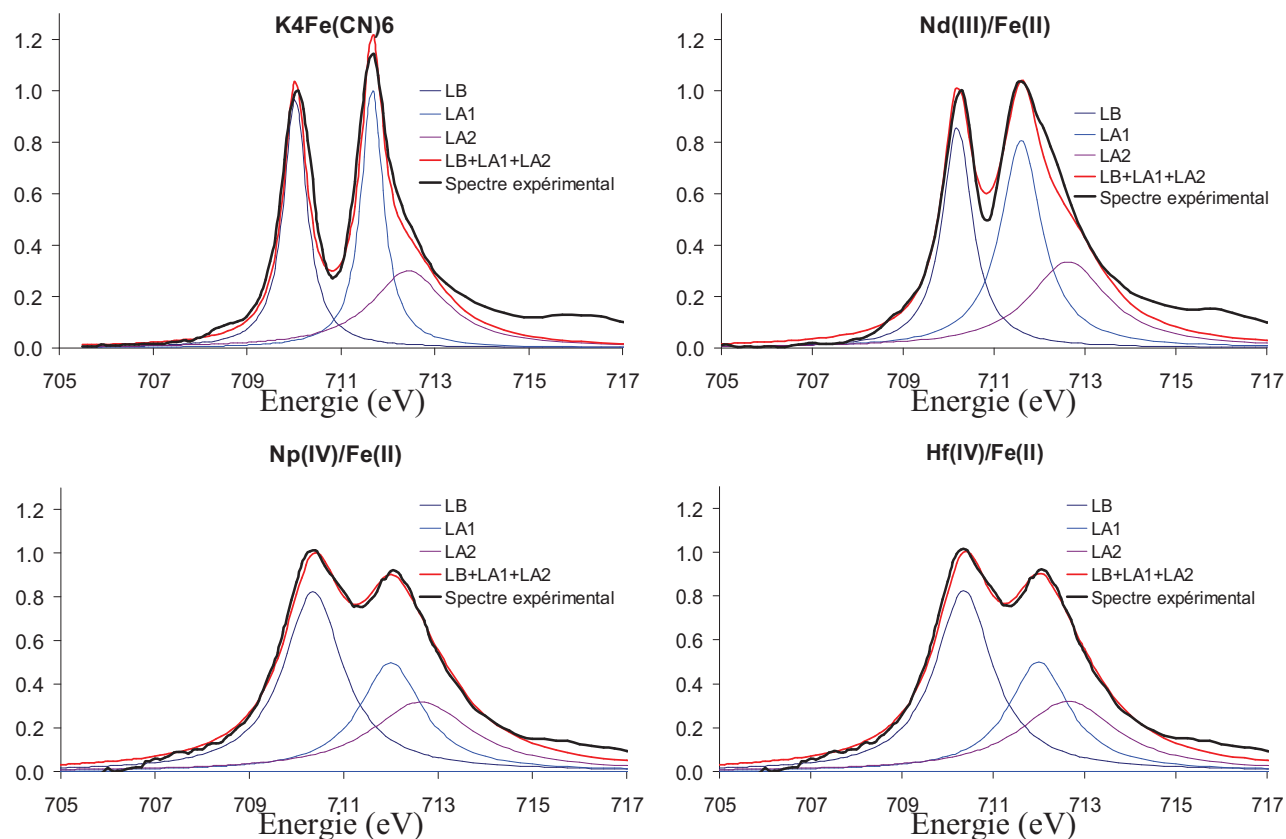


Figure 67 : Résultats des ajustements des spectres d'absorption avec trois fonctions Lorentziennes pour les complexes ferrocyanures de potassium, de néodyme, de neptunium et d'hafnium.

Comme indiqué sur la Figure 67, l'ajout de trois Lorentziennes distinctes a été nécessaire pour obtenir un bon accord avec les données expérimentales. Plus particulièrement, c'est le pic A qui ne peut être simulé à l'aide d'une seule Lorentzienne. Comme nous l'avons déjà mentionné, Hodgson & al. avaient simulé ces seuils dans un article publié en 2008¹⁷ (Chap.I-1). La méthode employée lors de ces simulations tenant compte des effets multiplets montrait la multiplicité des états finals sondés en particulier pour le pic A. Ainsi, la nécessité d'utiliser deux fonctions Lorentzienne pour les ajustements du pic A apparaît en accord avec cette étude.

N'ayant pas la possibilité de normaliser l'aire totale des pics d'absorption, le caractère d dans les orbitales moléculaires sondés ne peut être étudié qu'en mode relatif à l'aide du rapport des surfaces des Lorentziennes (α_A/α_B). De même, il est difficile de tirer des conclusions précises

de l'étude du paramètre Γ celui-ci étant à la fois représentatif de la multiplicité et de la dégénérescence des OM sondés. Dans le tableau 22 les paramètres utilisés pour l'ajustement des spectres expérimentaux sont recensés :

	Lorentzienne B : picB (e _g *)			Lorentziennes A1 et A2 picA (t _{2g} *)				Rapport α_A/α_B
	x ₀ (eV)	Γ_B (eV)	α_B	x ₀ (eV)	Γ_A (eV)		α_A	
				Barycentre LorA1, LorA2	LorA1	LorA2	LorA1 + LorA2	
K ₄ [Fe(CN) ₆]	710.0	0.60	0.91	712.0	0.57	1.92	1.82	2.00
Ce(III)/Fe(II)	710.2	0.79	1.07	712.0	1.17	2.10	2.61	2.40
Nd(III)/Fe(II)	710.2	0.78	1.08	712.0	1.10	2.10	2.51	2.36
U(IV)/Fe(II)	710.4	1.43	1.88	712.2	1.91	2.60	2.30	1.22
Np(IV)/Fe(II)	710.3	1.53	1.98	712.3	1.61	2.60	2.57	1.30
Pu(IV)/Fe(II)	710.3	1.33	1.76	712.3	1.59	2.60	2.55	1.47
Hf(IV)/Fe(II)	710.6	1.32	1.80	712.3	1.64	1.64	1.91	1.06

Tableau 22 : Paramètres utilisés pour le traitement des seuils L2 du fer des ferrocyanures d'actinides, de lanthanide et d'hafnium

Premièrement, la position des seuils d'absorption est étudiée à l'aide des paramètres x_0 . Ces données numériques confirment les résultats des paragraphes précédents avec un maximum d'absorption à 710eV pour le ferrocyanure de potassium, 710.2eV pour les composés de lanthanide, 710.3 eV et 710.4 eV pour les composés d'actinides et 710.6 eV pour le composé d'hafnium. Nous pouvons considérer ensuite la position du pic A à l'aide de la somme pondérée par le coefficient α des coefficients x_0 (barycentre des Lorentziennes A1 et A2). On constate ainsi que le pic A n'est pas déplacé pour les composés Ln(III)/Fe(II) (barycentre des Lorentziennes à 712 eV comme pour le ferrocyanure de potassium). En revanche, on constate un décalage en énergie par rapport au ferrocyanure de potassium de +0.3eV pour l'hafnium le neptunium et le plutonium (+0.2eV pour l'uranium).

Les paramètres Γ_A et Γ_B ont tendance à augmenter pour l'ensemble des complexes bimétalliques par rapport au ferrocyanure de potassium. Cette plus grande distribution des états sondés peut être reliée à une rupture dans la symétrie du champ de ligand octaédrique du fer. Par ailleurs, nous constatons que la largeur des Lorentziennes augmente de façon accrue pour les composés d'actinides et d'hafnium par rapport aux composés de lanthanides.

Enfin, on constate à l'aide de du rapport α_A/α_B , que le caractère d dans les orbitales moléculaires e_g^* et t_{2g}^* pour les ferrocyanures de lanthanides évolue peut par rapport au ferrocyanure de potassium ($\alpha_A/\alpha_B = 2.4$ pour les adduits lanthanide, $\alpha_A/\alpha_B = 2.0$ dans le cas du ferrocyanure de potassium). Dans le cas des composés actinides et d'hafnium, on observe visuellement que le pic A décroît par rapport pic B. Cette tendance est confirmée avec une diminution significative du rapport $\alpha_{t_{2g}}/\alpha_{e_g}$ pour les composés An(IV)/Fe(II) et Hf(IV)/Fe(II). Par ailleurs, on remarque également que ce paramètre évolue dans la série des actinides, le pic A ayant tendance à croître par rapport au pic B de l'uranium au plutonium.

L'évolution du paramètre $\alpha_{t_{2g}}/\alpha_{e_g}$ nous indique donc que les effets de rétrodonation π entre le ligand cyano et le fer sont plus faible lorsque l'on ajoute un cation actinide ou hafnium au bout du ligand cyano ce qui n'est pas le cas avec les lanthanides.

b) Seuils K du carbone et de l'azote dans les complexes du ferrocyanure

Ainsi que nous l'avons expliqué dans les cas de $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\}^{4-}$, ces seuils sont complémentaires des seuil $L_{2,3}$ du fer car ils sondent directement les OM antiliantes du ligand cyano. La liaison entre le carbone et l'azote étant très covalente, les orbitales sondées sont les mêmes au seuil du carbone et de l'azote et il s'agit ici des orbitales de valence du ligand cyano. Ces orbitales de valence étant impliquées dans la formation de la liaison avec le fer (notamment les orbitales t_{2g}^*), nous traiterons ces données en les associant aux résultats précédents obtenus pour les seuils du fer.

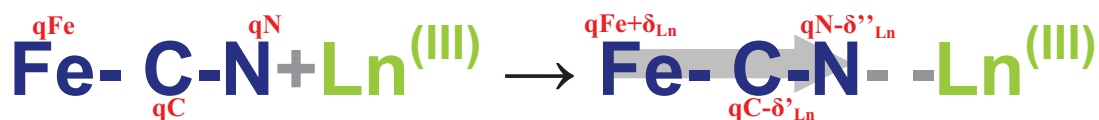
i: Complexes Ln(III)/Fe(II)

Sur les Figures 68 et 69, les seuils K du carbone et de l'azote pour les complexes de ferrocyanure de lanthanides sont présentés. A nouveau, les modifications des spectres d'absorption vis-à-vis du ferrocyanure de potassium sont faibles ce qui était déjà le cas pour les seuils L_3 du fer. Il existe cependant quelques différences que nous pouvons tenter d'interpréter ici :

- Un décalage de -0.3eV pour les seuils du carbone et -0.2eV pour les seuils de l'azote est observé entre $K_4\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\}$ et les deux composés Ce(III)/Fe(II) et Nd(III)/Fe(II). La charge partielle négative portée par le carbone et l'azote augmente donc du fait de l'interaction ligand-lanthanide.

- La forme des seuils n'est pas significativement modifiée par rapport au ferrocyanure de potassium. On a vu dans le cas du ferrocyanure, que le pic principal d'absorption était à la fois représentatif de transitions vers les orbitales π^* du ligand et également des transitions vers l'orbitales moléculaire t_{2g}^* . Dans le cas des ferrocyanures de lanthanides le même pic d'absorption est observé. Ce pic correspond donc vraisemblablement aux mêmes transitions vers les orbitales π^* non liantes du cyano et les orbitales moléculaires du complexe t_{2g}^* .
- L'apparition d'un épaulement F (plus ou moins large) après le pic principal D. Cet épaulement est plus marqué aux seuils de l'azote qu'aux seuils du carbone. Il se déplace vers les basses énergies lorsque l'on passe du cérium au néodyme. Les orbitales moléculaires t_{2g} ayant à la fois un caractère p et d, ce phénomène est probablement lié à l'élargissement du pic A observé aux seuils L_3 du fer. Nous discuterons plus largement de l'apparition de ces épaulements sur les spectres d'absorption dans la partie consacrée à l'analyse théorique et à la simulation des seuils.

Le schéma proposé précédemment peut donc être complété en ajoutant les effets de la complexation du ferrocyanure par des lanthanides sur les charges atomiques du carbone et de l'azote (respectivement δ'_{Ln} et δ''_{Ln}).



On note en dernier lieu que les décalages observés à la fois pour le ferrocyanure de cérium et le ferrocyanure de néodyme sont plus importants au seuil du carbone ($\delta'_{Ln} = -0.30$ eV) qu'au seuil de l'azote ($\delta''_{Ln} = -0.20$ eV).

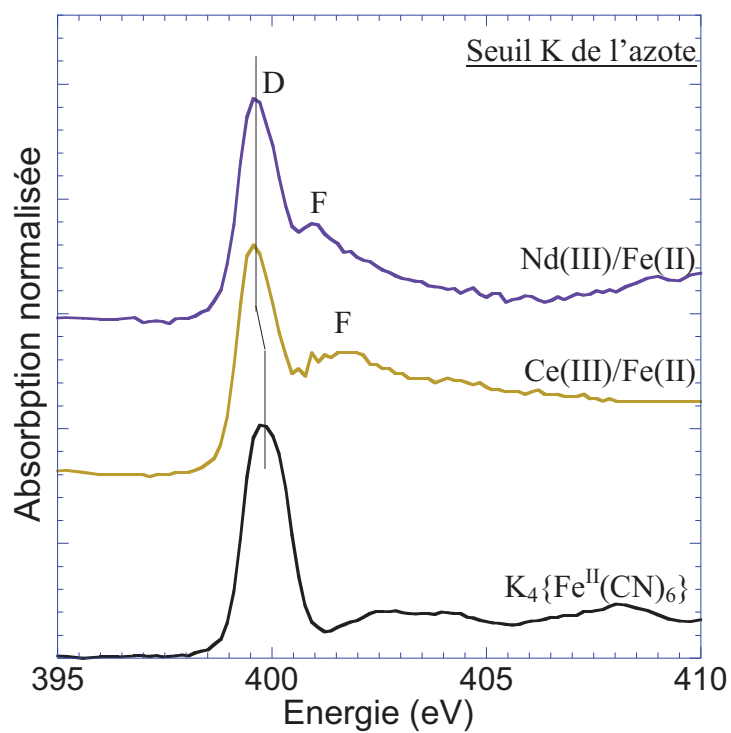
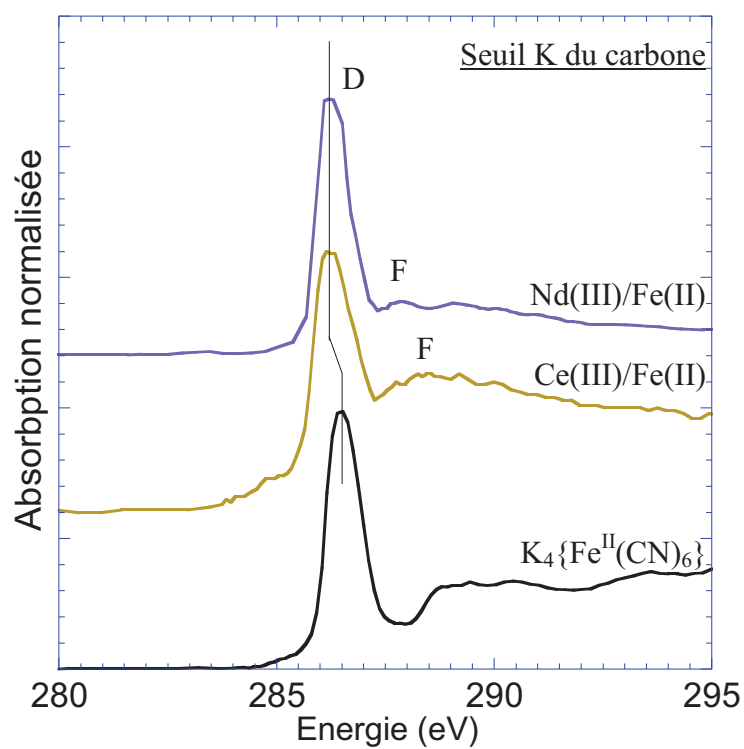
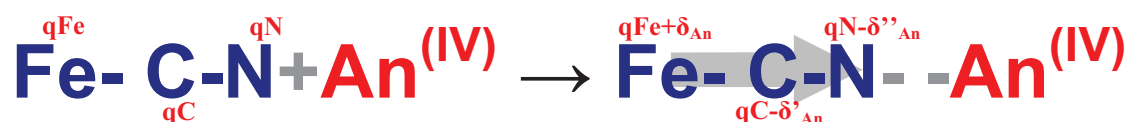


Figure 68 et 69 : Seuils K du carbone et de l'azote des ferrocyanures de potassium (noir), de cérium (marron) et néodyme (violet).

ii : Complexes An(IV)/Fe(II)

Nous avons vu que les seuils d'absorption $L_{2,3}$ du fer dans les complexes d'actinides étaient fortement modifiés par rapport au ferrocyanure de potassium. Il en est de même pour les seuils K du carbone et de l'azote (Figure 70 et 71). On constate pour ces seuils des décalages vers les basses énergies par rapport au ferrocyanure de potassium, comme observé pour les composés de lanthanide. Comme pour les lanthanides, la charge +IV des actinides a donc tendance à déplacer la densité électronique du fer vers le ligand cyano. Cependant, l'ordre de ces décalages pour les composés d'actinides est l'inverse de celui des lanthanides : -0.2eV au seuil du carbone et -0.3eV au seuil de l'azote (rappelons, -0.3eV au seuil du carbone et -0.2 eV au seuil de l'azote pour les lanthanides). Nous pouvons ainsi compléter comme pour les lanthanides, le schéma utilisé pour les seuils du fer :



Concernant la morphologie des spectres d'absorption, on constate une nouvelle fois que les tendances observées au seuil du carbone sont reproduites au seuil de l'azote. Les seuils enregistrés sont élargis (pour le l'uranium, le neptunium et le plutonium) ou dédoublés (pour le thorium présence d'un pic F). Plus précisément ces modifications impliquent l'apparition d'épaulements et pré-seuil pour l'uranium, le neptunium et le plutonium. On peut tenter d'associer en première approximation ces modifications à des levées de dégénérescence des orbitales π^* du cyano et, par exemple, proposer une interaction entre les orbitales π^* du ligand cyano avec les orbitales de valence de l'actinide (5f ou 6d), ce qui induirait la levée de dégénérescence des orbitales π^* sondées et donc l'élargissement des seuils.

Ce constat semble d'autant plus plausible que des phénomènes comparables ont été mis en évidence à l'aide des seuils L_3 du fer (diminution du rapport α_A/α_B et augmentation du paramètre Γ_A lié à la diminution du caractère 3d du fer dans les OM t_{2g}^*).

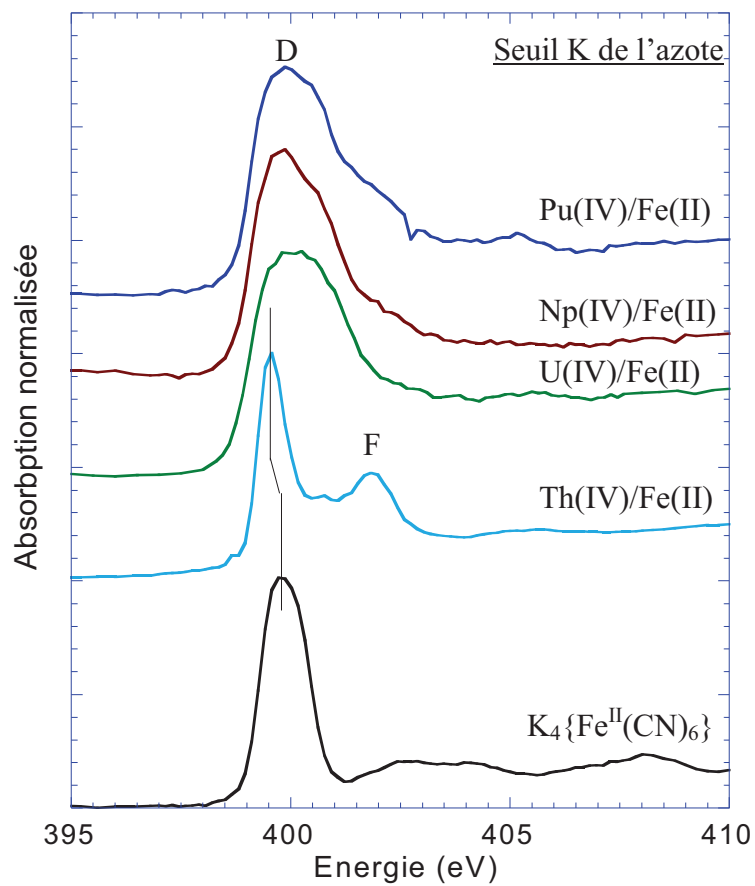
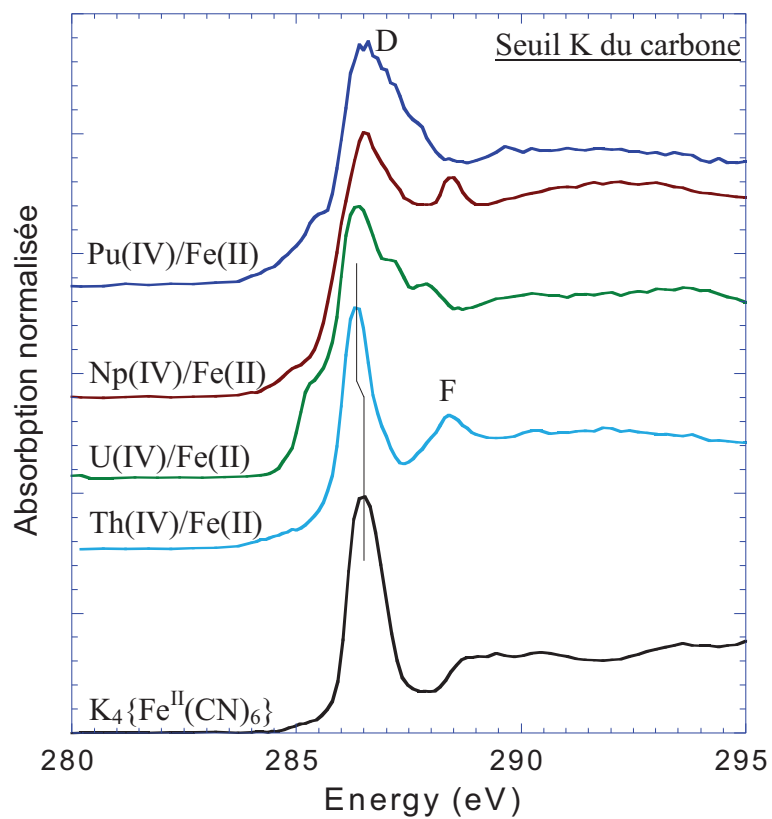
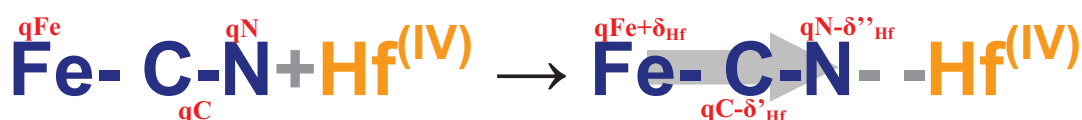


Figure 70 et 71 : Seuils K du carbone et de l'azote des ferrocyanures de potassium (noir), de thorium (bleu ciel), d'uranium (vert), de neptunium (rouge) et de plutonium (bleu).

iii : Complexe Hf(IV)/Fe(II)

A nouveau l'analogie entre les seuils des composés d'actinides et ceux du ferrocyanure d'hafnium est observée. Alors que la forme du seuil L_3 du fer est proche de celle du seuil observé pour le ferrocyanure d'uranium, les seuils K du carbone et de l'azote possèdent des similitudes avec les seuils obtenus pour le ferrocyanure de thorium. On note en effet sur les Figures 72 et 73 l'apparition d'un deuxième pic (F) à haute énergie qui correspondrait à une levée de dégénérescence des orbitales π^* du ligand cyano. Cette analogie entre les spectres observés pour les composés de ferrocyanure d'actinide et d'hafnium suggère que la liaison actinide(IV)-ferrocyanure semble plus similaire à la liaison hafnium-ferrocyanure qu'à la liaison lanthanide-ferrocyanure.

Concernant la position des seuils, on retrouve les mêmes décalages vers les basses énergies que pour les actinides, avec respectivement au seuil du carbone -0.2eV et au seuil de l'azote -0.3eV. On peut une nouvelle fois associer ces décalages à une augmentation de la densité électronique (ou charge partielle négative) du carbone et de l'azote.



iv : Résumé

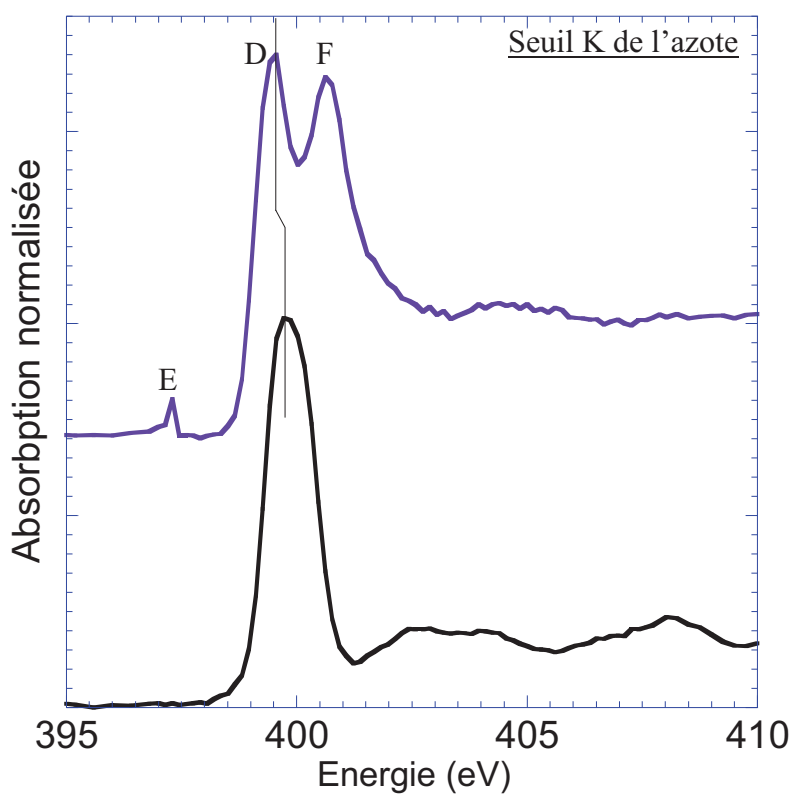
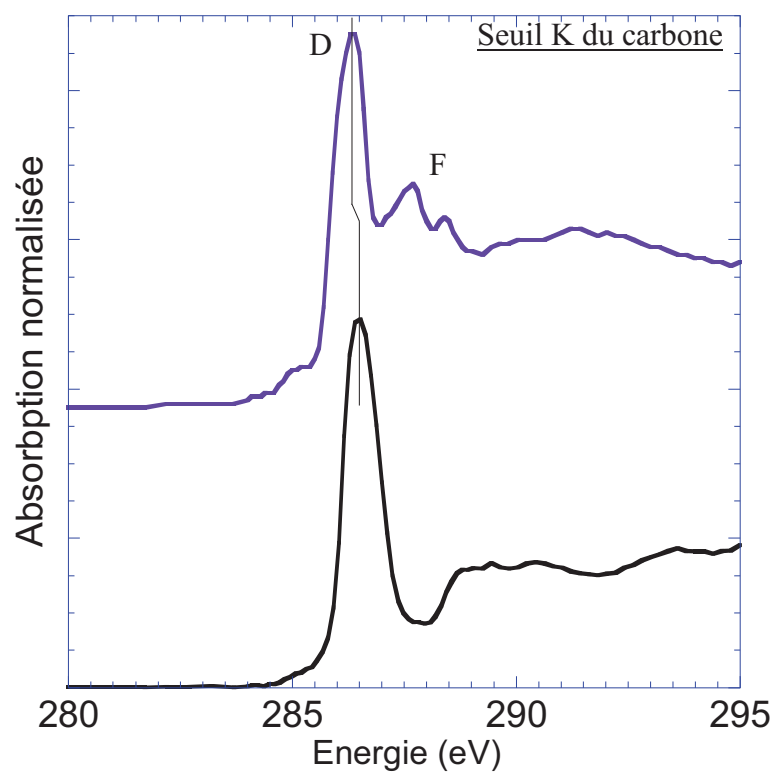
Il est ainsi possible de dresser un bilan des décalages observés pour les seuils du fer, du carbone et de l'azote :

$$\text{Au seuil } L_3 \text{ du fer : } \delta_{Ln} < \delta_{An} < \delta_{Hf}$$

$$\text{Au seuil K du carbone : } \delta'_{Ln} > \delta_{An} = \delta_{Hf}$$

$$\text{Au seuil K de l'azote : } \delta''_{Ln} < \delta''_{An} = \delta''_{Hf}$$

Conformément à notre hypothèse, les décalages observés au seuil du fer sont inversés aux seuils du carbone et de l'azote ce qui accrédite la thèse d'un effet de transfert de charge du fer vers le ligand cyano avec l'ajout d'un second cation. Cependant, ce transfert de charge intervient différemment pour les composés de lanthanide versus actinide. En effet, il semble que la densité électronique du fer cyano soit préférentiellement déplacée vers le carbone pour les lanthanides ($\delta'_{Ln} > \delta'_{An} = \delta'_{Hf}$) alors que les composés d'hafnium et d'actinides présentent des décalages plus importants pour le seuil de l'azote ($\delta''_{Ln} < \delta''_{An} = \delta''_{Hf}$). Bien que cette analyse de charge purement phénoménologique soit effectuée à la limite de résolution des spectres d'absorption (0.1 eV), les différences entre les composés ne peuvent s'expliquer que par des effets complémentaires liés au transfert de charge dans la liaison Ln,An,Hf-NC.



Figures 72 et 73 : Seuils K du carbone et de l'azote des ferrocyanures de potassium (noir) et d'hafnium (violet).

c) Seuil $M_{4,5}$ du thorium et du neptunium dans les complexes ferrocyanures

Les seuils d'absorption $M_{4,5}$ comme les seuils $N_{4,5}$ offrent la possibilité d'accéder directement à des informations relatives aux orbitales $5f$ puisqu'ils correspondent respectivement aux transitions $3d_{3/2}^n + 5f^a \rightarrow 3d_{3/2}^{n-1} + 5f^{a+1}$ et $3d_{5/2}^n + 5f^a \rightarrow 3d_{3/2}^{n-1} + 5f^{a+1}$. Sur la Figure 74, nous présentons ces seuils enregistrés pour les complexes de ferrocyanure de thorium (Th(IV)/Fe(II)) et ferrocyanure de neptunium (Np(IV)/Fe(II)).

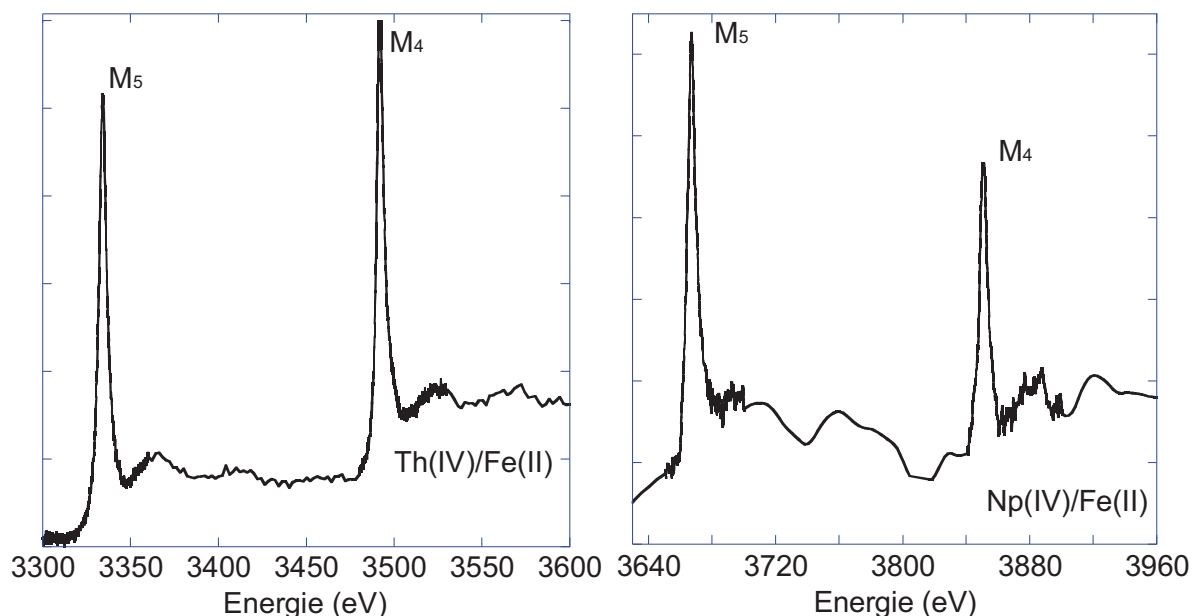


Figure 74 : Seuil $M_{4,5}$ du thorium et du neptunium pour les complexes ferrocyanures.

Pour les deux composés, on obtient deux pics distincts. Le premier à basse énergie correspond au seuil M_5 et le second à plus haute énergie correspond au seuil M_4 . On observe également des oscillations après seuil (de 20 eV à 150 eV après seuil) qui correspondent à la rétrodiffusion du photoélectron par l'environnement proche de l'atome absorbeur (assimilable à l'EXAFS). On remarque que les intensités relatives des deux seuils d'absorption M_4 et M_5 pour les composés du thorium et du neptunium sont inversées. Le rapport d'intensité entre les deux seuils M_5/M_4 vaut 5/6 pour le thorium et 8/6 pour le neptunium. Cette différence est vraisemblablement imputable au nombre de micro états accessibles pour les états finals dans les configurations $5f^n$. (3 électrons de plus pour Np).

Nous avons également enregistré à titre comparatif les seuils $M_{4,5}$ du nitrate de thorium ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Sur la Figure 75 on compare les seuils d'absorption M_5 du ferrocyanure de thorium et du nitrate de thorium.

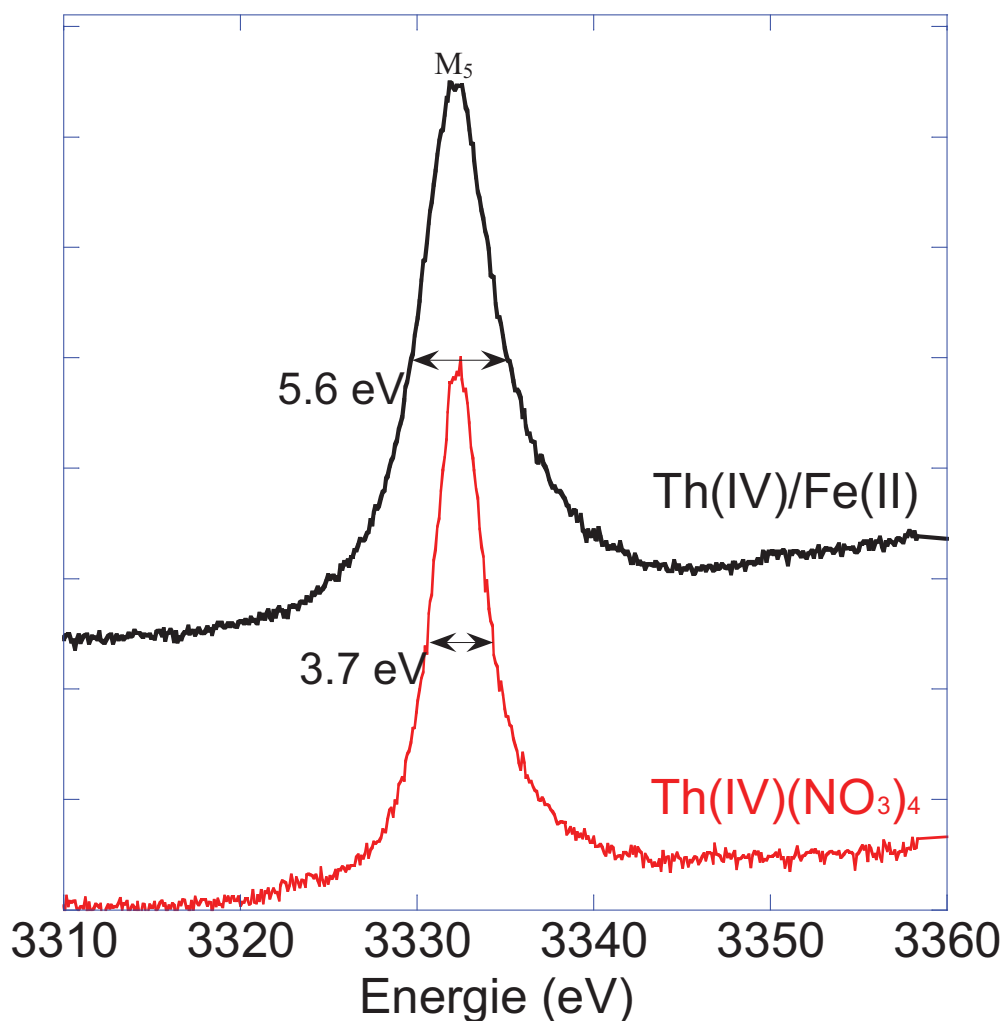


Figure 75 : Seuils d'absorption M₅ pour le ferrocyanure de thorium et le nitrate de thorium.

En comparant les largeurs à mi-hauteur pour les deux composés, on constate un élargissement du seuil d'absorption (3.7 eV pour le nitrate et 5.6 eV pour le ferrocyanure). De façon très phénoménologique, et en première approximation, on peut tenter d'attribuer cet élargissement pour le composé de ferrocyanure, à un éclatement accru des orbitales 5f du thorium. Cet effet pourrait alors être associé à une levée de dégénérescence plus importante des orbitales 5f lors de liaison avec les ligands cyano par rapport aux ligands nitrates.

3- Simulation de la structure électronique des complexes ferrocyanures et des seuils d'absorption

a) Calcul DFT de l'état électronique fondamental.

Pour représenter ces systèmes complexes, nous avons défini deux types de clusters modèles décrits ci-dessous :

i- Afin de mieux appréhender l'effet de l'interaction du ligand cyano avec les actinides, un cluster considérant l'environnement local de l'actinide dans nos composés a été considéré. De formule $\text{An}(\text{NC})_6(\text{OH}_2)_3$, ce cluster a été utilisé pour des calculs de DFT avec deux types de géométries :

- Une géométrie fixe définie à partir des distances et angles déterminés par EXAFS et/ou diffraction des rayons X au chapitre 2.
- Une géométrie optimisée par le calcul qui est comparée aux structures obtenues par EXAFS. Ces calculs permettent également de déterminer les évolutions des fréquences de vibrations infrarouges du ligand cyano.

ii- Afin d'appliquer une méthode analogue à celle adoptée pour les ferrocyanures de potassium pour la simulation des seuils d'absorption, nous avons utilisé un second type de cluster : de type $\text{Fe}-(\mu\text{CN})_6\text{-An}_6\text{-}\delta^-_x$ de symétrie D_{3h} , δ^- représente les charges ponctuelles qui permettent de diminuer les « effets de bord » dus à l'utilisation d'un cluster fini. Ce calcul a permis d'obtenir les charges atomiques utilisées pour la simulation des seuils d'absorption du fer, du carbone et de l'azote. Centrés sur le ferrocyanure, ils permettent également d'estimer les effets des actinides sur la structure moléculaire du ferrocyanure. La géométrie fixée est celle établie par EXAFS au chapitre II, l'utilisation des charges ponctuelles n'étant pas compatible avec l'optimisation de géométrie.

Le tableau 23 présente un récapitulatif des deux types de clusters utilisés, ainsi que les avantages et limites (exemples de fichier d'entrée pour ces clusters en Annexes C-e) :

Type de cluster	$\text{An}(\text{NC})_6(\text{OH}_2)_3$ Centré sur l'actinide	$\text{Fe}(\mu\text{CN})_6\text{-An}_6\text{-}\delta^-_x$ Centré sur le fer
Objectif du calcul	Quantifier la covalence de la liaison An-NC	Définir des charges pour la simulation des seuils C, N et Fe. Effet de l'actinide sur la structure électronique du ferrocyanure
Avantages	Optimisation de géométrie possible (IR) Série homogène Th-Pu et applicable aux Ln	Clusters symétriques Utilisation de charges ponctuelles
Limitations	Effet de bords, Pas d'atome de fer.	Pas de ligand autour de l'actinide Pas d'optimisation de géométrie

Tableau 23 : Résumé des différents types de cluster utilisés pour la simulation des structures électroniques, avantages et limitations pour chacun d'entre eux.

i- Clusters $\text{An}(\text{NC})_6(\text{OH}_2)_3$

La Figure 76 présente la géométrie des clusters $\text{An}(\text{NC})_6(\text{OH}_2)_3$. Nous avons utilisé les distances et angles déterminés par EXAFS au chapitre 2 pour être représentatif de la géométrie dans les complexes ferrocyanures d'actinides. Les atomes d'hydrogène ont été placés à une distance de 0.96Å des atomes d'oxygène, l'angle H-O-H étant fixé à 105°.

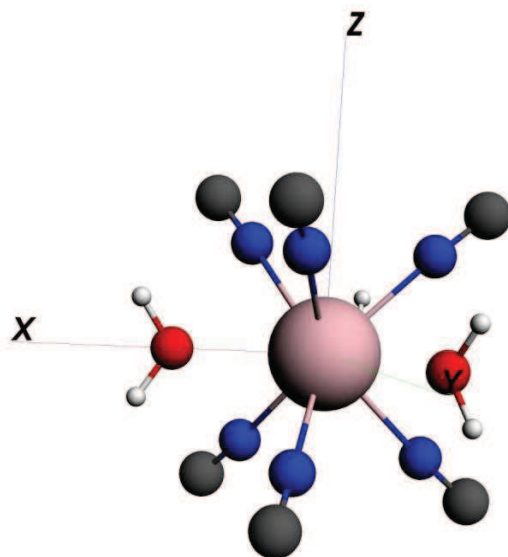


Figure 76 : Cluster $\text{An}(\text{NC})_6(\text{OH}_2)_3^{2-}$. Prisme trigonal tricapé, avec l'actinide en rose, l'azote en bleu, le carbone en noir, l'oxygène en rouge et l'hydrogène en blanc.

La géométrie de ces clusters a également été optimisée par des calculs DFT. Le tableau 24 permet de comparer les distances obtenues par EXAFS et DFT pour ce cluster.

	Th(NC)₆(OH₂)₃²⁻		Np(NC)₆(OH₂)₃²⁻		Pu(NC)₆(OH₂)₃²⁻	
	EXAFS	DFT	EXAFS	DFT	EXAFS	DFT
d An-N (Å)	2.58	2.53	2.47	2.45	2.42	2.47
d An-O (Å)	2.44	2.60	2.30	2.54	2.29	2.51
d C-N (Å)	1.15	1.18	1.17	1.18	1.17	1.18
θ_{An-N-C}	165°	176°	157°	174°	155°	173°

Tableau 24 : Comparaison entre les longueurs de liaison déterminées par EXAFS (Chap.II-3) et la géométrie optimisée pour les clusters An(NC)₆(OH₂)₃²⁻.

Pour chacun des actinides considérés (Th-Np-Pu), les distances avec le ligand H₂O augmentent significativement par rapport aux distances mesurées (expansion du cluster). De ce fait, le prisme trigonal tricapé « concave » défini par EXAFS (c'est à dire avec les molécules d'eau plus proches de l'actinide que le ligand cyano), devient convexe (c'est à dire avec les molécules d'eau plus éloignées que le ligand cyano). A contrario, les distances An-N sont relativement stables. Ces différences entre géométries expérimentales et mesurées peuvent s'expliquer à la fois par la charge du cluster et par l'absence des atomes de fer. En effet, l'absence de l'atome de fer et donc des effets de transfert de charge Fe-CN, conduit à une augmentation de la charge du ligand cyano et donc à une plus grande affinité An-NC par rapport aux molécules d'eau. Le ligand cyano tend à s'aligner avec l'actinide (angle θ proche de 180°). Cependant l'évolution de l'angle θ dans la série (Th-Np-Pu) est la même que celle constatée expérimentalement.

Considérons maintenant la structure électronique des complexes en partant du cas le plus simple, c'est-à-dire le cluster Th(CN)₆(OH₂)₃²⁻ dans la géométrie optimisée par DFT. Le cluster est à couche électronique fermée (Figure 77). Précisons que les énergies des OM et OA sur la Figure 77 sont reportées par rapport aux énergies des orbitales de cœur du cluster.

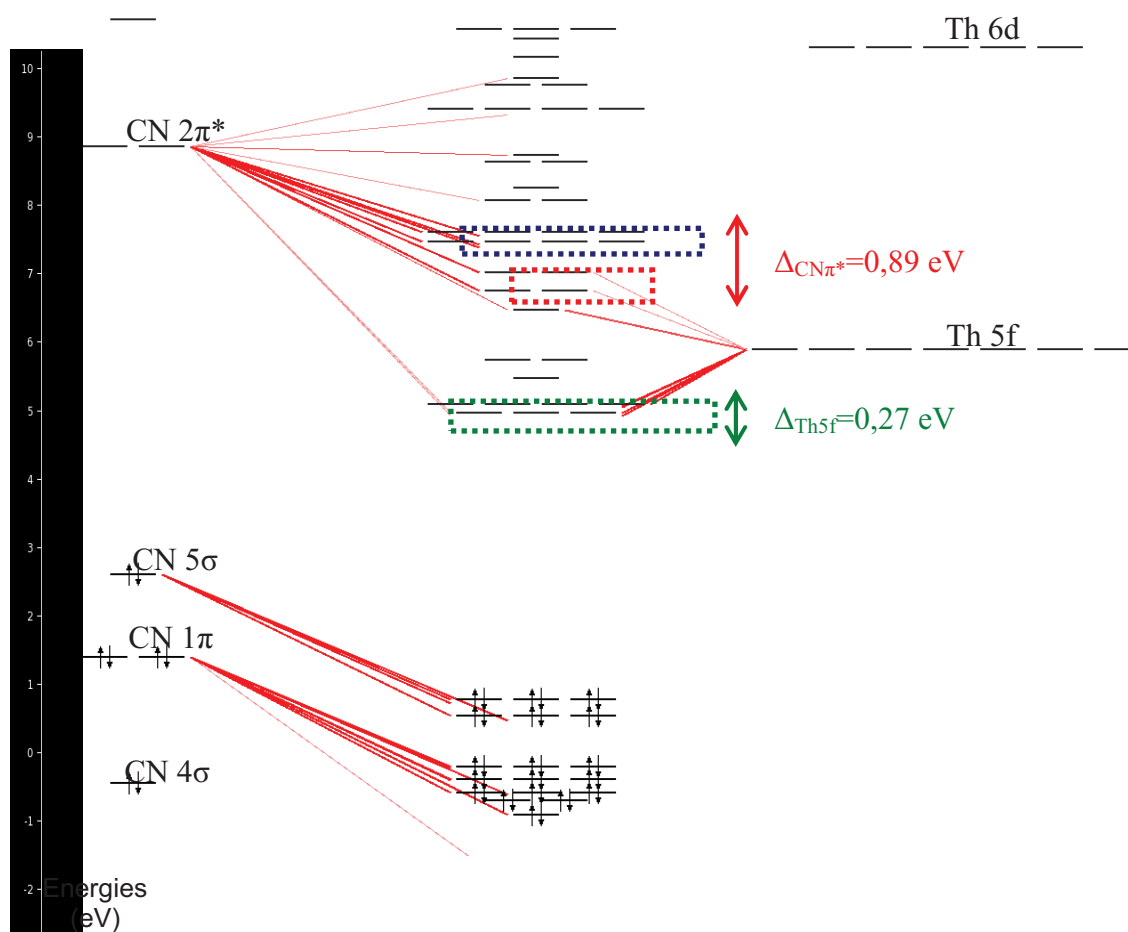


Figure 77 : Diagramme d'interaction moléculaire pour le cluster $\text{Th}(\text{CN})_6(\text{OH}_2)_3^{2-}$ entre le ligand CN^- et le cation Th^{4+} (configuration $5f^0$) obtenu pour la géométrie optimisée. Les molécules d'eau et leurs contributions sont omises pour plus de clarté sur le schéma.

On observe peu d'interactions entre les 12 orbitales moléculaires occupées 1π des ligands cyano et les orbitales atomiques du thorium. En effet seules 2 OM 1π interagissent avec les OA du thorium avec une participation des orbitales $7s$ du thorium de 10%. La participation des OA du thorium à la formation d'OM avec les 5σ du ligand cyano sont également faibles (1 OM avec 6% de caractère $7p$ du thorium, 2 OM avec 7% de caractère $6d, 7p$ et $5f$ du thorium, 2 OM avec 8% de caractère $6d$ et $7p$ et 1 OM avec 8% de caractère $6d$).

On observe donc principalement des interactions entre orbitales vacantes $2\pi^*$ des cyano et les orbitales $5f$ du thorium avec la formation de trois blocs principaux d'orbitales moléculaires :

- Le premier bloc est constitué de 7 orbitales moléculaires majoritairement de caractère $5f$ (en vert sur la Figure 77)
- Les deux autres blocs sont constitués respectivement de 4 et 8 orbitales moléculaires à caractère $2p$ principalement (en rouge et bleu sur la Figure 77).

La formation de ces orbitales moléculaires entraîne à la fois une levée de dégénérescence des orbitales 5f du thorium ($\Delta_{Th5f}=0.27$ eV) et des orbitales π^* ($\Delta_{CN\pi^*}=0.89$ eV) entre les deux blocs rouge et bleu. Les Figures 78, 79 80 présentent la composition des orbitales moléculaires de chaque bloc d'orbitales.

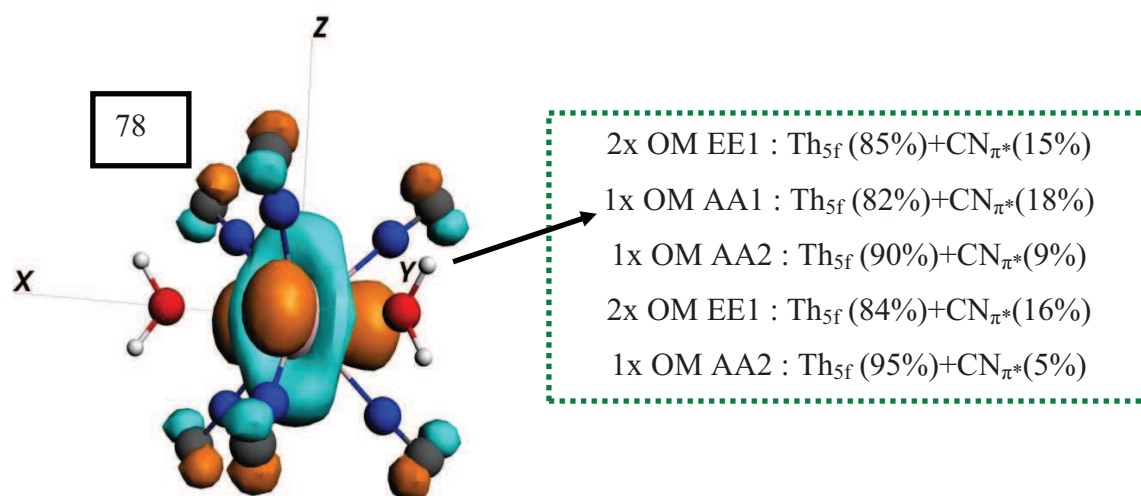


Figure 78 : Composition des orbitales moléculaires correspondant au groupe vert d'OM défini sur la Figure 77. Représentation schématique de l'orbitale de symétrie AA1.

Les orbitales du groupe vert sont stabilisées en énergie par rapport aux orbitales 5f de l'ion Th^{4+} du fait de l'interaction avec les orbitales π^* du ligand cyano. De plus on observe que cette interaction n'est pas équivalente pour chacune des orbitales 5f ce qui provoque l'éclatement énergétique : elles éclatent du fait du champ de ligand en 5 symétries distinctes. Deux OM doublement dégénérées de symétrie EE1 et une OM de symétrie AA1 sont les plus stabilisées et présentent un fort mélange avec les OM π^* du ligand cyano (15% et 18%). Deux OM EE1 contenant une contribution importante des OM π^* du ligand cyano (16%) et doublement dégénérées sont observées à plus haute énergie. Les deux autres OM à caractère 5f majoritaire à plus haute énergie, de symétrie AA2 contiennent moins de participation des orbitales π^* du ligand cyano (5% et 9%).

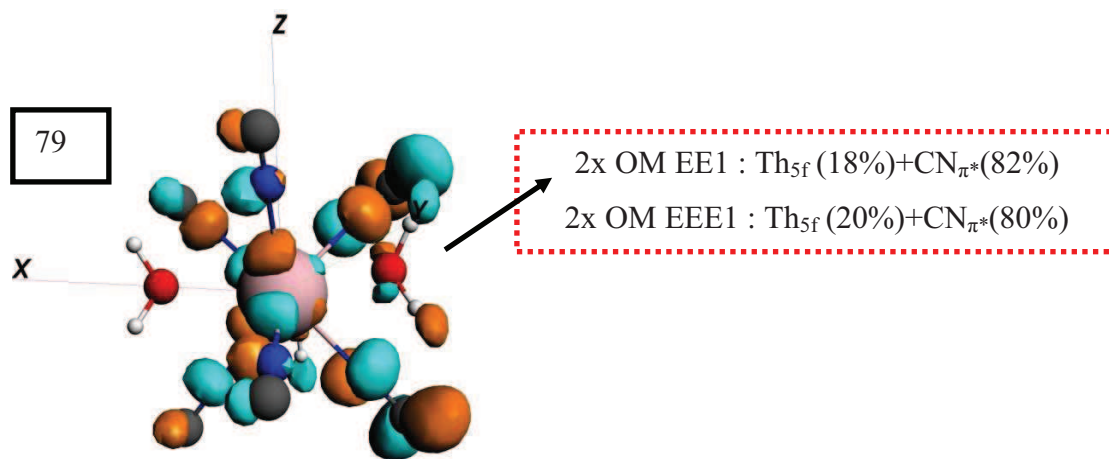


Figure 79 : Composition des orbitales moléculaires correspondant au groupe rouge d'OM défini sur la Figure 77. Représentation schématique de l'orbitale de symétrie EE1.

Le deuxième groupe (Figure 79) contient des paires d'OM doublement dégénérées pour lesquelles le recouvrement entre les orbitales π^* du ligand cyano et les orbitales 5f du thorium est plus important que pour le troisième groupe (Figure 80). Ces recouvrements plus importants sont associés à une plus forte stabilisation des OM du groupe « rouge » par rapport au groupe d'OM « bleu » et donc par conséquent à une levée de dégénérescence des OM π^* du ligand cyano.

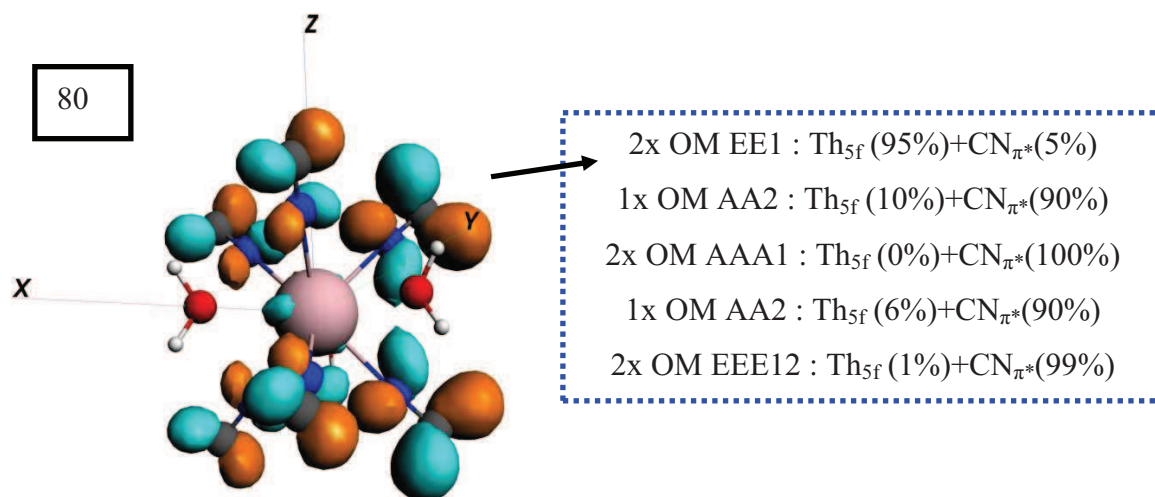


Figure 80 : Composition des orbitales moléculaires correspondant au groupe bleu d'OM défini sur la Figure 77. Représentation schématique de l'orbitale de symétrie EE1.

Les quatre orbitales moléculaires entre les blocs vert et rouge sur la Figure 77 impliquent les molécules d'eau et le thorium, elles ne sont pas décrites ici (car nous n'avons pas enregistré expérimentalement de seuils d'absorption relatifs à cette liaison). Les orbitales au dessus du bloc bleu sont également liées à la présence des trois molécules d'eau dans la sphère de

coordination du thorium et/ou à des interactions faibles entre les orbitales moléculaires π^* du ligand cyano et les orbitales atomiques 6d du thorium.

Les diagrammes d'interaction orbitales obtenus pour les clusters $\text{Np}(\text{CN})_6(\text{OH}_2)_3^{2-}$ et $\text{Pu}(\text{CN})_6(\text{OH}_2)_3^{2-}$ en dissociant les OM de spin α et β , ces complexes étant à couche électronique ouverte (calcul unrestricted), sont présentés sur la Figure 81 et comparés à celui de $\text{Th}(\text{CN})_6(\text{OH}_2)_3^{2-}$.

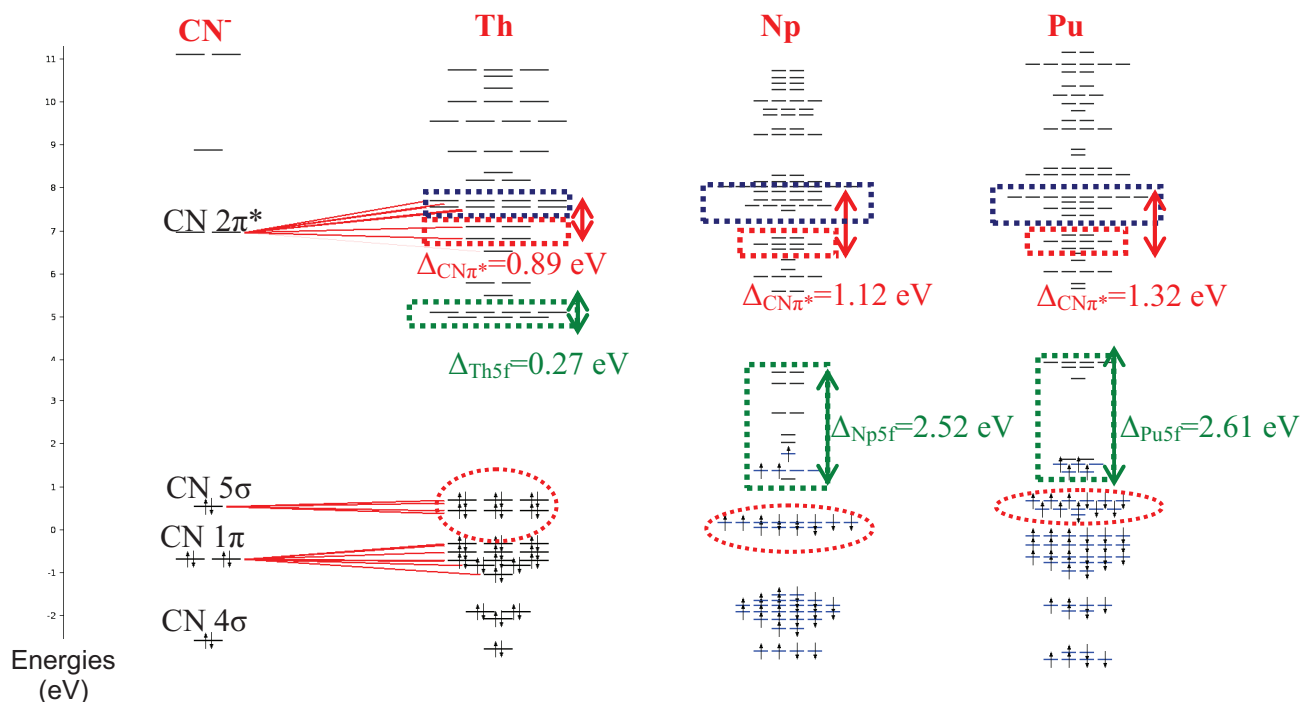


Figure 81 : Diagramme d'orbitales moléculaires pour les clusters $\text{Th}(\text{CN})_6(\text{OH}_2)_3^{2-}$, $\text{Np}(\text{CN})_6(\text{OH}_2)_3^{2-}$, et $\text{Pu}(\text{CN})_6(\text{OH}_2)_3^{2-}$ avec le ligand CN^- (pour Np et Pu ont représenté à la fois les orbitales de spin α et β).

Comme pour le thorium, l'effet de donation σ (cercle rouge) implique les orbitales 5f, 6d, 7s et 7p des actinides et les OM 5 σ du ligand cyano. Cette interaction se traduit par le mélange des orbitales 5 σ et des OA des actinides comme on peut le voir dans le tableau 25. Concernant les OM vacantes, on retrouve pour le plutonium et le neptunium les trois groupes d'orbitales moléculaires définis avec le thorium, incluant des OM à caractère 5f majoritaire (vert), des OM à caractère 2p majoritaire (rouge et bleu). Le calcul indique que la levée de dégénérescence des orbitales 5f du plutonium et du neptunium augmente de façon conséquente par rapport au thorium ($\Delta_{\text{Th}5f}=0.27$ eV, $\Delta_{\text{Np}5f}=2.52$ eV et $\Delta_{\text{Pu}5f}=2.61$ eV). On note

également que les effets de rétrodonation π se traduisent par la levée de dégénérescence entre les OM π^* du ligand cyano qui augmente également par rapport au cas du thorium mais dans une moindre mesure.

De façon quantitative, l'écart observé entre les deux blocs d'orbitales π^* augmente pour le plutonium ($\Delta_{\text{CN}\pi^*}=1.32$ eV) et le neptunium ($\Delta_{\text{CN}\pi^*}=1.12$ eV) par rapport au thorium ($\Delta_{\text{CN}\pi^*}=0.89$ eV), ce qui peut indiquer que l'interaction $\pi^*/5f,6d$ s'accroît dans la série des actinides du thorium au plutonium. En observant la composition des orbitales moléculaires (Tableau 25), on remarque que ces éclatements accrus ne sont pas liées à l'augmentation de l'interaction entre les orbitales 5f de l'actinide et $2\pi^*$ du ligand cyano mais à l'apparition d'une contribution des orbitales 6d (et 7p) dans la formation des OM du groupe rouge.

	Th	Np (spina)	Pu (spina)
6OM 5 σ (cercle rouge)	6%(Th7p)+94%CN σ (x1) 7%(Th7p,6d,5f)+93% CN σ (x2) 8%(Th7p,6d)+92% CN σ (x2) 8%(Th7p)+92% CN σ (x1)	10%(Np7p)+90%CN σ (x1) 10%(Np7p,6d,5f)+90% CN σ (x2) 7%(Np6d)+93% CN σ (x2) 11%(Np7s)+89% CN σ (x1)	6%(Pu7p)+94%CN σ (x1) 6%(Pu7p,6d,5f)+94% CN σ (x2) 7%(Pu6d)+93% CN σ (x2) 12%(Pu7s)+88% CN σ (x1)
7OM 5f (vert) Occupées		95%(Np5f)+5% CN π^* (x1) 92%(Np5f)+8% CN π^* (x2)	91%(Pu5f)+10% CN π^* (x1) 84%(Pu5f)+16% CN π^* (x2) 98%(Pu5f)+2% CN π^* (x1)
7OM 5f (vert) Vacantes	85%(Th5f)+15% CN π^* (x2) 82%(Th5f)+18% CN π^* (x1) 91%(Th5f)+9% CN π^* (x1) 84%(Th5f)+16% CN π^* (x2) 95%(Th5f)+5% CN π^* (x1)	88%(Np5f)+12% CN π^* (x2) 96%(Np5f)+4% CN π^* (x1) 100%(Np5f)+0% CN π^* (x1)	90%(Pu5f)+10% CN π^* (x2) 82%(Pu5f)+12% CN π^* (x1)
4OM π^* (rouge)	18%(Th5f)+82% CN π^* (x2) 20%(Th5f)+80% CN π^* (x2)	18%(Np5f,6d)+82% CN π^* (x1) 26%(Np5f,6d)+74% CN π^* (x2) 20%(Np5f,6d)+80% CN π^* (x1)	30%(Pu5f,6d)+70% CN π^* (x1) 26%(Pu5f,6d)+74% CN π^* (x2) 20%(Pu5f)+80% CN π^* (x1)
8OM π^* (bleu)	5%(Th5f)+95% CN π^* (x2) 10%(Th5f)+90% CN π^* (x2) 0%(Th5f)+100% CN π^* (x2) 6%(Th5f)+94% CN π^* (x2) 1%(Th5f)+99% CN π^* (x2)	6%(Np5f)+94% CN π^* (x1) 3%(Np5f)+97% CN π^* (x1) 8%(Np6d)+92% CN π^* (x2) 0%(Np5f)+100% CN π^* (x1) 0%(Np5f)+100% CN π^* (x1) 1%(Np6f)+99% CN π^* (x2)	2%(Pu5f)+98% CN π^* (x1) 7%(Pu5f,6d)+93% CN π^* (x2) 0%(Pu5f)+100% CN π^* (x1) 0%(Np5f)+100% CN π^* (x1) 1%(Np7p)+99% CN π^* (x1) 1%(Np6f)+99% CN π^* (x2)

Tableau 25 : Composition des OM significatives dans les clusters $\text{An}(\text{NC})_6(\text{OH}_2)_3^{2-}$.

On note que le mélange 5f/ π^* dans le groupe d'orbitales vert est similaire pour le plutonium et le neptunium à celui observé avec le thorium. Les OM π^* stabilisées (rouge) sont constituées d'orbitales moléculaires pour lesquelles la contribution du neptunium et du plutonium augmente principalement à cause de la participation des orbitales 6d. Enfin, le dernier groupe d'OM (bleu) évolue peu par rapport au cluster $\text{Th}(\text{CN})_6(\text{OH}_2)_3^{2-}$ avec 8 OM pour lesquelles la participation des orbitales 5f ou 6d n'excède pas 10%.

Toujours en considérant ces trois clusters, les calculs par optimisation de géométrie ont permis de déterminer la valeur des fréquences infrarouge ν_{CN} pour les trois actinides. Les

valeurs obtenues ne tiennent pas compte des effets de l'atome de fer sur ligand cyano mais sont cependant un bon indicateur de l'effet de l'interaction actinide-cyano sur la fréquence de vibration ν_{CN} . Ces résultats sont reportés dans le tableau 26 :

Cluster	Th(NC) ₆ (OH ₂) ₃	Np(NC) ₆ (OH ₂) ₃	Pu(NC) ₆ (OH ₂) ₃
ν_{CN} par DFT (cm ⁻¹)	2064	2056	2055
ν_{CN} expérimental (cm ⁻¹)	2060	2059	2056

Tableau 26 : Fréquences de vibration infrarouge calculées pour les clusters moléculaires An(NC)₆(OH₂)₃ et mesurées pour les complexes ferrocyanure d'actinides.

Les valeurs des vibrations infrarouges obtenues lors des calculs pour l'élongation ν_{CN} suivent la même évolution que celle observée expérimentalement. Cette évolution dans la série des actinides montre que l'énergie de vibration diminue lorsque l'on ajoute des électrons 5f au cation actinide (0 pour le thorium, 3 pour le neptunium et 4 pour le plutonium).

En dernier lieu, pour mieux expliquer les différences constatées expérimentalement au niveau des seuils d'absorption entre ferrocyanures de lanthanides et d'actinides nous comparons sur la Figure 82 la structure électronique obtenue pour les clusters Np(CN)₆(OH₂)₃²⁻ et Nd(CN)₆(OH₂)₃³⁻ avec un nombre d'électrons f identiques.

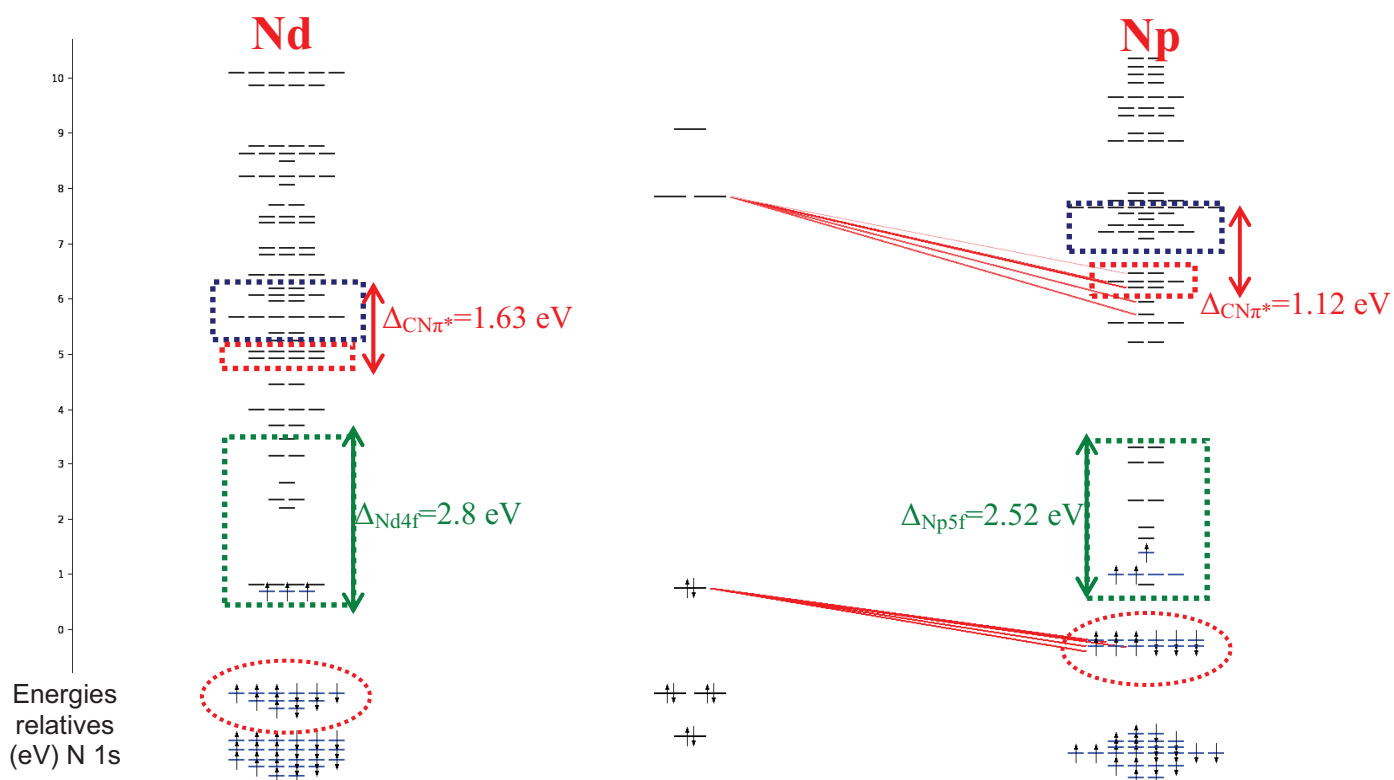


Figure 82 : Diagramme d'orbitales moléculaires pour les cluster Nd(CN)₆(OH₂)₃²⁻, et Np(CN)₆(OH₂)₃²⁻

Ces calculs permettent de comparer l'interaction actinide/lanthanide-cyano. Considérant tout d'abord les effets de donation σ avec les orbitales 5σ du ligand cyano, on observe une participation des OA $5d$ du néodyme allant de 5 à 7% (cercle rouge Figure 82) qui est moins marqué qu'avec les actinides. Aucune OA $4f$ du néodyme n'interagit avec le ligand cyano. Le groupe d'orbitales vert, bien que fortement éclaté ($\Delta_{Nd4f}=2.8$ eV) est composé de 7 OA $4f$ pures (100% $4f$). Enfin, par comparaison avec le neptunium on peut noter que si les orbitales π^* subissent également une levée de dégénérescence ($\Delta_{CN\pi^*}=1.63$ eV), celle-ci est due à des interactions avec des OA vacantes et plus diffuses du néodyme $5d$, $6p$, $6s$ ($12\% < \%Nd_{5d,6s,6p} < 16\%$) et non avec les orbitales de valence $4f$ occupée comme nous l'avons constaté pour le plutonium et le neptunium. Les effets de rétrodonation π sont donc nuls pour le néodyme. La composition des orbitales moléculaires formées est donc révélatrice d'une interaction plus ionique dans le cas du néodyme (moins de donation σ , plus de rétrodonation π).

Conclusion générales de l'analyse des Clusters $An(NC)_6(OH_2)_3^{2-}$

Outre les effets de donation σ et rétrodonation π impliquant les orbitales occupées, nous avons pu observer la levée de dégénérescence des orbitales π^ du ligand cyano par interaction avec les actinides et plus particulièrement avec les orbitales $5f$ et $6d$. Dans le cas des lanthanides il apparaît que cette interaction soit de nature plus ionique avec peu de participation des électrons $4f$ à la liaison chimique. On remarque par ailleurs, que la levée de dégénérescence de ces OM et la participation des OA du cation actinide à leur composition est supérieure à celle obtenue pour le fer (cf. ChapIII-1-a).*

ii- Clusters Fe-(μ CN) $_6$ -An $_6$ - δ^-_x

Comme nous l'avons décrit dans le paragraphe consacré à la simulation des seuils d'absorption avec le programme FDMNES (Chapitre III-1-c), un calcul préalable des charges atomiques dans ces complexes est nécessaire pour paramétrer le calcul. Comme pour la simulation des seuils du ferrocyanure, nous avons voulu utiliser les calculs DFT pour obtenir ces charges atomiques. Afin de déterminer des charges partielles les plus réalistes possibles, nous avons tenté d'augmenter la taille du cluster considéré en limitant les effets de bord liés à l'absence des atomes périphériques. La méthode que nous avons choisie d'appliquer pour obtenir ces charges est la suivante :

- Nous utilisons les distances et angles déterminés par EXAFS.
- Les clusters sont centrés sur la brique moléculaire Fe(CN) $_6$ à laquelle est ajouté le cation actinide pour former six ponts cyano Fe-CN-An (Figure 83).
- Des charges partielles sont placées selon les structures déterminées par EXAFS dans la première sphère de coordination des 6 cations actinides. Elles permettent de simuler la présence d'autres ligands dans la sphère de coordination de l'actinide. Trois charges représentatives des trois molécules d'eau, et cinq charges représentatives des cinq ligands cyano, sont ainsi ajoutées à la structure ($\delta_O = 0.33$ et $\delta_N = 0.43$).

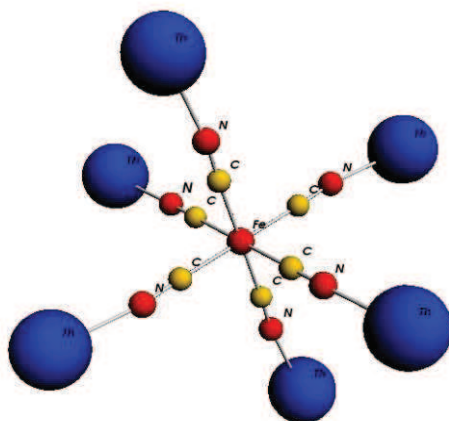


Figure 83 : Cluster Fe-(μ CN) $_6$ -Th $_6$ - δ^-_x utilisé pour le calcul. Pour plus de lisibilité, les charges ponctuelles utilisées dans ce calcul n'apparaissent pas sur la Figure.

Nous n'avons pas pu déterminer la structure électronique de ce type de cluster avec les actinides (IV) possédant une couche ouverte (U, Np, Pu) et ce malgré de nombreuses tentatives (notamment en imposant les occupations électroniques). Le cluster Fe-(μ CN) $_6$ -An $_6$ - δ^-_x n'a donc été utilisé que dans le cas du thorium (structure électronique couche fermé 5f 0).

Le résultat de l'analyse de population électronique selon les méthodes de Mulliken et NBO et les charges utilisées dans le calcul sont présentés dans le tableau 27. Entre parenthèses le résultat des analyses de population de Mulliken et NBO réalisées précédemment (Chap.III-1-a) pour le ferrocyanure de potassium.

	Charges		Electrons s		Electrons p		Electrons d		Electrons f	
	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO	Mulliken	NBO
Fe	-0.63 (-0.37)	-0.31 (-0.48)	6.40 (6.21)	6.43 (6.38)	13.36 (13.21)	12.01 (12.01)	6.84 (6.93)	7.88 (8.10)	0.02	0.00
C	0.21 (-0.06)	0.41 (0.07)	3.36 (3.34)	3.17 (3.18)	2.34 (2.65)	2.41 (2.71)	0.07 (0.07)	0.00 (0.02)	0.00	0.00
N	-0.47 (-0.44)	-0.78 (-0.62)	3.54 (3.69)	3.53 (3.58)	3.90 (3.70)	4.25 (4.01)	0.03 (0.05)	0.01 (0.02)	0.01	0.00
Th	3.70	3.76	11.97	12.00	29.94	30.00	30.17	30.09	14.21	14.15
δ_N	-0.43									
δ_O	-0.33									

Tableau 27 : Charges et populations électroniques calculés par les méthodes de Mulliken et NBO dans les clusters $\text{Fe}-(\mu\text{CN})_6\text{-Th}_6\text{-}\delta_x^-$ avec δ_O et δ_N les charges ponctuelles utilisées lors du calcul. Les charges et populations électroniques obtenues pour le ferrocyanure de potassium (Chap.III-1-a) sont entre parenthèses.

Expérimentalement, nous avons montré que par rapport au ferrocyanure de potassium, la densité électronique autour du fer tend à diminuer pour le composé Th(IV)/Fe(II) et qu'inversement la densité électronique sur le carbone et l'azote tend à augmenter (Chap.III-2-a,b). Les charges atomiques déterminées par la méthode NBO sont en adéquation avec les constats effectués expérimentalement notamment pour le fer et l'azote (Chap.III-2-a,b) : $q_{\text{Fe}} = -0.48 \rightarrow -0.31$, $q_{\text{C}} = 0.07 \rightarrow 0.41$ et $q_{\text{N}} = -0.62 \rightarrow -0.78$. En revanche, l'analyse des charges réalisées selon la méthode de Mulliken n'est pas cohérente avec les données expérimentales : $q_{\text{Fe}} = -0.37 \rightarrow -0.63$, $q_{\text{C}} = -0.06 \rightarrow +0.21$ et $q_{\text{N}} = -0.44 \rightarrow -0.47$. Comme nous l'avons déjà précisé, les résultats de cette analyse de charge dépendent fortement de la base de calcul utilisée, il est donc possible qu'une partie de la population électronique soit mal attribuée. Plus particulièrement, la population électronique à caractère s et p du fer ($\text{Fe } 4s^{0.40}$ et $\text{Fe } 4p^{1.36}$) semble avoir été largement surestimée ce peut expliquer la charge négative du fer. Ce sont cependant les populations électroniques déterminées par la méthode de Mulliken que nous avons utilisées par la suite afin de modéliser les seuils d'absorption. Ce choix est justifié par la cohérence par rapport aux calculs effectués auparavant pour les ferrocyanures de potassium. Précisons également que ce sont, non pas les charges atomiques qui seront

impliqués dans la simulation des seuils, mais les populations électroniques, et que celles-ci (à l'exception des couche 4p et 4s du fer) semblent évoluer de façon cohérente.

Par ailleurs, ce calcul permet de caractériser les effets du thorium sur la structure électronique du ferrocyanure. Ainsi nous pouvons comparer la composition des OM de $K_4Fe(CN)_6$ et de $Fe-(\mu CN)_6-Th_6-\delta_x^-$. Cette comparaison est facilitée car la structure des OM du ferrocyanure dans le cluster $Fe-(\mu CN)_6-Th_6-\delta_x^-$ évolue peu par rapport à celle obtenue pour $K_4Fe(CN)_6$ (Figure 84) :

- On observe la levée de dégénérescence des orbitales 3d du fer (OM e_g , e_g^* , t_{2g} et t_{2g}^*)
 - ✓ *Nota : la dégénérescence des OM t_{2g} et t_{2g}^* n'est pas conservée dans cette géométrie mais la nomenclature des OM utilisées pour $K_4Fe(CN)_6$ a été conservée pour faciliter la compréhension.*
- Le bloc des neuf orbitales π^* (également présent pour $K_4Fe(CN)_6$) est éclaté par interaction avec le thorium (séparation en 2 groupes rouge et bleu sur la Figure 84). Ces deux blocs sont similaires aux blocs d'orbitales π^* mis en évidence pour les clusters $An(CN)_6(OH_2)_3^{2-}$.

En analysant la composition des OM de façon quantitative, on constate que les orbitales moléculaires e_g^* , t_{2g} et t_{2g}^* contiennent une participation des d'orbitales 6d et/ou 5f du thorium. Bien que faible, cette participation réduit la contribution des orbitales 3d du fer à ces orbitales moléculaires (de 13% à 11% pour les OM t_{2g}^* et de 48% à 38% pour les OM e_g^*). La rupture de symétrie entraîne la levée de dégénérescence des orbitales t_{2g}^* en deux (une OM de symétrie a_{1g} et deux OM de symétrie e_{1g}).

Ces résultats sont en accord avec les résultats d'absorption X aux seuils L_3 du fer pour les ferrocyanures d'actinide (ChapIII-2-a) où l'on observait un élargissement du pic A et la diminution de son intensité relative vis-à-vis du pic B. Par ailleurs, les orbitales antiliantes π^* du ligand cyano (blocs rouges et bleu) subissent elles aussi des levées de dégénérescence non négligeables ($\Delta_{CN\pi^*}=1.57$ eV). Ces données sont elles aussi cohérentes avec les données expérimentales (apparition du pic F à haute énergie pour les seuils K du carbone et de l'azote, déformation du pic A pour les seuils L_3 du fer) et avec les calculs sur les cluster $Th(CN)_6(OH_2)_3^{2-}$ (levée de dégénérescence des OM π^*).

Enfin, on note que les orbitales 5f du thorium sont également affectées par la formation de la liaison Th-NC. Cette liaison, et la présence de charges ponctuelles δ_N et δ_O dans l'environnement direct du thorium, entraînent une levée de dégénérescence des orbitales 5f du thorium de 0.82 eV. On constate également que cette valeur est plus importante que celle obtenue pour le cluster $Th(CN)_6(OH_2)_3^{2-}$ (0.27eV).

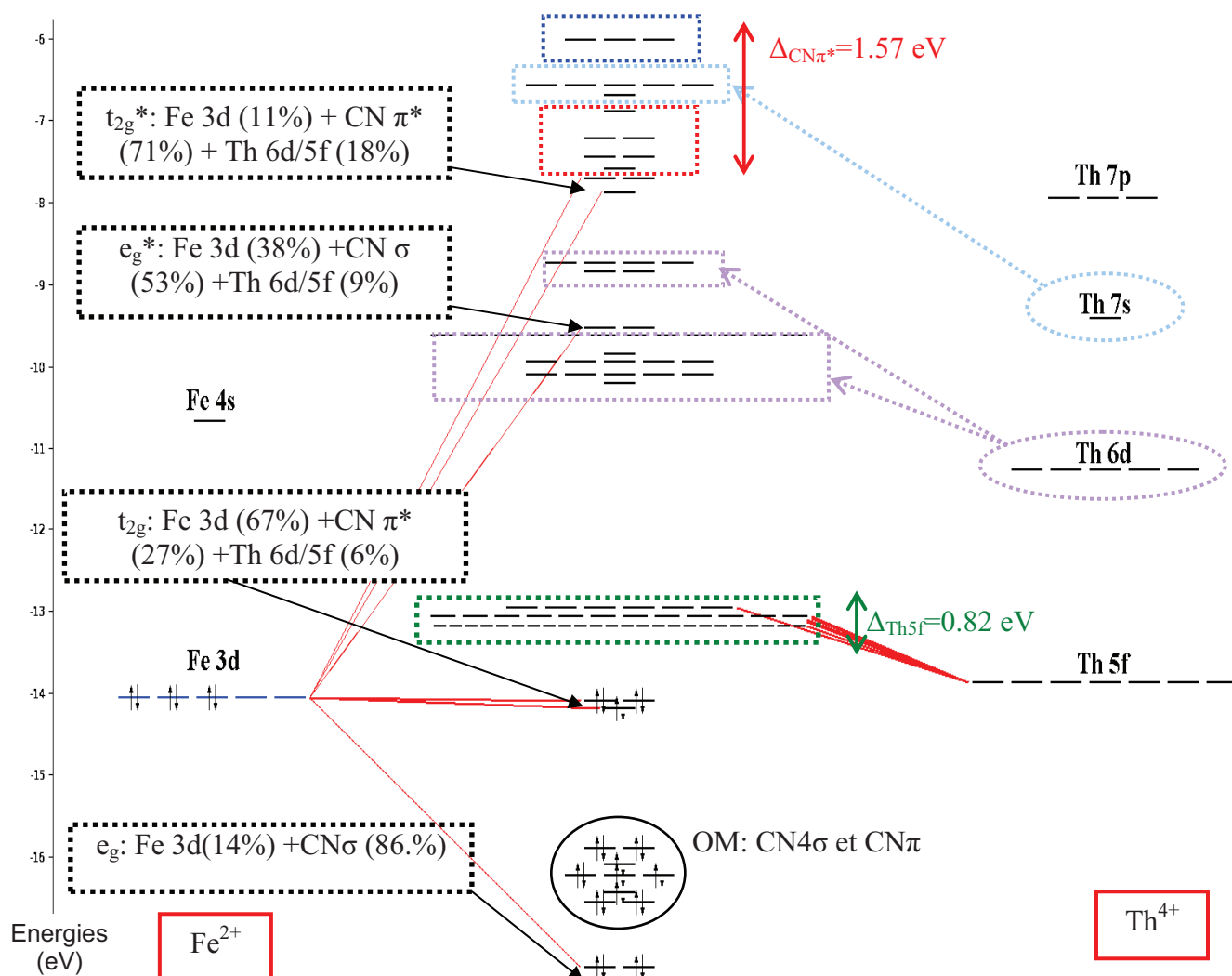


Figure 84 : Diagramme d'interactions orbitale pour le cluster $\text{Fe}-(\mu\text{CN})_6\text{-Th}_6\text{-}\delta_x$ (Figure 83). (les OM du fragment CN^- n'apparaissent pas sur la Figure pour plus de lisibilité).

Composition (en %) des orbitales moléculaires e_g , e_g^* , t_{2g} et t_{2g}^* .

Conclusion de l'analyse du Cluster $\text{Fe}-(\mu\text{CN})_6\text{-Th}_6\text{-}\delta_x$

Outre les défauts intrinsèques liés aux effets de bord du cluster, nous mis en évidence certains effets de la liaison thorium-cyano sur la structure électronique du ligand. Nous avons à nouveau montré que la présence d'un cation actinide tend à perturber la dégénérescence des orbitales π^* du ligand cyano. Nous montrons également que les orbitales moléculaires du fer à caractère 3d (e_g^* et t_{2g}^*) sont modifiées par l'interaction Th-NC avec la diminution du caractère d dans les deux cas. Enfin, les charges et populations électroniques obtenues lors de ce calcul pourront être utilisées pour la simulation des seuils d'absorption X du carbone et de l'azote avec le programme FDMNES.

b) Simulation de seuils d'absorption avec le programme FDMNES

Nous abordons maintenant la simulation des seuils d'absorption pour les composés d'actinides. Nous étudions principalement dans ce paragraphe les seuils K du carbone et de l'azote car nous avons montré, dans le cas du ferrocyanure de potassium que nous étions capable de les simuler à l'aide d'une approche monoélectronique appliquant la méthode de la différence finie. Les calculs de DFT n'ayant convergé que dans le cas du cluster $\text{Fe}-(\mu\text{CN})_6\text{-Th}_6\text{-}\delta^-_x$, nous nous focaliserons dans un premier temps sur les seuils d'absorption du composé Th(IV)/Fe(II) . La structure moléculaire définie par EXAFS au chapitre II est utilisée pour la simulation des seuils d'absorption K du complexe Th(IV)/Fe(II) . Le résultat des calculs DFT sur le Cluster $\text{Fe}-(\mu\text{CN})_6\text{-Th}_6\text{-}\delta^-_x$ permet ensuite de définir les populations électroniques pour les atomes de fer, de carbone, d'azote et de thorium. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau ont été placés par rapport aux atomes d'oxygène selon les positions déterminées par les calculs DFT sur le cluster $\text{Th(CN)}_6(\text{OH}_2)_3^{2-}$. Les charges atomiques dans les molécules d'eau sont fixées à +0.3 pour l'atome d'hydrogène et -0.6 pour l'atome d'oxygène. Les fichiers d'entrée pour ce calcul sont donnés en Annexe C-f. De même, différents essais de simulations incluant des configurations électroniques variables (atomes neutres, analyse NBO) sont également présentés en Annexe C-g.

La simulation effectuée au seuil K de l'azote, avec l'ensemble des paramètres décrits précédemment (charge DFT-Mulliken, méthode de la différence finie, structure EXAFS), est tout d'abord présentée sur la Figure 85. Le spectre d'absorption simulé est comparé au spectre expérimental après avoir été normalisé et décalé en énergie (+400.6 eV) de manière à faire correspondre le pic principal (pic D) à celui du spectre expérimental. Nous avons également ajouté les densités d'état obtenues lors du calcul pour le fer (3d) et le thorium (5f, 6d) afin d'interpréter la forme des spectres d'absorption en tentant d'associer les pics du spectre expérimental aux orbitales moléculaires calculées par DFT comme nous l'avons fait dans le cas du ferrocyanure de potassium.

On note que la simulation reproduit correctement le spectre expérimental. On remarque que le deuxième pic (F), qui apparaît à haute énergie sur le spectre expérimental, est reproduit sur le spectre simulé ainsi que l'épaule avant le pic D. Les densités d'état 5f du thorium (vert) sont principalement positionnées avant le seuil d'absorption (cf calculs DFT) puis une faible contribution apparaît à la même énergie que le pic F avec les densités d'état 5d du thorium (violet). Les densités d'état observées ici correspondent aux orbitales mises en évidence par

les calculs DFT et permettent d'analyser les pics expérimentaux en les attribuant à des OM. Les densités d'état à caractère d du fer (orange) qui apparaissent à la même énergie que le pic D peuvent encore une fois être associées à la formation des orbitales t_{2g}^* (comme pour le ferrocyanure de potassium). De même on peut interpréter la correspondance pic F/densité d'état f et d du thorium comme étant due à la formation d'OM cyano/Th5f,6d.

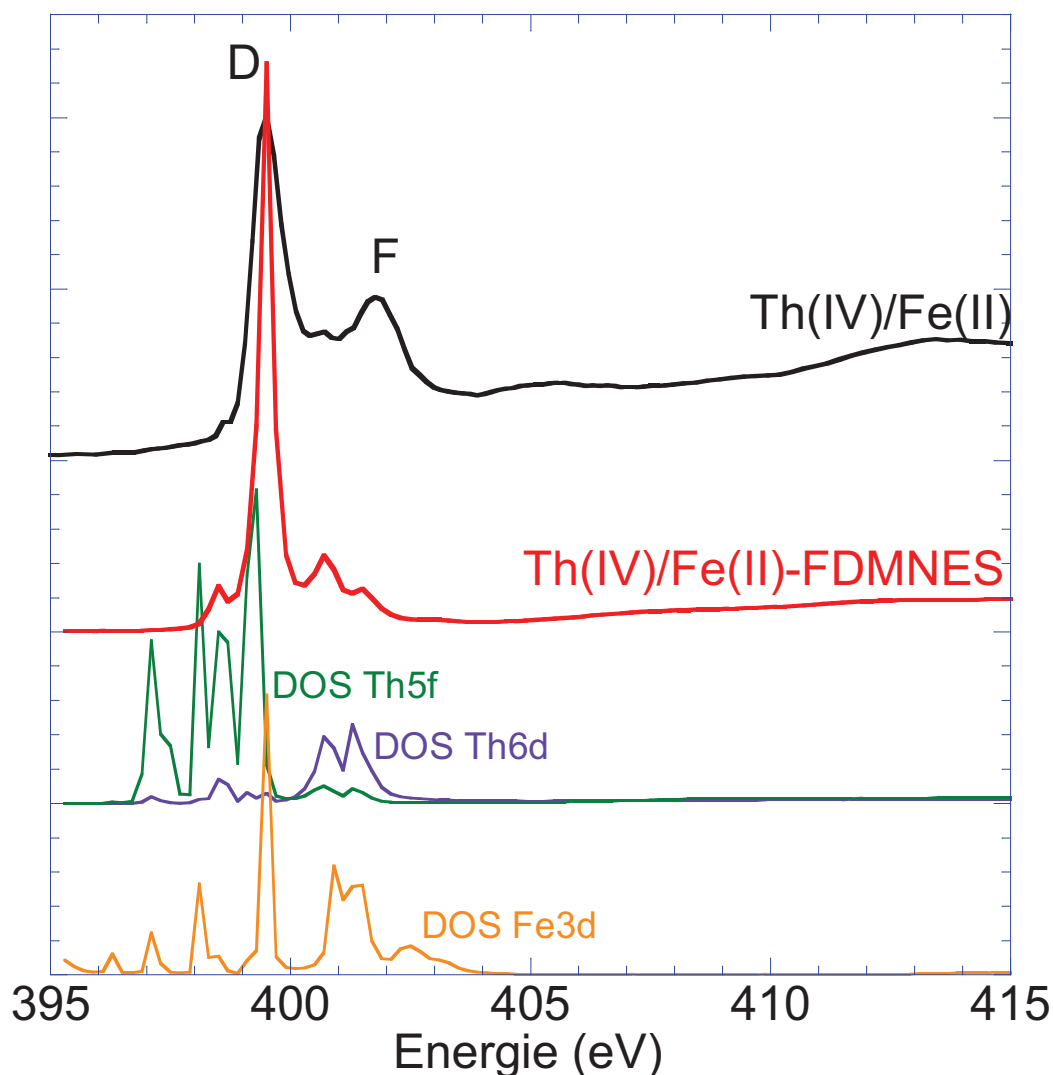


Figure 85 : Seuil d'absorption de l'azote pour le ferrocyanure de thorium, comparaison avec la simulation basée sur l'approche différence finie. Densités d'états calculées pour les états d du fer et f et d du thorium.

Le même type de simulation a été réalisé pour le seuil K du carbone. Pour cela, les mêmes paramètres que pour le seuil K de l'azote ont été utilisés. Le résultat de cette simulation est présenté sur la Figure 86 et le fichier d'entrée pour ce calcul a été reproduit en Annexe C-f. Comme pour le seuil K du carbone, deux pics sont observés sur le spectre simulé comme sur

le spectre expérimental. Les densités d'états d du fer correspondent au pic D. Enfin les densités d'états f et d calculées pour le thorium correspondent au pic F. Comme pour l'azote :

- le pic D est en partie constitué d'OM Fe3d-CN2p (les orbitales t_{2g}^*)
- le pic F est constitué d'OM Th5f-CN2p.

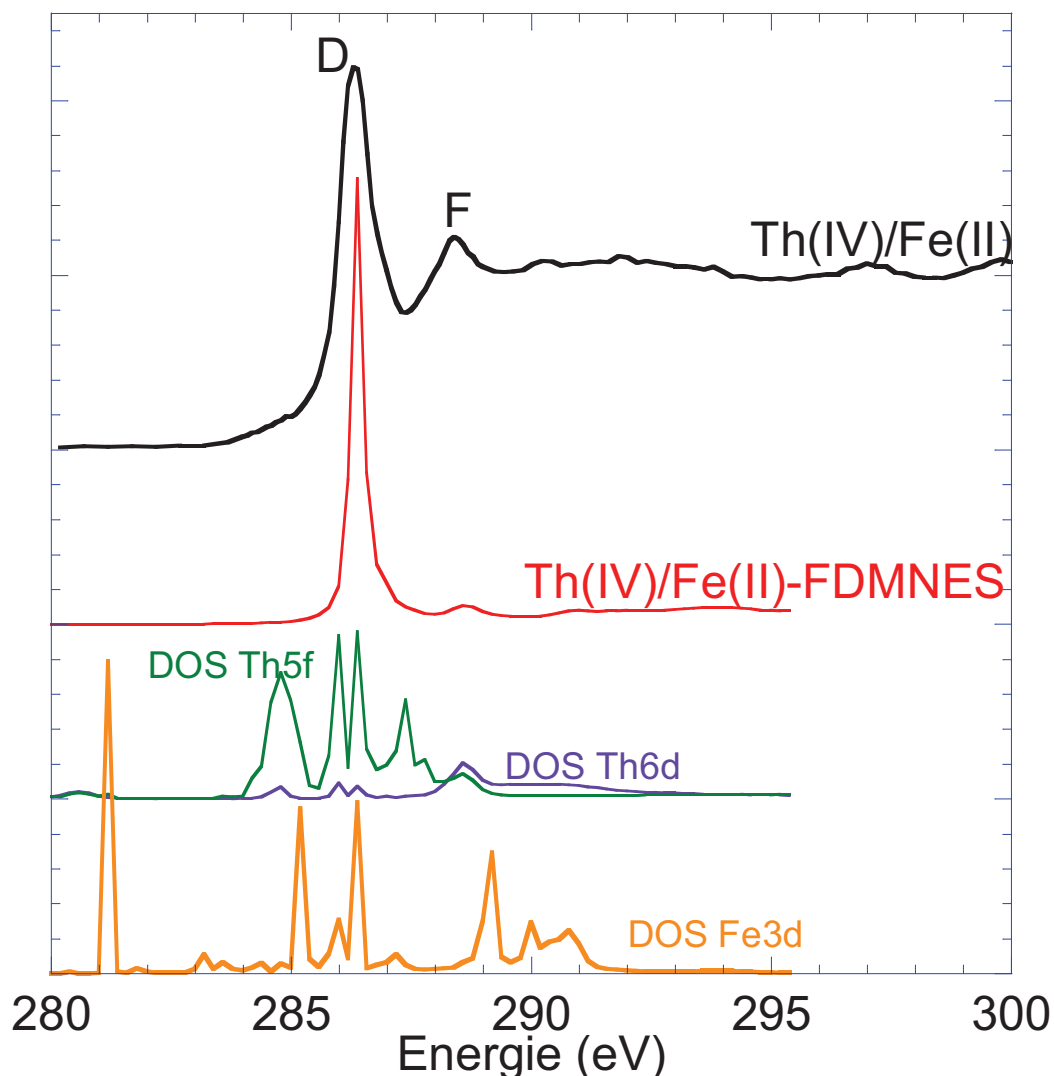


Figure 86 : Seuil d'absorption du carbone pour le ferrocyanure de thorium, comparaison avec la simulation basée sur l'approche différence finie. Densités d'états calculées pour les états d du fer f du thorium.

Il faut souligner que pour le seuil K du carbone les densités d'états du thorium sont moins bien simulées que celui de l'azote. Nous devons préciser que lors de ce calcul, une zone est définie à partir de l'atome absorbeur pour effectuer le maillage nécessaire au calcul par la méthode des différences finies. De la taille de cette zone dépend le nombre d'atomes pris en

compte pour le calcul des densités d'état. Concrètement, ce paramètre a une influence pour la simulation, car si le rayon de la zone considérée est trop petit pour prendre en compte l'ensemble des atomes environnants, l'énergie et la forme des densités d'états calculées subissent des effets de bord. Pour des raisons liées aux capacités de calcul nous n'avons pas pu atteindre une taille suffisante pour prendre en compte dans la même zone l'intégralité de l'environnement du thorium et du fer. Nous nous sommes limités à un rayon de 5.0Å autour de l'atome absorbeur. Sur la Figure 87 est présentée la zone de calcul considérée pour les simulations aux seuils de l'azote et du carbone.

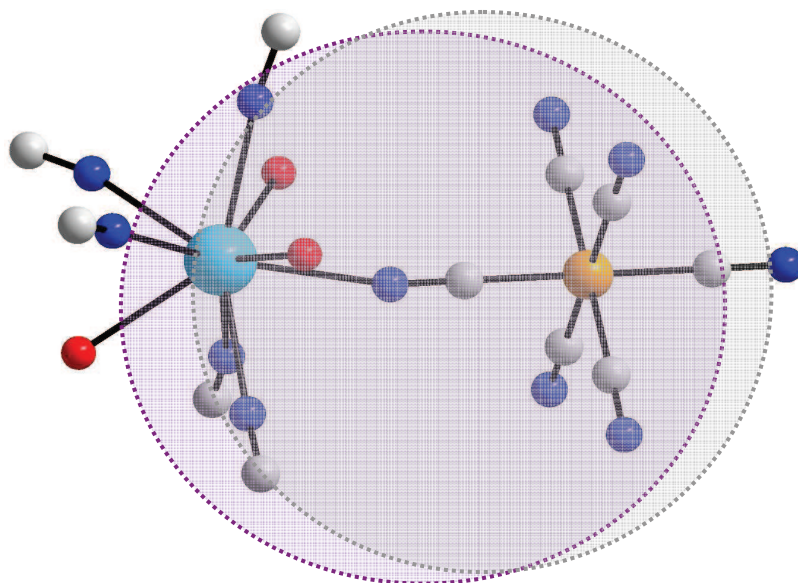


Figure 87 : Volumes considérés dans un rayon de 5Å autour du carbone (gris) et de l'azote (violet) pour le calcul des seuils d'absorption par la méthode de la différence finie.

On remarque que des atomes sont omis dans l'environnement direct du fer ou du thorium. Notamment, pour le calcul du spectre d'absorption du carbone, seuls trois ligands cyano, deux molécules d'eau et un atome d'azote sont pris en compte dans la sphère de coordination du thorium. Cette limitation explique les différences observées entre les deux simulations ainsi que par rapport aux spectres expérimentaux, la contribution du thorium étant mieux prise en compte au seuil de l'azote alors que la contribution du fer est mieux décrite au seuil du carbone.

Comme nous l'avons déjà précisé, nous n'avons pas eu la possibilité d'obtenir des populations électroniques pour les composés ayant une couche électronique ouverte ($5f^n$, $n \neq 0$) par les méthodes de calcul DFT. Pour expliquer l'évolution des seuils d'absorption dans la série des complexes d'actinides An(IV)/Fe(II), nous devons nous appuyer sur les simulations effectuées sur le composé Th(IV)/Fe(II). C'est une approximation sévère mais qui peut permettre d'interpréter certaines évolutions au sein de la série de composés.

Dans un premier temps, nous voulons vérifier que les différences observées expérimentalement entre les composés An(IV)/Fe(II) ne sont pas liées uniquement à la géométrie. D'après le chapitre 2 l'angle de la liaison An-NC s'écarte de 180° du thorium au plutonium. Nous avons donc simulé les seuils d'absorption du carbone et de l'azote pour le composé Th(IV)/Fe(II) en modifiant artificiellement la valeur de l'angle θ tout en conservant les autres paramètres électroniques et géométriques (on réduit cependant le rayon du calcul à $4\text{\AA}$ pour économiser du temps de calcul). Sur la Figure 88 sont présentés les résultats de ces simulations réalisées aux seuils K du carbone et de l'azote.

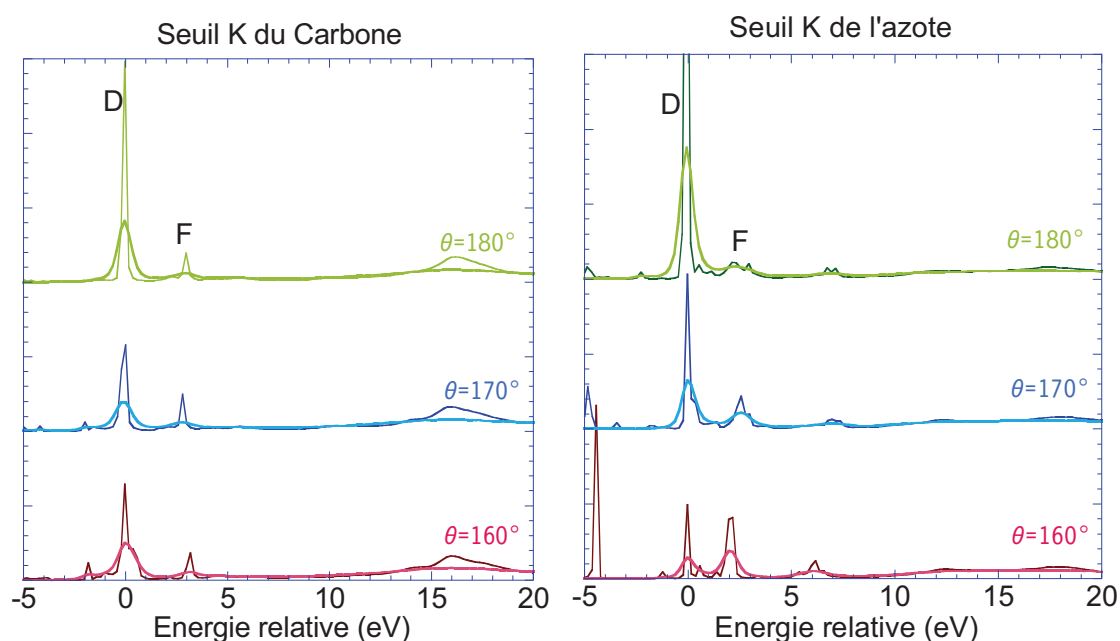


Figure 88 : Simulation pour les seuils d'absorption K du carbone et de l'azote pour le composé Th(IV)/Fe(II) en fonction de l'angle θ .

Premièrement, on note que la valeur de l'angle θ a plus d'influence au seuil de l'azote qu'au seuil du carbone. On constate néanmoins dans les deux cas une évolution de l'intensité relative des pics D et F. Lorsque la liaison An-NC est linéaire, l'intensité du pic D est maximale par rapport au pic F ce qui peut être expliqué par une diminution du caractère p dans le pic F. Lorsque la liaison se coude, on note une augmentation importante de l'intensité du pic F ce qui tend à prouver que l'interaction (ou recouvrement) entre les OM π^* du ligand cyano et les orbitales 5f du thorium diminue (augmentation du caractère p dans les OM). On remarque également que la position du pic F ne dépend pas de la valeur l'angle θ . Sur les seuils observés pour les composés d'uranium, du neptunium et du plutonium (Chap III-2-b) le pic F tend à se déplacer vers le pic D vers les basses énergies (jusqu'à formation d'un

épaulement). Ce déplacement semble donc n'avoir aucune origine géométrique mais plutôt électronique et nous supposons qu'il peut être lié à la contraction des orbitales 5f des actinides dans la série.

Pour caractériser ces effets électroniques nous avons réalisé une simulation du seuil de Pu(IV)/Fe(II). Cette simulation est basée sur deux approximations :

- La géométrie est la même que pour Th(IV)/Fe(II), on substitue simplement Th par Pu
- La configuration électronique est la même que pour Th(IV)/Fe(II) en ajoutant 4 électrons dans la couche f de l'actinide.

Le résultat de cette simulation est présenté sur la figure 88b et est comparé au résultat de la simulation effectuée pour Th(IV)/Fe(II). Les densités d'états 5f et 6d des actinides sont également superposées :

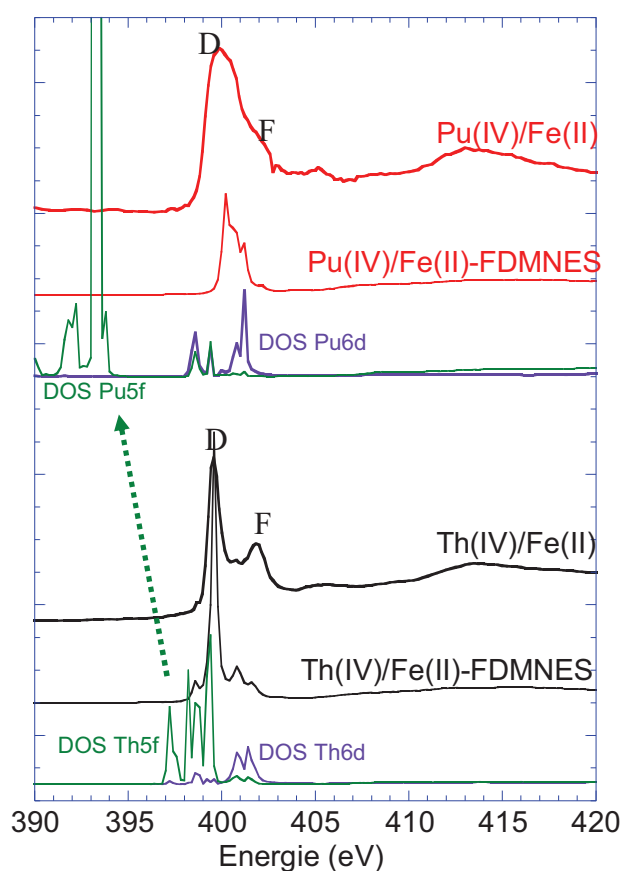


Figure 88b : Simulation des seuils d'absorption de l'azote pour Th(IV)/Fe(II) et Pu(IV)/Fe(II).

Densités d'états 5f et 6d des actinides respectivement en vert et violet.

On observe que le décalage vers les basses énergies du pic F observé expérimentalement apparait également lors des simulations. Ce décalage est corrélé à la contractions des orbitales de valence de l'actinide 5f et 6d et donc à la diminution de l'énergie des OM $\pi^*/5f/6d$ correspondantes.

4- Spectrophotométrie

N'ayant pu effectuer d'analyses de susceptibilité magnétique, de RPE, ou de spectrométrie Mössbauer (échantillons radioactifs) pour mettre en évidence d'éventuels phénomènes de transfert de charge entre les deux sites métalliques, nous avons dû nous limiter à l'étude des spectres d'absorption UV-visible et à la comparaison avec les analogues de métaux de transition pour mettre ces phénomènes en évidence. Ces mesures de spectrophotométrie sont réalisées en phase solide sur des poudres microcristallines comme pour les mesures d'absorption X. On applique dans ce cas une technique basée, non pas sur l'absorption, mais sur la réflexion d'un échantillon solide. Un dispositif (sphère d'intégration) permet d'enregistrer des spectres assimilables à de l'absorption UV-visible en normalisant cette réflexion par rapport à un échantillon « blanc ».

Nous revenons dans un premier temps aux complexes de références ferro- et ferricyanure (on utilise pour cela les sels de potassium $K_3Fe^{III}(CN)_6$ et $K_4Fe^{II}(CN)_6$). La Figure 89 présente les spectres d'absorption UV-visible de ces complexes, ainsi que le spectre d'absorption du bleu de Prusse (bleu) qui est représentatif d'un complexe à valence mixte appartenant à la classe II de Robin & Day²⁴ pour lequel un transfert de charge entre les deux sites métalliques est possible sous excitation. Ainsi, sur les spectres du bleu de Prusse, on remarque l'apparition de la bande MMCT à 720 nm. Les bandes caractéristiques des sels de ferrocyanure et de ferricyanure de potassium entre 300 et 450 nm étant moins intenses.

Une remarque importante concernant les valeurs d'absorption relatives obtenue par la sphère d'intégration : elles sont totalement arbitraires, l'intensité des transitions observées dépend de la surface de complexe sur laquelle la lumière est réfléchie.

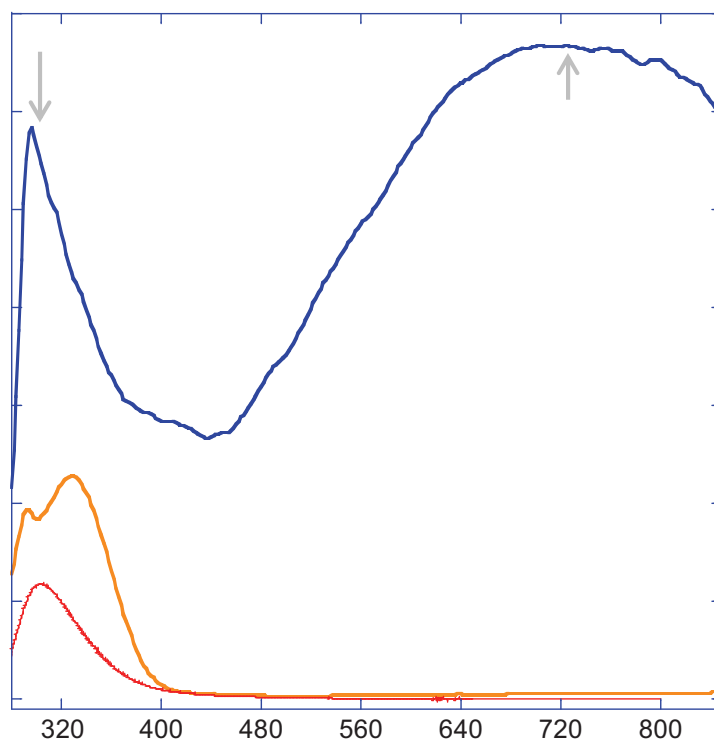


Figure 89 : Spectroscopie UV-visible du bleu de Prusse (bleu) et des complexes ferricyanure (orange) et ferrocyanure (rouge).

Nous considérons maintenant les complexes bimétalliques contenant des lanthanides. Avec pour exemple le composé de ferrocyanure de néodyme. Sur la Figure 89, le spectre du composé Nd(III)/Fe(II) est comparé aux spectres des sels de ferrocyanure de potassium et de nitrate de néodyme réactifs utilisés pour sa synthèse. En réalisant la somme algébrique des deux spectres de réactifs (le ferrocyanure de potassium et le nitrate de thorium) on obtient un spectre proche de celui du composé bimétallique Nd(III)/Fe(II). Aucune bande de transfert de charge intermétallique MMCT n'apparaît dans cette gamme d'énergie, et l'on peut considérer que le complexe de ferrocyanure de néodyme appartient à la classe I de Robin & Day c'est-à-dire que les deux sites métalliques sont isolés électroniquement l'un de l'autre.

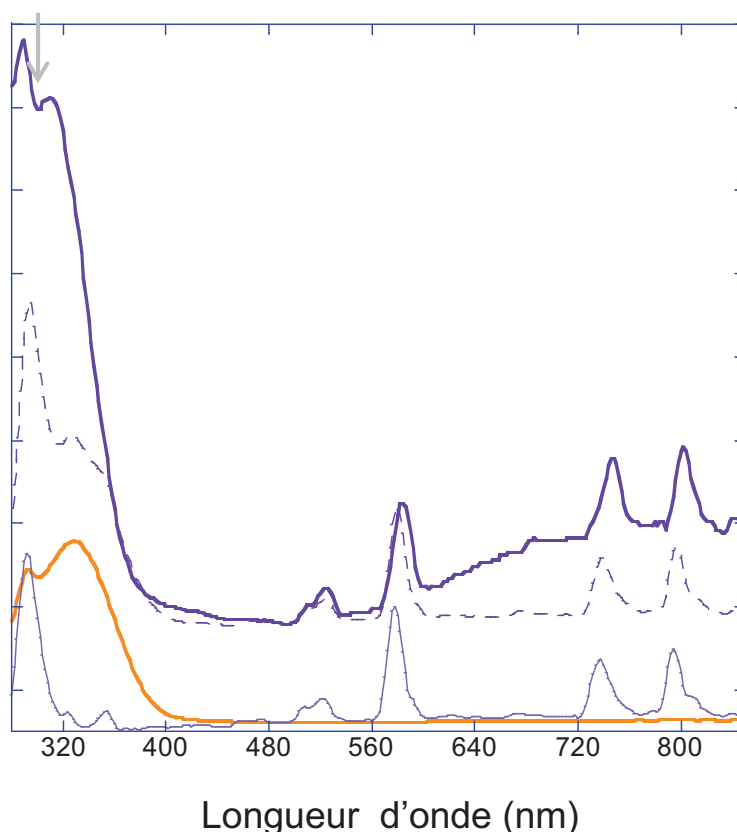


Figure 90 : Spectres d'absorption UV-visible du complexe ferrocyanure de néodyme (violet), du ferrocyanure de potassium (orange), du nitrate de néodyme (violet trais fin) et somme algébrique de ces deux spectres (violet pointillé).

Ces deux cas extrêmes présentent deux comportements typiquement distincts. Dans le cas des lanthanides, les composés étudiés ici appartiennent à la classe 1, ce qui est cohérent à la fois avec les valeurs de leurs potentiels redox et avec les constatations faites sur le caractère ionique marqué de la liaison Ln-NC, lequel ne favorise pas le transfert électronique au travers du ligand cyano. A l'inverse pour les complexes analogues de métaux de transition, la bande de transfert de charge observée dans le domaine du visible nous indique que ces composés appartiennent à la classe 2 de Robin et Day. Dans ce cas, le transfert d'électron est à la fois favorisé par la plus grande accessibilité des différents états redox pour les deux sites métalliques, et par la nature plus covalente de la liaison chimique M-NC. Ce transfert est également probablement favorisé par la linéarité du pont cyano dans les structures cubiques face centrée considérées ici. Sur la Figure 91 nous observons les spectres d'absorption UV-visibles pour les ferrocyanures de thorium et de neptunium qui sont comparés au spectre

d'absorption du ferrocyanure de potassium et à celui du neptunium au degré d'oxydation (IV) dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 2M.

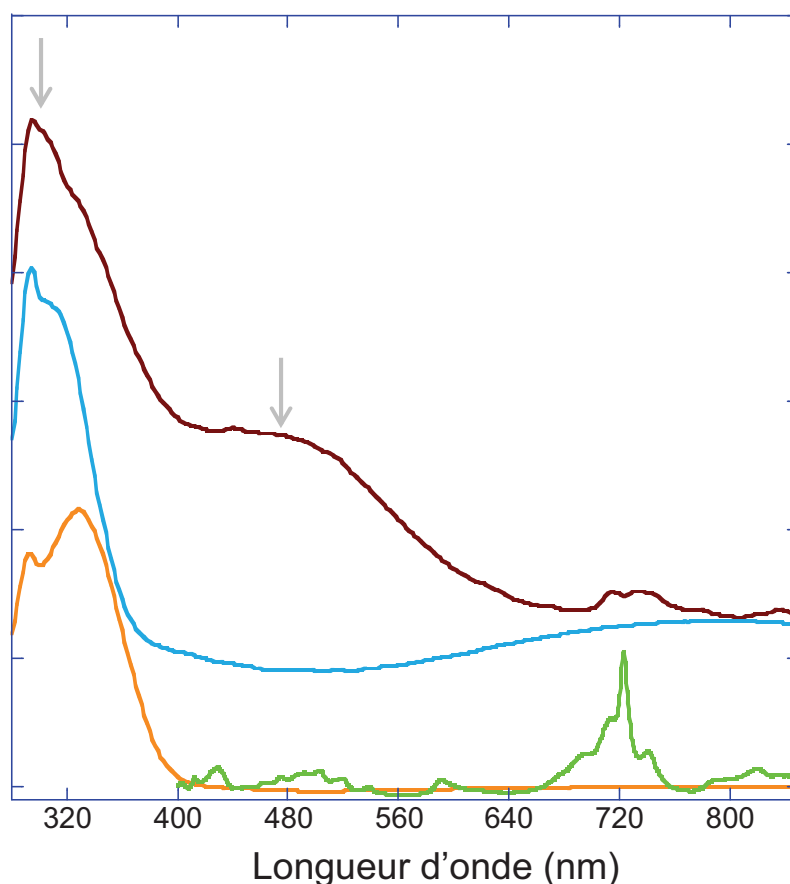


Figure 91 : Spectres d'absorption UV-visible des composés Th(IV)/Fe(II) (bleu) Np(IV)/Fe(II) (rouge), Np(IV) aquo (vert) et ferrocyanure de potassium (orange).

Dans le cas du ferrocyanure de thorium (en bleu), aucune bande de transfert de charge métal-métal n'est observée. Sur le spectre d'absorption on retrouve seulement la bande d'absorption du ferrocyanure à 320 nm et une bande de transfert de charge métal-métal de faible intensité à 720nm due à la formation parallèle de bleu de Prusse lors de la synthèse.

Pour le ferrocyanure de neptunium (en rouge), nous observons sur le spectre d'absorption trois contributions :

- En premier lieu la bande à 320 nm du ferrocyanure apparaît comme pour les autres composés.
- On observe ensuite le massif caractéristique du neptunium au degré d'oxydation (+IV) autour de 720 nm comme pour le neptunium aquo (en vert).

- Enfin on observe l'apparition d'une bande de transfert de charge large et intense à 480 nm. Cette bande peut être assimilée à la bande MMCT observée à 720 nm pour le bleu de Prusse. On peut donc envisager que le composé Np(IV)/Fe(II) appartienne à la classe II de Robin & Day.

Les autres complexes ferrocyanures d'actinides (U(IV)/Fe(II)-Pu(IV)/Fe(II)) présentent également une bande de transfert de charge dans le domaine du visible respectivement à 400nm²⁵ et 520nm (Figure 92). Cette bande de transfert de charge pourrait ainsi nous indiquer que les composés U(IV)/Fe(II), et Pu(IV)/Fe(II) appartiennent comme le bleu de Prusse à la classe II de Robin&Day. Cette propriété avait initialement motivé ces travaux ; l'apparition de propriétés de transfert de charge métal-métal étant très largement favorisée par la formation de liaisons à caractère covalent entre les ligands cyano et les deux centres métalliques.

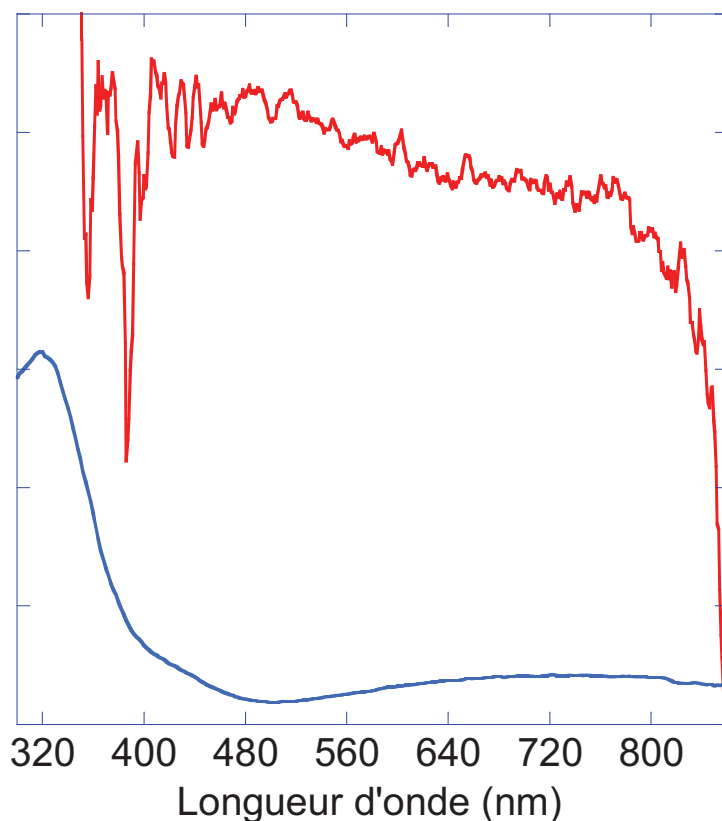


Figure 92 : Spectres d'absorption UV-visible des composés Hf(IV)/Fe(II) (bleu) et Pu(IV)/Fe(II) (rouge).

Par ailleurs, l'absence de bande transfert de charge ne signifie pas qu'il n'y ait pas d'interaction covalente entre le ligand cyano et le cation An(IV). Car en effet, dans le cas du ferrocyanure thorium (Figures 91), ou du ferrocyanure d'hafnium (Figure 92), les liaisons

formées entre le thorium ou l'hafnium et le ligand cyano, bien que possédant un caractère covalent (en particulier, un recouvrement avec les OM π^* du ligand cyano), n'engendrent pas l'apparition d'une bande de transfert de charge telle que celle observée avec U(IV), Np(IV), Pu(IV). L'absence de propriétés de transfert de charge dans le domaine du visible, pour l'hafnium et du thorium, est probablement due à la différence de potentiel entre l'état stable M(IV)/Fe(II) et l'état excité M(III)/Fe(III).

Pour conclure sur les propriétés MMCT, on peut reprendre le schéma proposé sur la Figure 9 en introduction pour expliquer le transfert de charge métal-métal dans le bleu de Prusse. Sur la Figure 93 nous l'adaptions schématiquement aux cas de l'uranium, du neptunium et du plutonium :

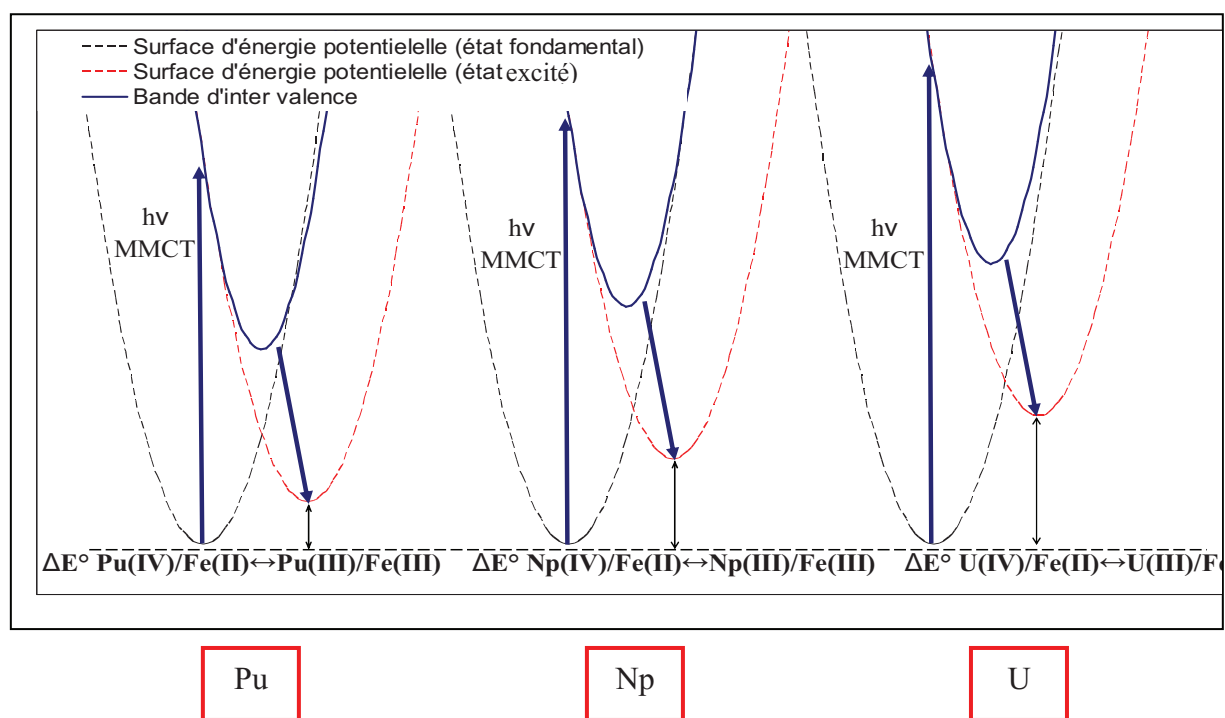


Figure 93 : Représentations schématiques des effets MMCT dans les hexacyanoferrates d'actinides.

Selon notre hypothèse, la différence de niveau d'énergie entre les états fondamentaux et excités (double flèches noires) est associé à la différence de potentiel redox des couples An(IV)/An(III) et Fe(III)/Fe(II) en solution. Les valeurs usuelles pour ces couples sont les suivantes : $E^\circ_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 770 \text{ mV}$, $E^\circ_{\text{U(IV)/U(III)}} = -520 \text{ mV}$, $E^\circ_{\text{Np(IV)/Np(III)}} = 180 \text{ mV}$ et $E^\circ_{\text{Pu(IV)/Pu(III)}} = 1010 \text{ mV}$. Il apparaît ainsi que la différence de potentiel est d'autant plus

favorable que Z est grand et que l'état d'oxydation +III devient stable pour le cation actinide. Par ailleurs la valeur du potentiel $E^{\circ}_{\text{Th(IV)/Th(III)}} = -3800\text{mV}$ pour le thorium explique qu'aucune bande MMCT n'ait été observée pour le composé Th(IV)/Fe(II). De même, dans le cas de l'hafnium, il n'existe pas de données bibliographiques faisant état du degré d'oxydation +III accessible. La situation est donc identique à celle observée pour le thorium.

5- Proposition d'un modèle d'interaction

Dans un premier temps nous résumons les données acquises au cours de ce chapitre pour les composés M(X)/Fe(II) (M=An, Ln, Hf et X=+III,+IV) :

- seuils L3 du fer

- ✓ l'interaction lanthanide-ligand a peu d'influence sur le spectre du fer.
- ✓ l'interaction actinide-ligand ou hafnium-ligand perturbe la formation des OM à caractère d du ferrocyanure en particulier les interactions π .
- ✓ la formation du pont Fe-CN-M (M=Ln, An, Hf) tend à diminuer la densité électronique sur le fer.

- seuils K du carbone et de l'azote

- ✓ les orbitales 5f sondées sont peu influencées par la formation de la liaison CN-Ln.
- ✓ l'éclatement des orbitales π^* correspond à la formation de la liaison CN-An/Hf observée expérimentalement avec l'apparition du pic F.
- ✓ le pic F se déplace vers le pic principal D dans la série Th→Pu (vers les basses énergies)
- ✓ la densité électronique sur le carbone et l'azote augmente avec la formation du pont Fe-CN-M (M=Ln, An, Hf).

- seuils M_{4,5} du neptunium et du thorium

- ✓ confirme le DO +IV pour l'actinide.
- ✓ l'éclatement des orbitales 5f est confirmé par l'élargissement des seuils d'absorption.

- **Calcul DFT : clusters $\text{An}, \text{Ln}(\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3^{2-}$**
 - ✓ effet σ donneur du ligand cyano vers les orbitales 5f, 6d, 7p des actinides.
 - ✓ rétrodonation ($5f \rightarrow \pi^*$) avec le neptunium et le plutonium.
 - ✓ levée de dégénérescence des orbitales 5f (accrue du Th à Pu).
 - ✓ éclatement des 12 OM π^* .
 1. 4 OM $\pi^*/5f, 6d, 7p$
 2. 8 OM π^* non affectées par la liaison An-NC.
 - ✓ moins d'interactions avec le néodyme (4f non impliquées).

- **Calculs DFT : clusters $\text{Fe}-(\mu\text{CN})_6\text{-Th}_6\text{-}\delta^-_x$**
 - ✓ le caractère d du fer dans les OM e_g^* et t_{2g}^* diminue lors de l'ajout du thorium.
 - ✓ levée de dégénérescence des t_{2g}^* .
 - ✓ formation d'OM $\pi^*/3d$ et $\pi^*/5f, 6d$ à plus haute énergie.

- **Simulation des seuils d'absorption X pour Th(IV)/Fe(II)**
 - ✓ en accord avec les calculs DFT :
 1. pic D correspond au 3d du fer.
 2. pic F correspond au 5f et 6d du thorium.
 - ✓ la géométrie n'influence pas la position du pic F (indépendant de l'angle An-N-C).
 - ✓ les orbitales 5f et 6d se contractent de Th à Pu ce qui explique la position du pic F plus proche du pic d.

- **spectrophotométrie**
 - ✓ propriétés optiques de classe II pour U, Np et Pu (MMCT).
 - ✓ propriétés optiques de classe I pour Nd, Th, Hf.

Pour élaborer un modèle d'interaction tenant compte de l'ensemble de ces informations, considérons la Figure 94. Sur ce graphique nous représentons les seuils d'absorption K de l'azote pour les composés ferrocyanures $\text{M}(\text{X})/\text{Fe}(\text{II})$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Th}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$ et $\text{X}=\text{+III}$ ou +IV) que nous avons étudiés en inversant les axes des abscisses et des ordonnées. De ce fait nous avons la possibilité de superposer ces seuils d'absorption à une représentation schématique des orbitales moléculaires décrite au cours de l'étude par calculs DFT et de la simulation des seuils d'absorption avec FDMNES.

Les densités d'états sondées en absorption X au seuil de l'azote et les orbitales moléculaires sont ainsi mises en relation :

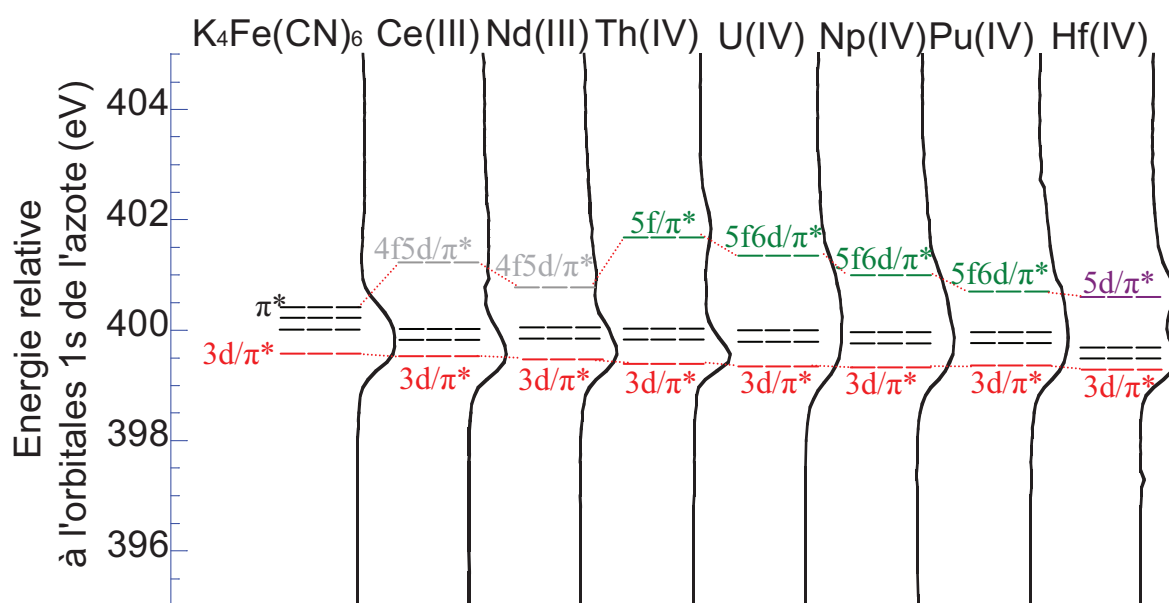


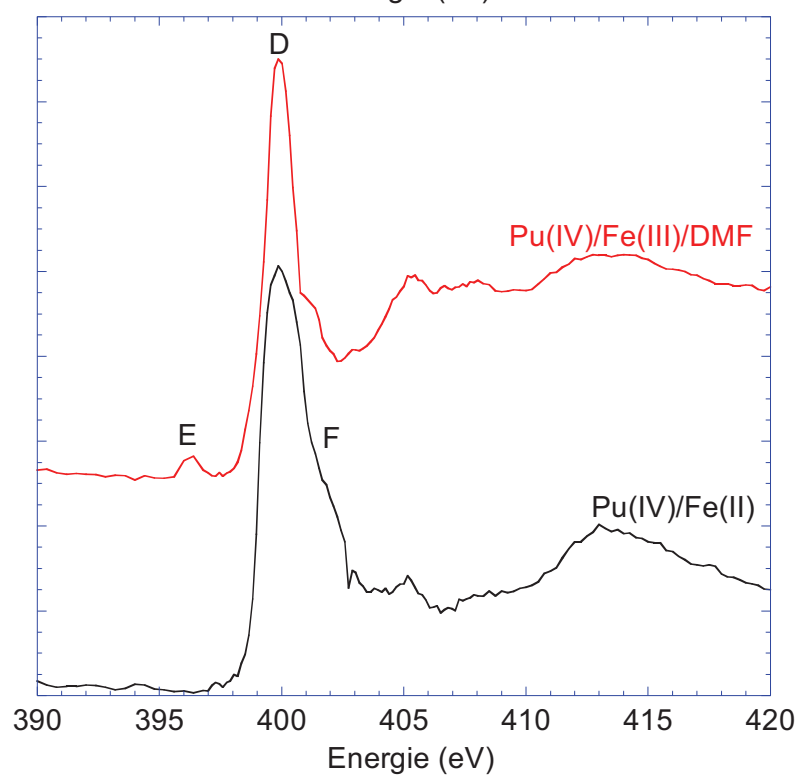
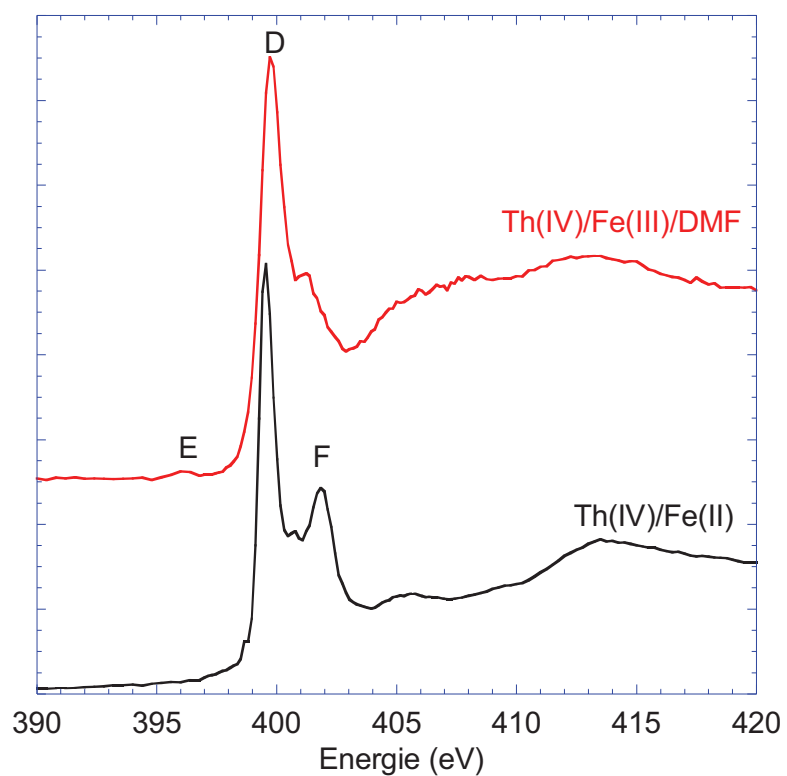
Figure 94 : Représentation schématique des orbitales de valence π^* décrites en DFT et comparaison avec les seuils d'absorption K de l'azote correspondants.

Comme nous l'avons montré au début de ce chapitre (ChapIII-1-a), les OM t_{2g}^* formées par recouvrement des orbitales d du fer et π^* du ligand cyano sont proches en énergies des orbitales π^* non liantes dans le cas du ferrocyanure de potassium. Un seul pic d'absorption est ainsi observé au seuil K du carbone et de l'azote (constat confirmé par la simulation des seuils d'absorption). Pour les composés Ln(III)/Fe(II), les liaisons ferrocyanure-lanthanide induisent une interaction (faible) entre une partie des orbitales π^* et les orbitales de valence vacantes 5d du lanthanide (ChapIII-3-a-i). Nous attribuons donc l'épaule F observé sur les seuils à des transitions vers ces OM dont le caractère p est faible (caractère 5d majoritaire, peu de recouvrement). Le décalage vers les basses énergies de l'épaule F du cérium au néodyme est en accord avec cette hypothèse car les OA 4f et 5d se contractent dans la série des lanthanides. Dans les cas des actinides l'épaule F est beaucoup plus intense. Ce constat rejoint les résultats des calculs DFT à partir desquels nous remarquons des interactions plus importantes entre les OM π^* du cyano et les OA 5f et 6d des actinides. Par ailleurs, comme

pour les composées Ln(III)/Fe(II), la position de l'épaule F dépend de la nature de l'actinide car les OA 5f et 6d des actinides se contractent elles aussi dans la série. Enfin, dans le cas du composé Hf(IV)/Fe(II), l'intensité du pic F augmente encore. La forme de ce seuil est révélatrice d'une interaction accrue entre les orbitales π^* du cyano et les orbitales de valence de l'hafnium (probablement 5d). Ces effets dans Ln-ferrocyanure, An-ferrocyanure et Hf-ferrocyanure sont également visibles sur les seuils d'absorption L_3 du fer. Les actinides ont également tendance à fortement perturber les effets de rétrodonation (diminution et élargissement du pic A). Ce constat a été confirmé par les calculs de chimie théorique sur le cluster $\text{Fe}-(\mu\text{CN})_6\text{-Th}_6\text{-}\delta^-_x$ à l'aide duquel nous montrons une diminution conséquente de la participation des orbitales 3d du fer dans la formation des OM t_{2g}^* , ainsi que la perte de la dégénérescence des ces mêmes OM. Les déformations observées dans le cas des lanthanides sont quant à elles, imputables à un abaissement de la symétrie, puisque l'aire du pic A n'évolue pas par rapport au ferrocyanure de potassium. Enfin, nous pouvons noter l'éclatement des orbitales 5f observé par le calcul et par les seuils M_5 du thorium et du neptunium.

6- Cas des composés An(IV)/Fe(III)/DMF

En complément de l'étude effectuée sur les composés An(IV)/Fe(II), nous avons étudié les propriétés électroniques des composés An(IV)/Fe(III)/DMF. Pour ces composés, nous avons pu stabiliser le fer au degré d'oxydation +III dans le cas du thorium et du plutonium. Sont présentés les seuils $L_{2,3}$ du fer pour ces composés (ChapI-3-c, Figure 23) en soulignant la faible influence de la complexation An-ferricyanure sur la structure électronique de l'atome de fer. Nous présentons sur les Figures 95 et 96 les spectres d'absorption enregistrés au seuil de l'azote et nous les comparons aux composés analogues du ferrocyanure Th(IV)/Fe(II), et Pu(IV)/Fe(II). Précisons que les seuils du carbone n'ont pas été enregistrés car difficiles à analyser du fait de présence de plusieurs sites distincts pour le carbone. Dans une moindre mesure, une étude plus approfondie des seuils de l'azote dans les composés An(IV)/Fe(III)/DMF nécessiterait de déconvoluer, la participation des atomes d'azote du DMF et celle des azotes du ligand ferricyanure. Par manque de données fiables au seuil K de l'azote pour le DMF, nous n'avons pas pu réaliser cette déconvolution et nous analyserons les spectres bruts présentés sur les Figures 95 et 96.



Figures 95 et 96 : Seuils K de l'azote pour les composés Th(IV)/Fe(III)/DMF et Pu(IV)/Fe(III)/DMF (en rouge) et comparaison avec les composés Th(IV)/Fe(II) et Pu(IV)/Fe(II) (en noir).

A partir de ces données, on voit que les effets de covalences mis en évidence pour les composés du ferrocyanure, notamment la présence du pic ou épaulement F sur les seuils de l'azote, semblent considérablement réduits pour les complexes An/Fe(III)/DMF. Cette remarque est valable pour les deux composés. Plus précisément, la position de l'épaulement F tend à s'approcher du pic principal D alors que son intensité diminue. Nous avons vu (à partir de la DRX sur monocristal pour Th(IV)/Fe(III)/DMF et de l'EXAFS pour Pu(IV)/Fe(III)/DMF) que la brique moléculaire ferricyanure avait plusieurs types de ligands cyano pontant ou non dans ces structures. Il est donc probable que la diminution de l'intensité du pic F soit simplement liée à la diminution du nombre d'atomes d'azote pontant vers l'actinide. Une étude plus approfondie est nécessaire pour expliquer la position du pic F, mais le changement de degré d'oxydation du fer doit vraisemblablement être à l'origine des ces modifications. Par ailleurs, on constate que le pic E déjà observé pour le ferricyanure de potassium (Chap.III-1-b) est également visible sur les spectres d'absorption des deux composés. La structure électronique de la brique moléculaires $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ dans les complexes An(IV)/Fe(III)/DMF est peu modifiée par rapport au ferricyanure de potassium, ce que nous attribuons en première approximation à un effet de la géométrie (2/6 ligands cyano pontant). Enfin sur la Figure 97 sont présentés les spectres d'absorption X enregistrés aux seuils $\text{N}_{4,5}$ du plutonium pour les composés Pu(IV)Fe(II) et Pu(IV)Fe(III)/DMF.

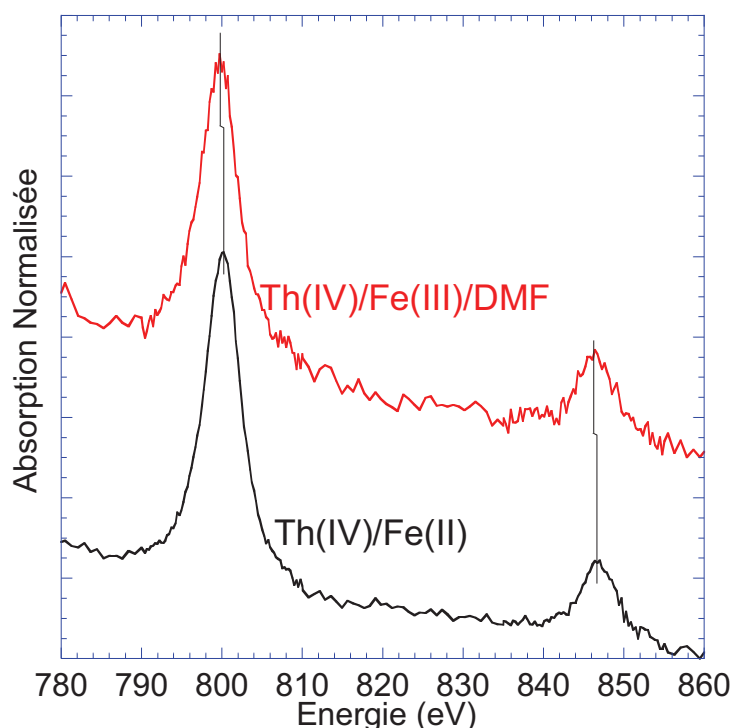


Figure 97 : Seuils $\text{N}_{4,5}$ d'absorption X du plutonium pour les composés Pu(IV)/Fe(II) (noir) et Pu(IV)/Fe(III)/DMF (rouge).

A l'aide de ces seuils d'absorption on remarque que la charge positive portée par le plutonium a tendance à décroître dans les composées du DMF. On attribue ce phénomène à la fois au potentiel électrodonneur plus faible pour le ferricyanure que pour le ferrocyanure, et à la présence du ligand DMF également électrodonneur dans la sphère de coordination de l'actinide.

¹ ADF/SCM; *Theoretical Chemistry*; Vrije Universiteit, Amsterdam; The Netherlands;
<http://www.scm.com>.

² E. van Lenthe; A. Ehlers and E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8943–8953.

³ *NBO 5.0*; E. D. Glendening; J. K. Badenhoo;, A. E. Reed; J. E. Carpenter; J. A. Bohmann; C. M. Morales and F. Weinhold. *Theoretical Chemistry Institute*; University of Wisconsin, Madison . **2001**.

⁴ V. Gadet; *Ph.D Thesis* ; Univ . Paris VI Jussieu, France . **1992** .

⁵ D.F.C. Morris. *Acta Cryst.* **1961**, *14*, 547.

⁶ D. F Shriver and J . Posner . *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1672.

⁷ D . F. Shriver. *Structure and Bonding*.**1966**, *1*.

⁸ R. K. Hoching; E. C. Wasinger; F. M. de Groot; K. O. Hodgson; B. Hedman; E. I. Solomon. *J.Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*.

⁹ Ryde & al. *In Theoretical and Computational Chemistry*. **2001**.

¹⁰ A = Figgis & al. *Aust.J.Chem.* **1978**.

¹¹ B = Murioka & al. *J.Phys.Soc.Jpn.***1985**.

¹² M.J.Williams; R.E.Wasylinshen; R.McDonald. *Inorg.Chem.* **2009**, Vol xx, No XX.

¹³ Hayakawa & al. *JACS*. **2004**.

¹⁴ R. K. Hoching; E. C. Wasinger; F. M. de Groot; K. O. Hodgson; B. Hedman; E. I. Solomon . *JACS*. **2006**, *128*.

¹⁵ *X-ray absorption near edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation*;
Phys. Rev. **2001**, B 63, 125120-125129.

¹⁶ Ch. Brouder ; « *Spectroscopie d'absorption X en science des matériaux : de LURE à SOLEIL* » ; édité par Ch. Cartier dit Moulin, V. Briois ; P. Lagarde ;F. Villain ; Abdou Sow. Aussois . **2004**.

¹⁷ Fillaux Clara; Berthet Jean-Claude; Conradson Steven D.; et al. *COMPTES RENDUS CHIMIE* . **2007**, *10*, Issue: 10-11, 859-87.

-
- ¹⁸ C.Fillaux ; C.DenAuwer ; D.Guillaumont ; D.K.Shuh ; T.Tyliszczak . *J of Alloys and Componds*. **2007**, 444-445.
- ¹⁹ C. Fillaux; D. Guillaumont; J. C. Berthet; R. Copping; D. K. Shuh; T. Tyliszczak; C. Den Auwer. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2010**, 12, 14253.
- ²⁰ F.De Groot. *Multiplet effectd in X-ray spectroscopy coordination chemistry*; reviews 249. **2005**, 31-63.
- ²¹ E. Stavitski and F.M.F. de Groot. *Micron*. **2010**, 41, 687.
- ²² R. K. Hocking; S.DeBeer; Z. G; F. Ann Walker; K. O. Hodgson; B.Hedman; E.I.Solomon. *Inorg. Chem*. **2009**, 48 (4), 1678–1688.
- ²³ R.K. Hocking; E.C. Wasinguer; F.M.F. de Groot and al. *JACS*.**2006**, 128, 10442-10451.
- ²⁴ P.Robin. *M. Inorg Chem*. **May 1962**, 1, No. 2.
- ²⁵ I.Bonhoure. *Structure moléculaire et électronique des hexacyanoferrates d'actinides*, *mémoire de these*, Université de Paris sud. **2001**.

Chapitre IV :
Microstructure et
propriétés
électroniques des
complexes
hexacyanoferrates

Dans le but d'étudier l'influence de la taille des particules sur leurs propriétés électroniques, nous avons synthétisé des complexes de ferrocyanure de plutonium et de neptunium par des voies de synthèse favorables à la formation de cristallites de petite taille. Ces voies de synthèse déjà utilisées sont basées sur l'utilisation de polymères solubles formant des micelles en solution tels que le PVA, le PEG, le PEG réticulé ou le chitosan¹. Un récent article mis en ligne en 2011 présente de façon succincte un panorama des méthodes employées jusqu'ici pour obtenir ce types d'objet taille nanométrique². La figure 98 présente l'une des voies de synthèse basée sur l'utilisation de polymères encapsulant décrite par Della Rocca et al. et les images de microscopie électronique à balayage correspondant aux objets synthétisés.

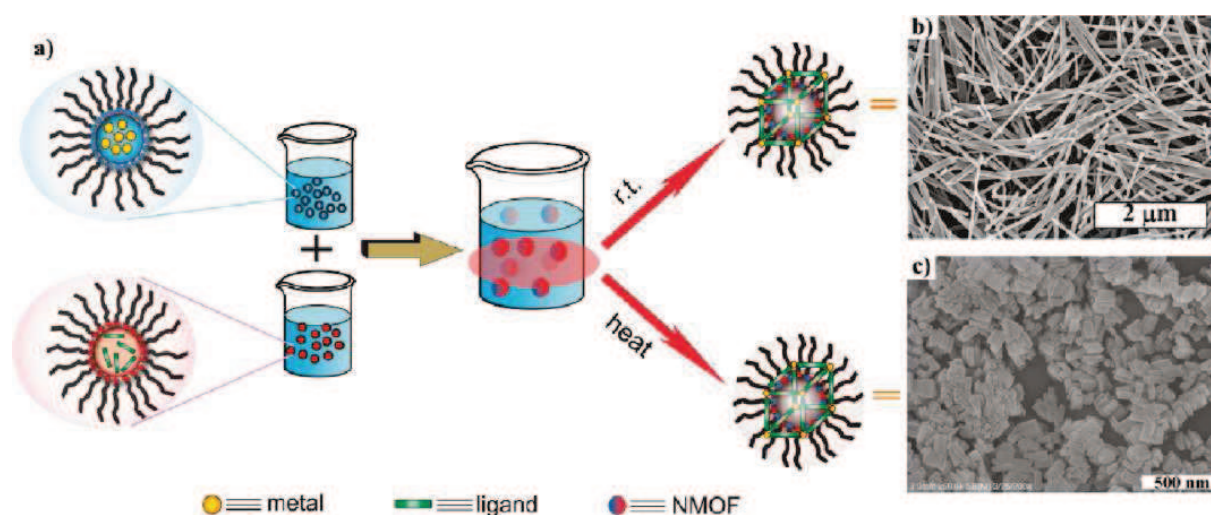


Figure 98 : Synthèse de nanoparticules de polymères inorganiques encapsulées dans des micelles de polymères organiques, d'après Della Rocca et al.²

A l'aide de ces voies de synthèse nous avons tenté d'obtenir des particules de tailles nanométriques et observé des variations des propriétés optiques et de structure électronique. En complément les capacités de sonde microscopique de la ligne 11-2 de l'ALS sur laquelle nous avons enregistré les seuils basses énergies $L_{2,3}$ du fer K du carbone et de l'azote, $N_{4,5}$ des actinides et $M_{4,5}$ des lanthanides et de l'hafnium permet d'observer ce type d'objet nanométrique. Nous pouvons donc coupler microscopie et spectroscopie à l'aide de cet outil.

1- Synthèse

Nous avons choisi d'utiliser la voie de synthèse basée sur l'utilisation de polyéthylèneglycol pour favoriser la nucléation des cristallites de ferrocyanure par rapport à leur croissance. Ont donc été réalisés, dans un premier temps, plusieurs tests de dissolution du polyéthylène glycol et du ligand ferrocyanure en milieu acide car les études effectuées jusqu'alors dans ce domaine³ étaient effectuées dans l'eau ou dans des solvants organiques. Différentes catégories de PEG avec des taux de réticulation variables comme le PEG 1000, 3000 et 10000 ont été testées. Dans les conditions d'acidité nécessaires aux actinides IV, des essais ont montré que la solubilité du sel de ferrocyanure de potassium diminuait avec la masse molaire de PEG. On a donc préparé une solution de PEG -1000 à 1Kg/L acidifié avec HCl (1M). Pour solubiliser une telle masse de PEG dans l'eau, nous avons dû utiliser un bain sono chimique. Un volume de 400 µL de cette solution de PEG a été acidifié avec 80 µL d'HCl 2M. Cette solution est ajoutée ensuite à 20 µL d'une solution mère de neptunium à 0.1 M, préparée selon le mode opératoire décrit en annexe (Annexe A-a-h). En parallèle une solution de ferrocyanure de potassium ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]=0.1\text{M}$) a été préparée à partir de la même solution mère PEG. 50µL de cette solution ont été ajoutés aux 500 µL de la solution contenant le neptunium. La solution se trouble avec une couleur rose/rouge. La partie solide a été extraite par centrifugation et la solution résiduelle contenant les nanoparticules (rose) ajoutée à un grand volume d'éthanol (50mL). Au bout de 48 heures on obtient une poudre (rose) qui contient les particules encapsulées dans une matrice de PEG.

2- Structure moléculaire (EXAFS)

Afin de contrôler la structure moléculaire de ce composé nous avons utilisé l'EXAFS selon la même procédure que celle employée pour le matériau dit « bulk » Np(IV)/Fe(II). Sur la figure 99 sont présentés les spectres EXAFS et la FDPR pour les composés Np(IV)/Fe(II)/PEG (rouge) et Np(IV)/Fe(II) (noir).

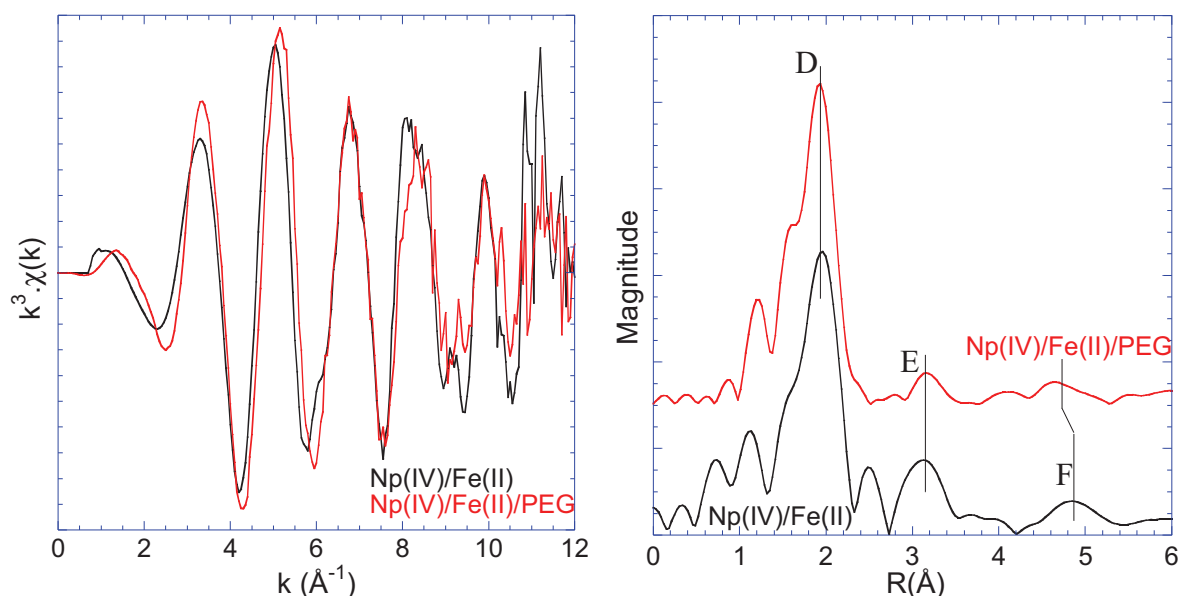


Figure 99 : Spectres EXAFS et FDPR comparés pour les composés Np(IV)/Fe(II)/PEG (rouge) et Np(IV)/Fe(II) (noir).

Dans un premier temps, par comparaison directe du spectre EXAFS avec le composé Np(IV)/Fe(II) on ne constate que peu de modifications pour le composé synthétisé dans le PEG. L'analyse des FDPR révèle cependant que l'environnement du neptunium n'est pas strictement équivalent dans les deux composés, notamment en ce qui concerne la position du pic F. On remarque également que l'intensité des pics E et F, par rapport au pic D, diminue pour le composé Np(IV)/Fe(II)/PEG. Les pics E et F ayant été attribués à la contribution du ligand ferrocyanure en deuxième et troisième sphère de coordination (respectivement le carbone pour le pic E et le fer pour le pic F), on suppose que le nombre de ligand ferrocyanure lié au neptunium dans ce composés tend à diminuer (le pic D étant attribué à la fois à l'azote du ferrocyanure et aux molécules d'eau).

Afin d'affiner notre étude et de raisonner sur des données numériques, nous avons réalisé l'ajustement des spectres EXAFS par une méthode analogue à celle utilisées pour les autres composés (ChapIII-3), mais en s'appuyant uniquement sur le seuil L_3 du neptunium (le seuil du fer n'a pas été enregistré). Aux paramètres géométriques $\Delta[CN]$, $\Delta[NpN]$, $\Delta[NpOH_2]$, θ , $\Delta[FeC]$ déjà ajustés, nous avons ajouté un paramètre $X(PEG)$ pour tenir compte du nombre de coordination de PEG en première sphère du neptunium et un paramètre $\Delta[NpPEG]$. Ainsi lors de l'ajustement nous avons considéré en première sphère du neptunium 3 atomes d'oxygène des molécules d'eau, X atomes d'oxygène provenant du PEG et $6-X$ atomes d'azote. En deuxième sphère ont été considérés $6-X$ atomes de carbone et en troisième sphère $6-X$ atomes de fer. Les résultats de l'ajustement sont consignés dans le tableau 28 et la figure 100.

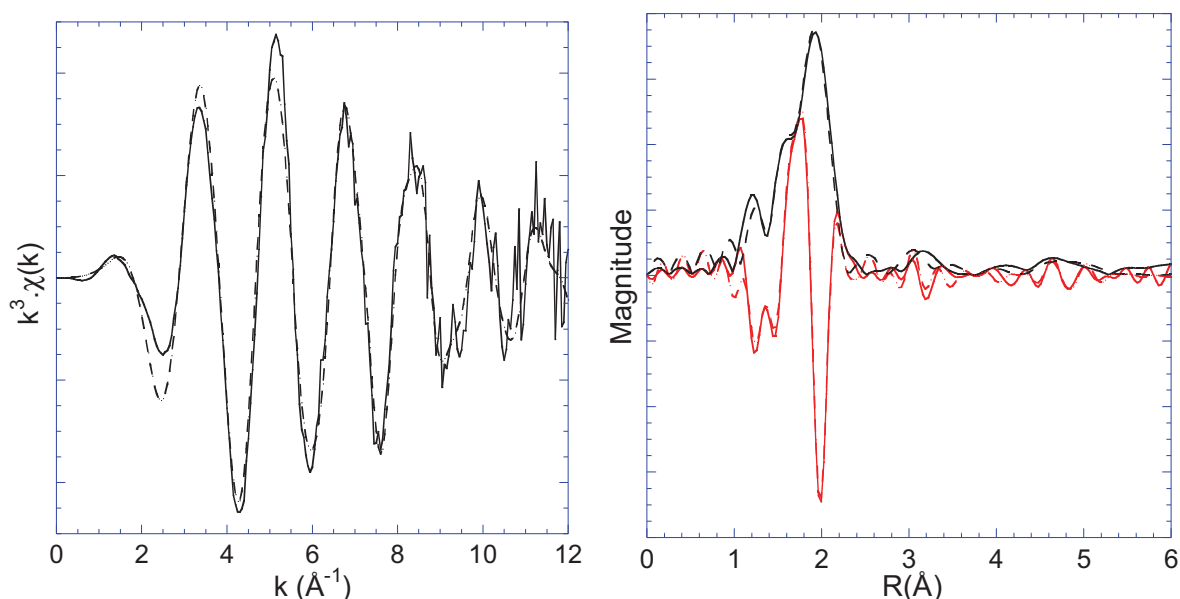


Figure 100 : Résultats de l'ajustement EXAFS au seuil L_3 du neptunium (trais pointillés) et spectres expérimentaux (trais pleins). A gauche le spectre EXAFS ajusté (en noir), à droite le module de la TF (en noir) et la partie imaginaire (en rouge).

	dNp-OH ₂ NC=3	dNp-PEG NC=0.2	dNp-N NC=5.8	dN-C NC=5.8	dFe-C NC=5.8	Angle θ
Np(IV)/Fe(II)/PEG amp _{th} : 1.0 ΔE_{0th} : 6.7eV R-factor : 3.2%	2.27Å(3) $\sigma^2=0.0010\text{\AA}^2$	2.41Å(1) $\sigma^2=0.0092\text{\AA}^2$	2.46Å(2) $\sigma^2=0.0007\text{\AA}^2$	1.11Å(5) $\sigma^2=0.0021\text{\AA}^2$	1.85Å(5) $\sigma^2=0.0170\text{\AA}^2$	158°(9)
Np(IV)/Fe(II) R-factor : 1.60% Amp _{Fe} =0.7 ΔE_{0Fe} =-2.28eV Amp _{Np} =0.8 ΔE_{0Np} =-3.8eV	2.30(1) $\sigma^2=0.0022\text{\AA}^2$	-	2.45(1) $\sigma^2=0.0021\text{\AA}^2$	1.17(1) $\sigma^2=0.0061\text{\AA}^2$	1.88(1) $\sigma^2=0.0019\text{\AA}^2$	157°(5)

Tableau 28 : Distances et angles obtenus par ajustement des spectres EXAFS pour le composé Np(IV)/Fe(II)/PEG, comparaison avec le « bulk » Np(IV)/Fe(II).

Fort de ces résultats nous pouvons décrire la structure locale du neptunium dans ces composés. On constate que la contribution des atomes d'oxygène du PEG en première sphère de coordination est faible ($X < 1$), compte tenu du faible nombre d'atomes de neptunium en surface des particules. Cette valeur reste relativement difficile à déterminer par l'utilisation de l'EXAFS (un bon accord est également possible pour les ajustements avec $X=0$). Nous reviendrons sur cette contribution à l'aide de la microscopie car le nombre de liaisons Np-PEG dépend vraisemblablement de la taille des particules et donc du nombre d'atomes de neptunium en surface de particules. En outre, les distances avec les autres ligands déjà

observés dans le « bulk » sont relativement constantes en première sphère avec les 3 molécules d'eau à 2.27Å et les 6-X atomes d'azote à 2.46Å. On remarque que les distances dans le pont cyano sont, quant à elles, réduites par rapport au « bulk » de -0.06Å pour la longueur CN et -0.03 Å pour la distance Fe-C. Ces variations s'accompagnent à la fois d'une augmentation des paramètres de Debye-Waller et de l'erreur calculée pour les distances.

L'augmentation des paramètres liés au désordre en deuxième et troisième sphère de coordination est probablement liée à l'absence du seuil du fer dans lors de l'ajustement qui permet de déterminer avec plus de précision la valeur des paramètres dFe-C et dC-N.

Enfin, l'angle θ reste relativement constant. Une autre hypothèse pour expliquer ces valeurs plus importantes des paramètres de Debye Waller serait une augmentation du désordre dans les particules ou à des distances interatomiques plus dispersées.

3- Microscopie

Les analyses de microscopie par transmission des rayons X ont été effectuées sur le microscope STXM de la ligne de lumière 11.0.2 de l'ALS à Lawrence Berkeley National Laboratory. Un schéma de principe de cette inhalation est présenté sur la figure 101⁴ :

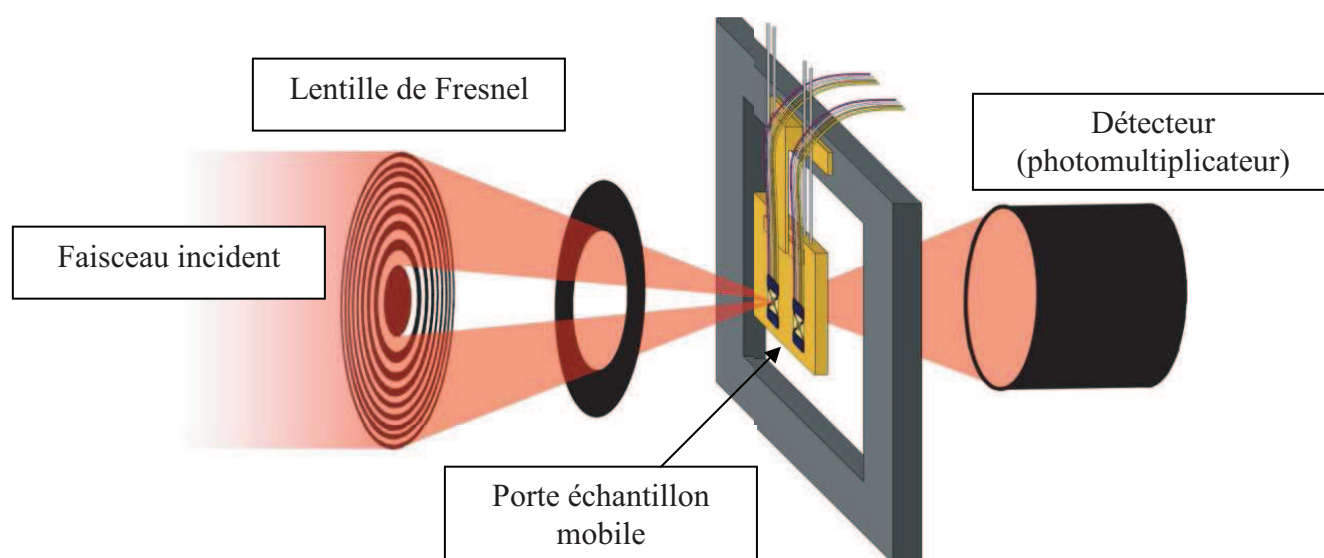


Figure 101 : Principe de fonctionnement du STXM (microscopie à transmission des rayons X).

Le STXM est installé en bout de ligne après le monochromateur. Pour conserver le flux de rayon X même à basse énergie, l'ensemble de l'installation est maintenue sous vide poussé. Le faisceau est focalisé à l'aide d'un réseau de Fresnel. Ce dispositif permet d'obtenir un

faisceau de taille nanométrique (résolution maximale 12nm) au niveau de l'échantillon dans une gamme énergétique allant de 150 eV à 2000 eV.

L'échantillon de Np(IV)/Fe(II)/PEG a été placé entre deux fenêtres de nitrure de bore scellées, pour éviter la contamination. L'échantillon est scanné en zoomant sur la particule et en focalisant progressivement le faisceau (Figure 102).

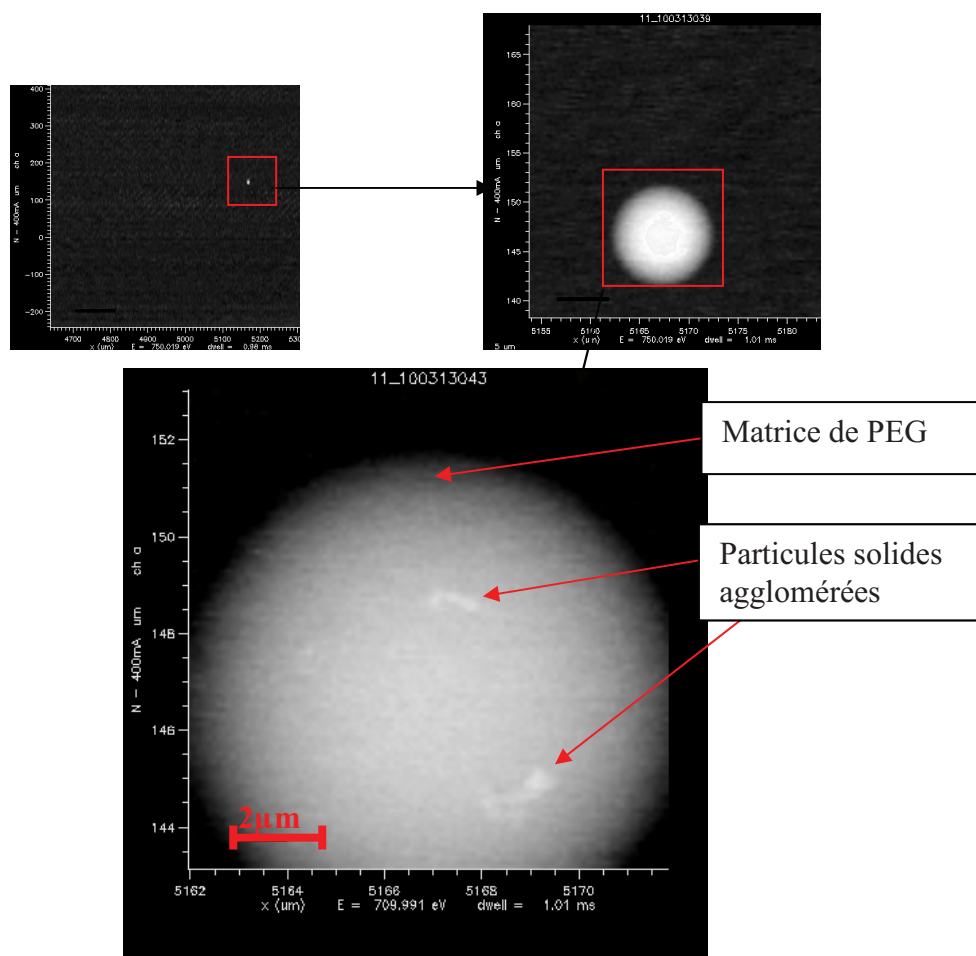


Figure 102 : Image de l'échantillon Np(IV)/Fe(II)/PEG

La forme circulaire des particules, essentiellement constituée de PEG, est vraisemblablement due à l'écrasement entre les deux fenêtres expérimentales. En faisant varier l'énergie du faisceau incident (mapping), il est possible de localiser la présence spécifique d'un élément. Une première image réalisée avec des rayons X à 705 eV et une seconde image à 710eV (énergie du seuil L_3 du fer) permet d'observer les zones de l'échantillon contenant du fer (Figure 102). On effectue la même opération entre 750eV et 768eV pour déterminer les zones de présence du neptunium dans l'échantillon (Figure 103).

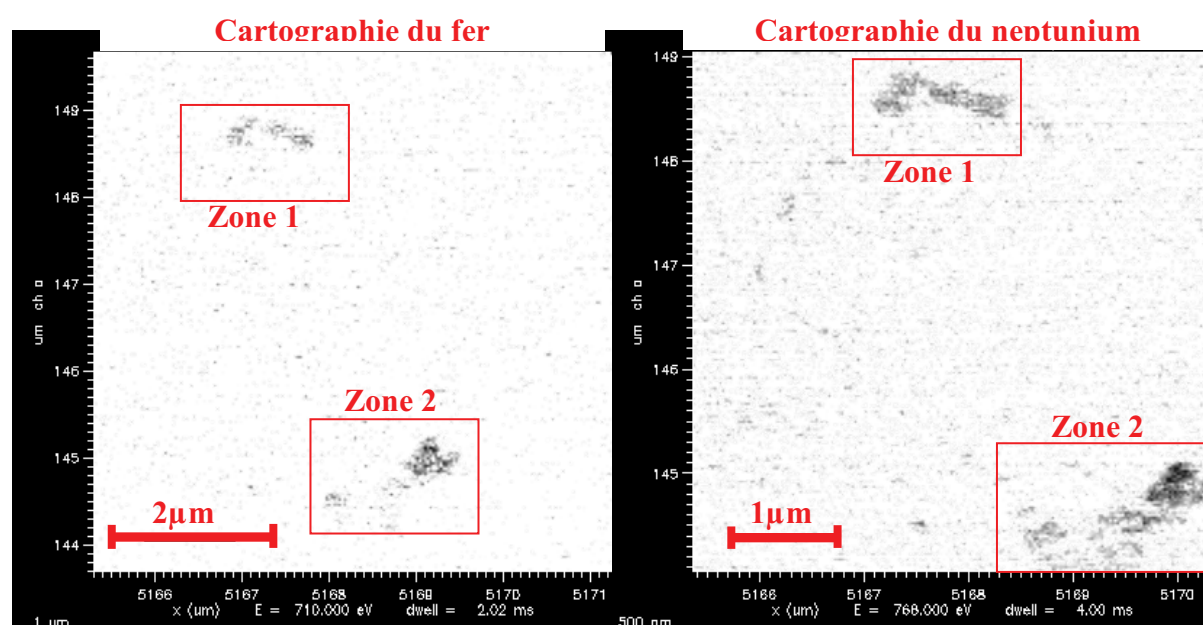


Figure 103 : Cartographie du fer (à gauche) et du neptunium (à droite) dans la particule de PEG présentée précédemment.

A partir de ces cartographies, on s'aperçoit que les zones sombres observées sur la figure 101 sont effectivement constituées de particules contenant à la fois du fer et du neptunium. Un zoom sur les zones 1 et 2 permet d'isoler visuellement les particules. Sur la Figure 103, les zones d'intérêt 1 et 2 sont représentées ainsi qu'un zoom sur deux particules isolées.

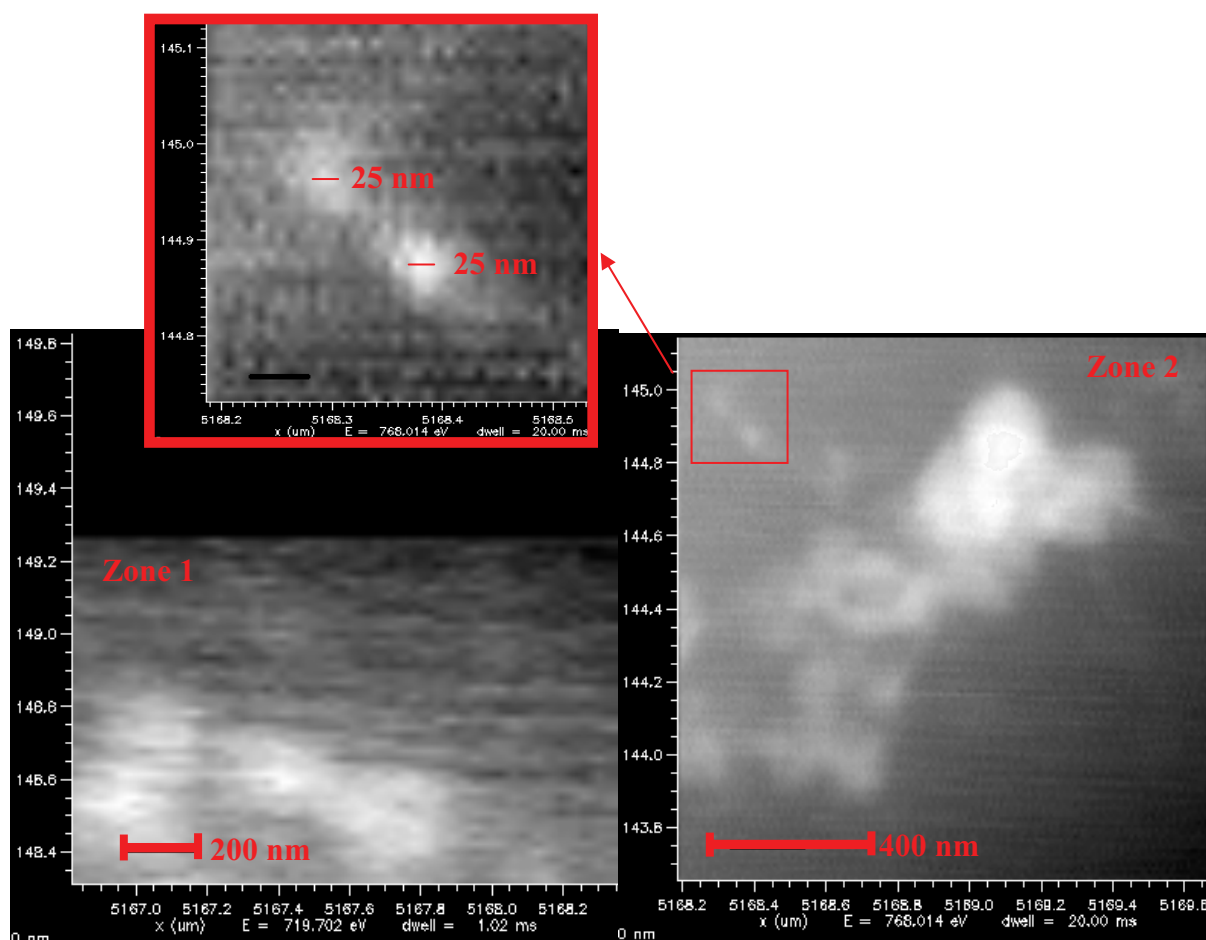


Figure 104 : Zone 1 et 2 de la particule contenant le maximum de fer et de neptunium. Image enregistrée sous un faisceau incident focalisé à 15nm. Zoom sur la particule isolée pour effectuer une mesure de sa taille.

Afin de déterminer plus précisément la taille des nanoparticules, nous réalisons un zoom sur deux nanoparticules de la zone 2. En focalisant le faisceau (focus scan : scan linéaire de la particule avec variation de la profondeur de champ) nous avons la possibilité d'obtenir une image plus nette des particules et de mieux mesurer ainsi leur tailles. Des particules d'environ 25nm sont observées, ce qui est cohérent avec les résultats des travaux précédents. En effet, Shokouhimehr&al.⁵ montrent à l'aide d'analyses de microscopie électronique à transmission (TEM) que des nanoparticules de bleu de Prusse synthétisées par une méthode analogue à la nôtre se présentent sous la forme de cristallites cubiques de 25nm de côté. Xu&al.⁶ analysent également des nanoparticules de $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ à l'aide d'un TEM et montrent que la distribution de taille est relativement homogène pour ces composés entre 15 et 40 nm.

Les difficultés liées à la manipulation de matériaux radioactifs ne nous ont pas permis d'étudier plus précisément la distribution de taille et la morphologie de ces matériaux. Nous nous basons donc sur les études précédente pour supposer que la répartition de taille des particules de Np(IV)/Fe(II)/PEG est homogène avec un diamètre D centrée sur 25nm (250 Å).

En considérant les nanoparticules comme sphériques on peut déterminer leur volume : $V = (4\pi/3) \times (D/2)^3 = 8.18 \times 10^6 \text{ Å}^3$

Le volume v de la maille primitive $P6_3/m$ déterminée pour le bulk Np(IV)/Fe(II) vaut : $v = 617 \text{ Å}^3$.

Si l'on considère ici que le volume de la maille dans les particules est identique, on a donc environ $N = V/v = 13259$ mailles primitives par nanoparticule.

En retirant une couche de maille primitive à la périphérie de la particule son diamètre devient $D_i = D - (c \times 2) = 250 \text{ Å} - 14 \text{ Å} = 236 \text{ Å}$ soit un volume interne V_i pour la particule de $V_i = (4\pi/3) \times (D_i/2)^3 = 6.88 \times 10^6 \text{ Å}^3$.

On en déduit le volume périphérique $V_p = V - V_i = 1.30 \times 10^6 \text{ Å}^3$.

Soit N_i mailles internes à la particule, $N_i = V_i/v = 11150$ et N_p mailles périphériques $N_p = V_p/v = 2105$.

Les atomes de neptunium internes à la particule sont liés à 6 ligands ferrocyanure comme dans le « bulk », les atomes de neptunium périphériques sont probablement coordonnés aux oxygènes du PEG. Supposons que deux ligands cyano des atomes de neptunium périphériques sont substitués par des atomes d'oxygène du PEG. Ces approximations permettent de définir un environnement « moyen » pour le neptunium dans les nanoparticules tenant compte de la coordination du neptunium des atomes périphériques et à l'intérieur de la particule :

$NC_{H_2O} = 3$, $NC_{CN} = 6 \times (N_i/N) + 4 \times (N_p/N) = 5.68$ et $NC_{PEG} = 2 \times (N_p/N) = 0.32$.

Revenons sur les mesures EXAFS réalisées au seuil du neptunium :

Par ajustement des données EXAFS, la contribution du PEG en première sphère de coordination du neptunium a été déterminée égale à 0,2. Par conséquent la contribution des ligands cyano a été réduite à $NC_{CN} = 5.8$. On remarque donc une remarquable compatibilité entre ajustement EXAFS et le calcul du nombre d'atomes périphériques bien que de nombreuses approximation aient été effectuées pour ce calcul.

4- Structure électronique

Nous avons réalisé le même type d'analyse par spectrophotométrie et par absorption des rayons X aux seuils du $L_{2,3}$ du fer et aux seuils $N_{4,5}$ des actinides pour les nanoparticules de $Np(IV)/Fe(II)$ que pour les composés $Np(IV)/Fe(II)$:

1) Le spectre UV-visible de $Np(IV)/Fe(II)/PEG$ est comparé sur la figure 104 au spectre du composé $Np(IV)/Fe(II)$.

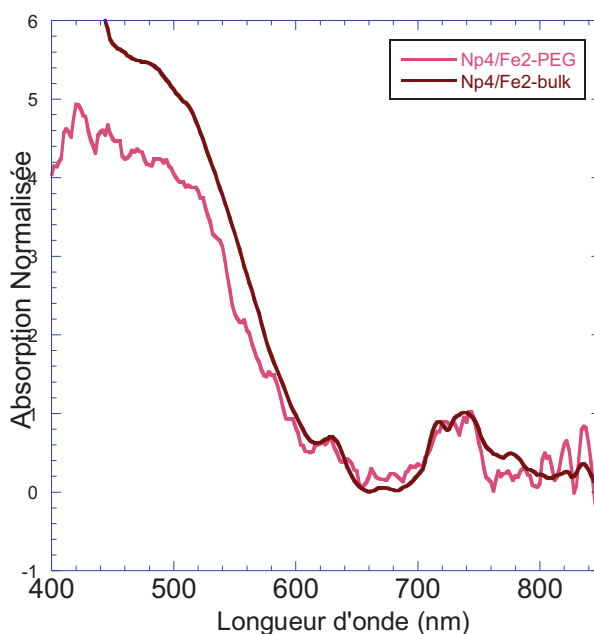


Figure 104 : Spectres d'absorption UV-visible des composés $Np(IV)/Fe(II)$ (rouge foncé) et $Np(IV)/Fe(II)$ PEG (rose).

On note que le changement de couleur observé entre les composés (rouge foncé→rose) n'est dû qu'à la présence du PEG. La bande d'absorption MMCT observée pour le bulk à 480 nm est également observée dans les nanoparticules, ce qui montre que l'interaction entre le fer et le neptunium est vraisemblablement similaire dans les deux cas.

Le massif observé autour de 740 nm permet également de confirmer le degré d'oxydation +IV du neptunium. Ce constat est répété par l'étude des seuils $N_{4,5}$ du neptunium (figure 105).

Bien que de qualité des spectres soit relativement mauvaise du fait de la difficulté d'enregistrer des seuils d'absorption sur des objets nanométriques, les seuils de l'actinide dans les nanoparticules apparaissent à la même énergie (768.7eV et 812.6eV) que pour le composé $Np(IV)/Fe(II)$. On déduit donc qu'aucune modification importante de la charge ou de l'environnement du neptunium n'intervient entre la forme bulk et nanoparticulaire.

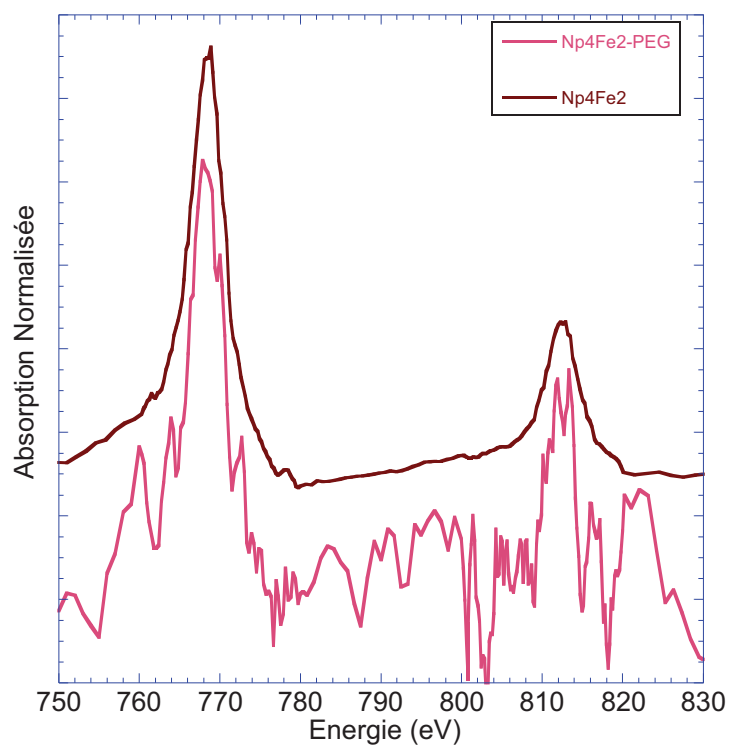


Figure 105 : Spectres d'absorption X aux seuils N_4 et N_5 des composés $Np(IV)/Fe(II)$ (rouge foncé) et $Np(IV)/Fe(II)/PEG$ (rose).

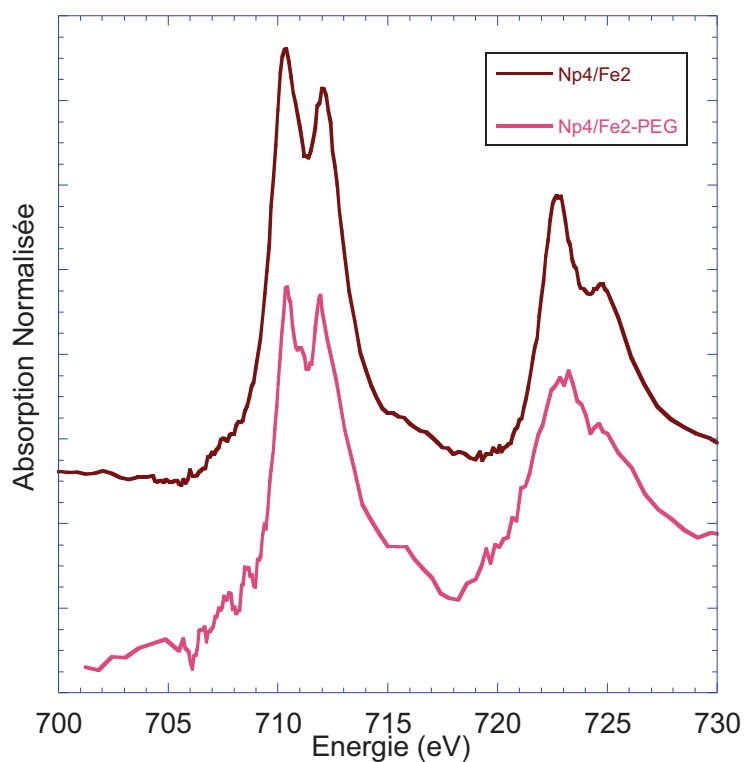


Figure 106 : Spectres d'absorption X aux seuils L_2 et L_3 des composés $Np(IV) / Fe(II)$ (rouge foncé) et $Np(IV)/Fe(II)/PEG$ (rose).

Comme dans le cas des seuils $N_{4,5}$, la qualité des spectres obtenus au seuil $L_{2,3}$ du fer (Figure 106) pour les nanoparticules est moins bonne que pour celle du composé $Np(IV)/Fe(II)$. Cependant on ne constate effectivement aucune modification notable entre les deux spectres d'absorption. La structure électronique du ligand ferrocyanure (charge du fer, rétrodonation π et interaction σ avec le ligand cyano) est donc analogue dans le cas du « bulk » étudié au Chap.III et des nanoparticules. La taille des particules exerce donc peu d'influence sur les modes de liaison et les effets de surfaces sont trop faible pour être perceptible en spectroscopie.

Conclusion pour les nanoparticules

Bien que très préliminaires, ces résultats montrent les possibilités de synthèse de complexes nanostructurés avec les actinides. Les procédures appliquées usuellement aux métaux de transition et aux lanthanides pour la structuration des matériaux hexacyanoferrate ont pu être transposées à un actinide (Np). Par ailleurs, nous avons pu mettre en œuvre sur ces matériaux radioactifs des mesures inédites à l'échelle nanométrique par l'utilisation du STXM. Plus précisément, ces mesures mettent en évidence les potentialités de cet appareillage notamment pour des opérations combinées de cartographie et de spectroscopie. De plus, concernant le composé $Np(IV)/Fe(II)/PEG$ synthétisé, nous avons montré que les modifications structurales, bien que faibles observées par EXAFS pouvaient être reliées aux effets de la tailles des particules synthétisées.

-
- ¹ Y.Guari ; J.Larionova ; M.Corti ; A.Lascialfari ; M.Marinone ; G.Poletti ; K.Molvinger ; C.Guérin. *Dalton Trans.* **2008**, 28, 3658-3660.
- ² J.DellaRocca ; D.Liu ; W.Lin; *Accounts of Chemical Research* **DOI:** 10.1021/ar200028a. **2011**, *Vol. XXX, No. XX*’, 000–000.
- ³ V.Vien ; V.M.Nguyen ; H.I.Lee and al.. *Material Reasearch Bulletin.* **2009**, 44, 78-81.
- ⁴ F.De-Groot. *Nature Materials.* **2009**, 8, 189.
- ⁵ M. Shokouhimehr ; E. S. Soehnlen ; J. Hao ; M. Griswold ; C. Flask ; X. Fan ; J. P. Basilion ; S. Basu ; S. D. Huang. *J. Mater. Chem.* **2010**.
- ⁶ S. Xu ; X. Qian ; G. Li. *Materials research bulletin.* **2008**, 43, 135-140.

Conclusion

L'objectif de notre étude sur les hexacyanoferrates d'actinide, consistait à mettre en évidence la nature ionocovalente de la liaison actinide-ligand notamment vis-à-vis de la liaison lanthanide-ligand. Nous avons justifié le choix de cette famille de composés par la nature rigide de la brique moléculaire hexacyanoferrate qui permet de former avec les actinides et les lanthanides des composés très structurés de géométries comparables ainsi que pour la propension des ligands cyano à favoriser le transfert d'électrons.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé les structures moléculaires et cristallographiques de ces composés par couplage des techniques de diffraction et d'absorption de rayons X. Cette approche a permis de mettre en évidence l'isomorphisme entre les composés hexacyanoferrate d'actinide (IV) et de lanthanide (III) du début de la série, bien que de faibles variations apparaissent entre la sphère de coordination des cations actinides et lanthanides. Afin de comparer les adduits hexacyanoferrates du bloc f avec des composés analogues du bloc d, nous avons également caractérisé le composé de ferrocyanure d'hafnium. Il s'est avéré que ce composé est isomorphe de la famille des lanthanides de fin de série tels que l'ytterbium et le lutécium. En conclusion la relative identité structurale entre les composés de lanthanide (III) du début de série (La-Nd), d'actinide (IV) (Th-Pu) et d'hafnium (IV) est avérée au vu de la géométrie relativement constante du ligand cyano (pontant avec le fer) dans chacune des structures étudiées.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié la structure électronique de ces composés en s'appuyant sur les seuils d'absorption K du carbone et de l'azote, $L_{2,3}$ du fer et $M_{4,5}$ des actinides.

Cette sonde des orbitales moléculaires vacantes nous a tout d'abord permis d'interpréter phénoménologiquement les variations observés sur les seuils d'absorption (par comparaison avec le ferrocyanure de potassium). Il apparaît que les composés d'actinides présentent des spectres d'absorption semblables au ferrocyanure d'hafnium et significativement différents de ceux des ferrocyanures de lanthanide. En particulier, les données enregistrées aux seuils K du carbone et de l'azote sont significatives d'un recouvrement importants entre les orbitales de valence des actinides (ou de l'hafnium) et les orbitales π^* du ligand cyano. De même en examinant les orbitales de valence du fer via les seuils $L_{2,3}$, on remarque que les interactions An(IV)-cyano et Hf(IV)-cyano semblent perturber la liaison chimique entre le fer et le ligand cyano, pourtant électroniquement stable.

Pour appuyer les conclusions obtenues par lecture directe des seuils d'absorption, nous avons caractérisé la structure électronique par des calculs de chimie théorique basés sur la DFT. Bien que limitée par la taille des clusters moléculaires, cette approche permet de quantifier les propriétés électroniques dans l'état fondamental et de relier les effets observés expérimentalement à la structure électronique des états occupés. Nous avons ainsi montré que des interactions moléculaires entre les orbitales 5f et 6d des actinides avec les orbitales vacantes π^* du ligand cyano peuvent expliquer les déformations des seuils d'absorption. En contraste ces recouvrements sont fortement réduits dans le cas du néodyme. A l'aide de ces calculs, la simulation des seuils d'absorption a permis de reproduire l'allure des seuils d'absorption du carbone et de l'azote pour le composé Th(IV)/Fe(II). Pour aller plus loin dans la description de la structure électronique de ces composés, il serait intéressant d'augmenter la taille des clusters étudiés ou de se baser sur des calculs effectués sur des systèmes périodiques. Des calculs dans l'état excité pourraient également permettre d'améliorer la description du système.

Nous avons enfin discuté les spectres d'absorption UV-visible de ces composés. Ils mettent également en évidence la distinction entre actinides et lanthanides, les premiers présentant vraisemblablement des propriétés de transfert de charge métal-métal.

Ce large éventail de données expérimentales et théoriques permet de conclure sur le caractère accru des interactions entre les orbitales de valences dans les liaisons An(IV)/cyano par rapport aux liaisons Ln(III)/cyano et plus particulièrement pour les effets d'interaction π entre le ligand et les OA 5f et 6d des actinides. On notera également que cette étude confirme l'analogie régulièrement employée en chimie entre les cations An^{4+} et Hf^{4+} .

Pour compléter ce travail, une analyse de susceptibilité magnétique des composés d'actinides à l'état fondamental et à l'état excité (sous irradiation de la bande MMCT par exemple) pourrait confirmer leur appartenance à la Classe II de Robin&Day et permettre de mieux caractériser l'interaction métal-métal dans ces composés. Dans le même but, des mesures RPE seraient également utiles pour caractériser l'échange entre les deux centres métalliques.

Notre tentative pour influencer les propriétés électroniques en modifiant la taille et la morphologie des complexes (synthèse nanométrique) participe à cet effort de compréhension mais reste à un stade très prospectif.

Liste des figures :

Introduction

Figure 1 : première classification périodique des éléments publiée par Dimitri Ivanovich Mendeleïev en 1870

Figure 2 : classification périodiques des éléments de 1925 établis suite aux travaux d'Henry Moseley sur la charge des noyaux atomiques

Figure 3 : représentation tridimensionnelle de la cellule primitive d'un bleu de Prusse.

Figure 4 : Structure simplifiée du complexes $\text{Fe}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot (3\text{-pyCH}_2\text{OH})_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Figure 5 : Structure simplifiée du complexe $\{\text{Fe}(\text{L})\}_3\{\text{W}(\text{CN})_8\}_2\text{Cl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Figure 6 : Phases cristallographiques identifiées pour les complexes ferrocyanures de lanthanides

Figure 7 : Bilan des distances obtenues par DRX sur monocristal pour les complexes de type $\text{Ln}/\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{L}$

Figure 8 : Représentation schématique des recouvrements possibles entre deux orbitales

Figure 9 : Surfaces d'énergie potentielle pour les différentes classes de composés à valence mixte définies par Robin et Day.

Figure 10 : Ferrocyanure de manganèse selon l'axe [001]. Distribution de densités électroniques

Figure 11 : Fonctions de distribution radiales des orbitales 4f et 5d pour le cérium et 5f et 6d pour le thorium

Figure 12 : représentation schématique de la liaison trans-dioxo dans l'ion UO_2^{2+} .

Figure 13 : Variation des distances M-E (relatives aux distances La-E et U-E) dans les complexes $\text{M}[\text{N}(\text{OPH}_2)_2]_3$ et $\text{M}[\text{N}(\text{TePH}_2)_2]_3$ - M = Ln (a) et M = An (b).

Figure 14 : Comparaisons des différences de charge $q\text{M} - q\text{E}$ (E = O et Te) dans les complexes $\text{M}[\text{N}(\text{EPH}_2)_2]_3$.

Chapitre I

Figure 15 : Seuils d'absorptions pour un métal de transition 3d.

Figure 16 : Représentation schématique des transitions des seuils K du ligand et L du métal.

Figure 17 : Complexe $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{MCl}_2$.

Figure 18 : seuils d'absorption K du chlore pour les complexes $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{MCl}_2$.

Figure 19 : Exemple de spectres infra rouges enregistré pour les composés.

Figure 20 : Seuil K d'absorption du fer dans les composés $\text{An}(\text{IV})/\text{Fe}(\text{II,III})$.

Figure 21 : Suivie par spectrophotométrie des réactions entre ferricyanure et plutonium (IV) et neptunium (IV).

Figure 22 : Seuil K d'absorption du fer dans les composés $\text{An}(\text{IV})/\text{Fe}(\text{III})/\text{DMF}$.

Figure 23 : Seuil d'absorption L_3 du fer pour les composés $\text{An}(\text{IV})/\text{Fe}(\text{III})/\text{DMF}$ et $\text{An}(\text{IV})/\text{Fe}(\text{III})$, comparaison avec le ferricyanure de potassium.

Figure 24 : Seuil d'absorption L_3 du neptunium pour les composés $\text{Np}(\text{IV})/\text{Fe}(\text{III})/\text{DMF}$, $\text{Np}(\text{V})/\text{Fe}(\text{III})$ et $\text{Np}(\text{IV})/\text{Fe}(\text{II})$.

Figure 25 : Structure de $(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{Th}(\text{IV})(\text{DMF})_5(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_6]_3$.

Figure 26 : chaînes anioniques infinies du cristal

$(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{Th}(\text{IV})(\text{DMF})_5(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_6]_3$.

Figure 27 : Structure de $[\text{Th}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Figure 28 : Chaîne cationique du cristal $[\text{Th}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Figure 29 : polyèdres de coordination du thorium dans les deux complexes $\text{Th}(\text{IV})/\text{Fe}(\text{III})/\text{DMF}$.

Chapitre II

Figure 30 : spectre de diffraction des rayons X sur poudre pour le complexe Hf(IV)/Fe(II).

Figure 31 : Schéma descriptif de l'environnement sondé par EXAFS aux seuils K du fer et L₃ des actinides.

Figure 32 : Oscillations EXAFS enregistrées aux seuils K du fer pour les complexes synthétisés à partir de brique ferrocyanure.

Figure 33 : module et partie imaginaire de la FDPR aux seuils K du fer pour les complexes synthétisés à partir de brique ferrocyanure.

Figure 34 : Environnement local du fer déterminé à partir de l'analyse qualitative et comparative des données EXAFS obtenues au seuil K du fer.

Figure 35 : Oscillations EXAFS enregistrées aux seuils L₃ des actinides, du néodyme et de l'hafnium pour les complexes synthétisés à partir de brique ferrocyanure.

Figure 36 : module et partie imaginaire de la FDPR aux seuils L₃ des actinides, du néodyme et le l'hafnium.

Figure 37 : schéma des chemins de diffusion simple accessibles à l'aide de l'analyse des seuils du fer et des actinides par une procédure d'ajustement « classique ».

Figure 38: schéma du fragment An-N-C dans les complexes hexacyanoferrates.

Figure 39 : schéma des chemins de diffusion simple ou multiple pour les contributions du carbone au seuil L₃ des actinides ou de l'hafnium.

Figure 40 : Structure de (H₅O₂)[Th(IV)(DMF)₅(H₂O)]₂[Fe(III)(CN)₆]₃.

Figure 41 : oscillations EXAFS calculées dans le système modèle pour les contributions du carbone au seuil du thorium sur les deux fragments cis ($\theta=160^\circ$) et trans ($\theta=170^\circ$).

Figure 42 : somme des contributions de diffusion multiples représentées sur la figure X pour les deux types de géométrie du fragment An-N-C.

Figures 43 et 44 : Oscillations EXAFS aux seuils K du fer et L₃ du thorium et ajustements réalisés conjointement avec le modèle.

Figure 45 et 46 : Module et partie imaginaire de la FDPR au seuil L₃ du thorium et K du fer pour le complexe modèle et spectres ajustés à l'aide du modèle.

Figure 47 : Seuils d'absorption expérimentaux au suil L₃ du néodyme pour les composés Nd(III)/Fe(II) et Nd(III)/Fe(III).

Figure 48 : Seuil L₃ d'absorption du neptunium pour le complexe Np(IV)/Fe(II), comparaison avec les spectres simulés.

Figure 49 : Seuil L₃ d'absorption du plutonium pour le complexe Pu(IV)/Fe(II), comparaison avec les spectres simulés.

Chapitre III

Figure 50 : Diagramme orbitalaire du ligand cyano (CN⁻).

Figure 51 : Géométrie retenue (cluster K_{4,6} Fe(CN)₆) pour la simulation des structures électronique

Figure 52 : diagramme d'interactions orbitalaire du cation Fe²⁺ et des ligands CN⁻ obtenu à partir d'un calcul DFT sur le cluster K₄[Fe(CN)₆]

Figure 53 : diagramme d'interaction orbitalaire du cation Fe³⁺ (configuration 3d⁵) et des ligands CN⁻ obtenu à partir d'un calcul DFT sur le cluster K₄[Fe(CN)₆]⁺.

Figure 54 : Seuils L_{2,3} du fer pour les complexes ferricyanures et ferrocyanure.

Figure 55 : Schéma explicatif pour l'étude des transitions électroniques observées au seuil L_{2,3} du fer.

Figure 56: Seuils K de l'azote pour les complexes ferricyanures et ferrocyanure.

Figure 57 : Seuils K du carbone pour les complexes ferricyanures et ferrocyanure.

Figure 58 : Schéma explicatif pour l'étude des transitions électroniques observées au seuil K du fer.

Figure 59 : Géométrie des clusters utilisée pour la simulation des seuil $L_{2,3}$ du fer et K du carbone et de l'azote.

Figure 60 : Simulation par l'approche diffusion multiple du seuil d'absorption du carbone à partir des données obtenues par DFT.

Figure 61 : Seuil d'absorption du carbone pour le ferrocyanure de potassium, comparaison avec la simulation basée sur l'approche différence finie.

Figure 62 : Seuil d'absorption de l'azote pour le ferrocyanure de potassium, comparaison avec la simulation avec l'approche différence finie.

Figure 63 : Seuil d'absorption L_3 du fer pour le ferrocyanure de potassium, simulation avec l'approche différence finie.

Figure 64 : Seuil L_3 des ferrocyanures de potassium, cérium et néodyme.

Figure 65 : Seuils L_3 des ferrocyanures de potassium, uranium, neptunium et plutonium.

Figure 66 : Seuil L_3 du fer pour le ferrocyanure d'hafnium et pour le ferrocyanure de potassium

Figure 67 : résultats des ajustements des spectres d'absorption avec trois fonctions Lorentziennes pour les complexes ferrocyanures de potassium, de néodyme, de neptunium et d'hafnium.

Figure 68 et 69 : Seuils K du carbone et de l'azote des ferrocyanures de potassium, de cérium et néodyme.

Figure 70 et 71 : Seuils K du carbone et de l'azote des ferrocyanures de potassium, de thorium, d'uranium, de neptunium et de plutonium.

Figure 72 et 73 : Seuils K du carbone et de l'azote des ferrocyanures de potassium et d'hafnium.

Figure 74 : Seuil $M_{4,5}$ du thorium et du neptunium pour les complexes ferrocyanures.

Figure 75 : Seuils d'absorption M_5 pour le ferrocyanure de thorium et le nitrate de thorium

Figure 76 : Cluster $An(NC)_6(OH_2)_3^{2-}$. Prisme trigonal tricapé, avec l'actinide en rose, l'azote en bleu, le carbone en noir, l'oxygène en rouge et l'hydrogène en blanc.

Figure 77 : Diagramme d'interaction moléculaire pour le cluster $Th(CN)_6(OH_2)_3^{2-}$ entre le ligand CN^- et le cation Th^{4+} (configuration $5f^0$) obtenu pour la géométrie optimisée.

Figure 78 : Composition des orbitales moléculaires correspondant au groupe vert d'OM.

Figure 79 : Composition des orbitales moléculaires correspondant au groupe rouge d'OM.

Figures 80 : Composition des orbitales moléculaires correspondant au groupe bleu d'OM.

Figure 81 : Diagramme d'interaction moléculaire pour les cluster $Th(CN)_6(OH_2)_3^{2-}$, $Np(CN)_6(OH_2)_3^{2-}$, et $Pu(CN)_6(OH_2)_3^{2-}$ avec le ligand CN^- .

Figure 82 : Diagramme d'orbitales moléculaires pour les cluster $Nd(CN)_6(OH_2)_3^{2-}$, et $Np(CN)_6(OH_2)_3^{2-}$.

Figure 83 : Cluster $Fe-(\mu CN)_6-Th_6-\delta^-$.

Figure 84 Diagramme d'interactions orbitaire des cations Fe^{2+} et Th^{4+} avec les ligands CN^-

Figure 85 : Seuil d'absorption du carbone pour le ferrocyanure de thorium, comparaison avec la simulation basée sur l'approche différence finie.

Figure 86 : Seuil d'absorption du carbone pour le ferrocyanure de thorium, comparaison avec la simulation basée sur l'approche différence finie.

Figure 87 : Volume considérés dans un rayon de $4.8\text{\AA}$ autour du carbone et de l'azote pour le calcul des seuils d'absorption par la méthode de la différence finie.

Figure 88 : Simulation pour les seuils d'absorption K du carbone et de l'azote pour le composée $Th(IV)/Fe(II)$ en fonction de l'angle θ .

Figure 88b : Simulation des seuils d'absorption K de l'azote pour les composés Th(IV)/Fe(II) et Pu(IV)/Fe(II).

Figure 89 : Spectroscopie UV-visible du bleu de Prusse et des complexes ferricyanures et ferrocyanure.

Figure 90 : Spectres d'absorption UV-visible du complexe ferrocyanure de néodyme, du ferrocyanure de potassium, du nitrate de néodyme et somme algébrique de ces deux spectres.

Figure 91 : Spectres d'absorption UV-visible des composés Th(IV)/Fe(II), Np(IV)/Fe(II), Np(IV) aquo et ferrocyanure de potassium.

Figure 92 : Spectres d'absorption UV-visible des composés Hf(IV)/Fe(II) et Pu(IV)/Fe(II).

Figure 93 : Représentations schématiques des effets MMCT dans les hexacyanoferrates d'actinides.

Figure 94 : Représentation schématique des orbitales de valence π^* et comparaison avec les seuils d'absorption X correspondants.

Figures 95 : Seuils K de l'azote pour le composé Th(IV)/Fe(III)/DMF et comparaison avec le composé Th(IV)/Fe(II).

Figures 96 : Seuils K de l'azote pour le composé Pu(IV)/Fe(III)/DMF et comparaison avec le composé Pu(IV)/Fe(II).

Figure 97 : Seuils $N_{4,5}$ d'absorption X du plutonium pour les composés Pu(IV)/Fe(II) et Pu(IV)/Fe(III)/DMF.

Chapitre IV

Figure 98 : synthèse de nanoparticules de polymères inorganiques encapsulés dans des micelles de polymères organiques.

Figure 99 : Spectres EXAFS et FDPR comparés pour les composés Np(IV)/Fe(II)/PEG et Np(IV)/Fe(II).

Figure 100 : Résultats de l'ajustement EXAFS au seuil L_3 du neptunium et spectres expérimentaux. A gauche le spectre EXAFS ajusté, à droite le module de la TF et la partie imaginaire.

Figure 101 : Principe de fonctionnement du STXM (microscope à transmission des rayons X).

Figure 102 : Image de l'échantillon Np(IV)/Fe(II)/PEG

Figure 103 : Cartographie du fer et du neptunium dans la particule de PEG présentée précédemment.

Figure 104 : Zone 1 et 2 de la particule contenant le maximum de fer et de neptunium. Image enregistrée sous un faisceau incident focalisé à 15nm. Zoom sur la particule isolée pour effectuer une mesure de sa taille.

Liste des tableaux :

Chapitre I

Tableau 1 : Résultats de l'analyse des seuils du chlore par Kosimor et al.

Tableau 2 : Complexes synthétisés à partir de la brique moléculaire $\{FeII(CN)_6\}^{4-}$

Tableau 3 : Complexes synthétisés à partir de la brique moléculaire $\{Fe^{III}(CN)_6\}^{3-}$

Tableau 4 : Energie de vibration de la liaison cyano pour l'ion cyano non complexé, les complexes ferrocyanures et ferricyanures et le bleu de Prusse.

Tableau 5 : Bande de vibration infrarouge ν_{CN} du ligand cyano dans des composés de ferrocyanure d'actinide, de lanthanides et d'hafnium, comparaison avec le ferrocyanure.

Tableau 6 : Energie des maximum d'absorption et référence (entre parenthèse) pour les seuils L_3 et $N_{4,5}$. Les seuils d'absorption L_3 sont présentés sur es figure 48 et 49 (Chap.II-3-c).

Tableau 7 : Bilan des mécanismes réactionnels pour les réactions $An^{4+} + \{Fe^{III}/Fe^{II}CN_6^{4,3-}\}$ en solution aqueuse, potentiels redox standard, couple redox $\{Fe^{III}/Fe^{II}CN_6^{4,3-}\} = 650$ mV.

Tableau 8 : Energie des maximum d'absorption L_3 et $N_{4,5}$. Références pour les seuils L_3 d'absorption des cations An^{4+}

Tableau 9: données cristallographiques des complexes analysés

Tableau 10 : distances interatomiques pour les complexes (1) et (2).

Chapitre II

Tableau 11 : Groupes d'espaces et paramètres de mailles déterminés à partir de mesures DRX pour les complexes ferrocyanures de lanthanide et d'actinide.

Tableau 12 : Bilan des données DRX pour les composé $M(Y)/Fe(II)$.

Tableau 13 : Récapitulatif des chemins de diffusions utilisés dans le modèle à deux seuils et des paramètres associés pour l'ajustement des données expérimentales (*en italique*).

Tableau 14 : Récapitulatif des chemins de diffusions utilisés pour l'ajustement des données expérimentales relative au composé modèle $Th(IV)/Fe(III)/DMF$

Tableau 15 : distances moyennes et paramètres de l'ajustement des données EXAFS pour les complexes modèle $Th4/Fe3/DMF$ et distances obtenues DRX.

Tableau 16 : Résultats de l'ajustement des données EXAFS aux seuils du fer et des actinides (et hafnium) obtenue à l'aide du modèle à deux seuil.

Tableau 17 : distances inter atomique et paramètres caractéristiques dans la briques moléculaire $\{Fe(CN)_6\}$ pour les composés étudiés par EXAFS.

Tableau 18 : Distances en première sphère de coordination pour les ferro- et ferricyanure de néodyme et de lanthane et pour les ferrocyanures d'actinides.

Tableau 19 : Bilan de l'analyse de la structure Moléculaire des hexacyanoferates d'actinide, de lanthanides et d'hafnium

Chapitre III

Tableau 20 : Charges partielles et populations des couches électroniques calculées selon les méthodes de Mulliken et NBO pour $K_4[Fe(CN)_6]$.

Tableau 21 : charges partielles et population des couches électroniques calculées selon la méthode de Mulliken pour le complexe $K_4[Fe(CN)_6]^+$

Tableau 22 : Paramètres utilisés pour le traitement des seuils L_2 du fer des ferrocyanures d'actinides, de lanthanide et d'hafnium

Tableau 23 : Synthèse des différents types de cluster utilisé pour la simulation des structures électroniques, avantages et limitations pour chacun d'entre eux.

Tableau 24 : Comparaison entre les longueurs de liaison déterminées par EXAFS et la géométrie optimisée pour les clusters $An(NC)_6(OH_2)_3^{2-}$.

Tableau 25 : Composition de OM dans les composés $An(NC)_6(OH_2)_3^{2-}$

Tableau 26 : Fréquences de vibration infrarouge calculés pour les cluster moléculaires $Th(NC)_6(OH_2)_3$ et mesurées pour les complexes ferrocyanure d'actinides.

Tableau 27 : Répartition des charges calculés par les méthodes de Mulliken et NBO dans les clusters $Fe-(\mu CN)_6-Th_6-\delta_x^-$

Chapitre IV

Tableau 28 : Distances et angles obtenus par ajustement des spectres EXAFS pour le composé Np(IV)/Fe(II)/PEG, comparaison avec le « bulk » Np(IV)/Fe(II).

Liste des Abréviations

DFT : Density Functional Theory
DMF : Diméthylformamide
DOS : Density Of State
eV : électron-Volt
EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure
FDM : Finite Difference Method
FDPR: Fonction de Distribution Pseudo-Radiale
FT : Fourier Transform
IR : Infrarouge
IVCT : Inter Valence Charge Transfert
LMCT : Ligand Metal Charge Transfer
MS : Multiple Scatering
MLCT : Metal ligand Charge Transfert
MMCT : Metal Metal Charge Transfert
OA : Orbitale Atomique
OM : Orbitale Moléculaire
PEG : Polyéthylène glycol
RPE : Résonance Paramagnétique Electronique
SAX: Spectroscopie d’Absorption X
TF : Transformée de Fourier
XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure

Annexes

Annexes A :
« Chapitre I : méthodologie et stratégie de synthèse »

A-a) Détails des synthèses

a) Th(IV) / Fe(II)

La synthèse a été réalisée dans un milieu acide chlorhydrique 0.2 M pour éviter d'éventuelles réactions d'hydrolyse du thorium. On a préparé deux solutions à partir de $K_4[Fe(CN)_6]$ (commercial) (19.9 mg dans 2 ml d'HCl) et de nitrate de thorium (21.9 mg dans 2 ml d'HCl). Lors de l'ajout des deux solutions se forme immédiatement un précipité *blanc*. Le précipité est séparé par centrifugation puis lavé en trois étapes (eau acidifié, alcool et acétone). On remarque que le produit isolé prend progressivement une couleur *bleu/vert*, certainement due à la formation parallèle de bleu de Prusse par oxydation d'une faible quantité de Fe(II). Un essai en excès de thorium (Th : Fe =1.5) n'a pas permis de s'affranchir de la formation de bleu de Prusse.

b) Th(IV) / Fe(III)

On prépare préalablement une solution mère de fer (III) en partant du sel de $K_3[Fe(CN)_6]$ ($M=329.25$ g/mol), 1.8 g dans 20 ml et dilué par la suite (7.33 ml avec 2.67 ml d'eau) pour obtenir une concentration de 0.2 M. La préparation d'une solution mère concentrée (1M) de ferri- ou ferrocyanure n'est pas approprié car une forte concentration conduit rapidement à la formation de bleu de Prusse. La solution de thorium est obtenue par dissolution de 2.2 g de nitrate de thorium dans de l'acide chlorhydrique 0.2 M (3.85 ml) pour obtenir une concentration d'1 M. La synthèse du composé est réalisée par mélange équimolaire des deux solutions, on ajoute donc goutte à goutte 1 ml de la solution de thorium 1 M dans 5ml de $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 0.2 M. On n'observe pas de précipitation immédiate. Après 3 jours la solution jaune est troublée par la présence d'un précipité *blanc* qui est centrifugé et lavé de manière identique à la synthèse a).

c) Th(IV)/Fe(III) dans le diméthylformamide (DMF)

On prépare une solution de $K_3[Fe(CN)_6]$ (6.6 mg dans 0.2 ml d'HCl à 0.2M) dans laquelle on ajoute lentement une solution de nitrate de thorium préalablement dissous dans le diméthylformamide (14 mg dans 0.2 ml de DMF). Dans un premier temps, on n'observe pas de réaction ou de précipitation. Au bout de plusieurs jours on voit apparaître des *cristaux jaunes* qui, après examen au microscope optique, semblent être de deux types. Certains cristaux apparaissent avec une teinte *jaune/vert* alors que d'autres sont plutôt *oranges*. Ces cristaux sont isolés pour être analysés par diffraction des rayons X sur monocristaux.

d) U(IV)/Fe(II)

Etant donnée la sensibilité de l' U^{4+} à l'air, les synthèses contenant ce cation ont été réalisées en milieu aqueux désoxygéné sur une rampe à vide puis dans une boîte-à-gants sous argon (moins de 2 ppm d'O₂). La solution d' U^{4+} a été obtenue par dissolution de 67 mg d' UCl_4 ($M_w= 382$) dans 1 mL d'HCl 0.5M. La solution de ferrocyanure préparée à partir de 72 mg de $K_4[Fe(CN)_6]$, 5 H₂O dissous dans 1mL d'HCl 0,5M a été préalablement dégazée comme les solvants utilisés pour le séchage et le lavage du complexe formé. Dans la boîte-à-gants, on ajoute la solution d' U^{4+} au ferrocyanure pour obtenir un précipité vert. Le précipité est centrifugé et lavé 2 fois à l'acide avant d'être séché avec le THF. Le séchage est finalisé sous rampe à vide et l'échantillon est scellé dans un capillaire en verre.

e) U(IV)/Fe(III)

On prépare une solution d' U^{4+} comme pour la synthèse précédente par dissolution de 67 mg d' UCl_4 ($M_w = 382$) dans 1 mL d' HCl 0.5M. Le ferricyanure de potassium est dissous (64 mg) $K_3[Fe(CN)_6]$, $5H_2O$ dans 1mL d' HCl 0,5 M désaéré sur rampe à vide. L'ajout des deux solutions est effectué en boîte-à-gants sous argon. Un précipité vert/marron est obtenu après centrifugation, lavage (H_2O , THF) puis séché sur la rampe à vide.

f) Np(IV)/Fe(II)

Les synthèses réalisées avec le neptunium et le plutonium au cours de ce travail ont été effectuées en boîtes-à-gant en dépression pour de raison évidente de sécurité. La radioactivité de ces éléments ne permet pas de s'affranchir d'une barrière radiologique qui offre, en particulier, une protection contre la contamination. Les effets liés aux rayonnements de ces matériaux n'étant pas prépondérant sachant que ces éléments sont principalement des émetteurs alpha.

Pour effectuer les synthèses à base de neptunium (IV), nous devons, dans un premier temps, réduire le neptunium (V) de $NpO_2(OH)$, xH_2O à notre disposition sous forme d'hydroxide de neptunyle. Cette réaction est réalisée à l'aide d'hydroxylamine (NH_2OH). 16.4mg d'hydroxide de neptunyle ($NpO_2(OH)$) ont été dissout, dans de l'acide chlorhydrique 2.4 M. Le réducteur est ajouté en excès à la solution de neptunium (88.6 mg dans 1.02 ml d'eau). Le pH de la solution doit être maintenue proche de 0 pour éviter toute réaction d'hydrolyse au moment de la formation du $Np(IV)$. Nous avons donc utilisé la forme acide de l'hydroxylamine. La Figure B présente le suivi des espèces en solution par spectroscopie UV-visible au cours de la réduction.

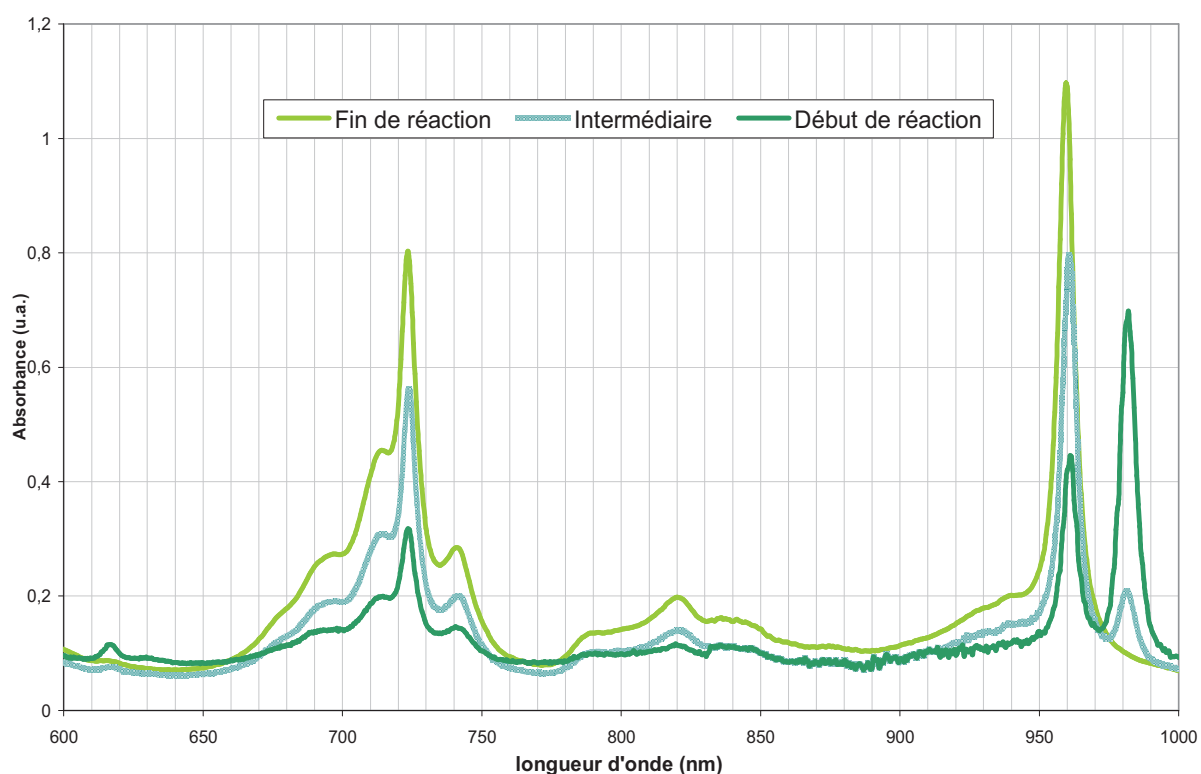


Figure B : Suivi de la réaction de réduction du neptunium(V) en neptunium(IV).

La disparition du pic caractéristique de la présence du neptunium (V) à 982 nm et l'accroissement des pics représentatifs du neptunium (IV) à 960 nm et 724 nm au cours du temps sont visibles sur la Figure B. Le suivi

par spectroscopie UV-visible permet de s'assurer de la fin de réaction. Par la loi de Beer-Lambert nous obtenons la concentration finale en neptunium (IV), soit 0.15 M (cuve de 0.1 cm et $127 \text{ M cm}^{-1} < \epsilon < 147 \text{ M.cm}^{-1}$).

100 μL de cette solution sont diluée dans 900 μL d'acide chlorhydrique à 2M. Une solution d'1 mL contenant la même concentration d'acide est préparée à partir de 8,8 mg de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. L'ajout de la solution de neptunium à la solution de ferrocyanure conduit à la formation immédiate d'un précipité rouge foncé. Ce précipité est séparé par centrifugation puis lavé trois fois dans HCL 2M avant d'être séché avec de l'éthanol puis de l'acétone.

g) Np(IV)/Fe(III)

Pour cette synthèse on reprend la solution de Np(IV) qui a été préparé préalablement. En parallèle 7 mg de ferricyanure sont dissous dans 900 μL d'acide chlorhydrique à 2M. 100 μL de la solution de Np sont ajoutés par ajouts de 10 μL à la solution contenant le ferrocyanure sous agitation. On observe la précipitation lente d'une poudre rouge foncé après 1 à 2 jours. On extrait le précipité par centrifugation puis on le lave selon la procédure habituelle avec le l'acide chlorhydrique de l'éthanol et de l'acétone.

h) Np(IV)/Fe(III)/DMF

On pèse 38 mg de ferricyanure de potassium dissous dans un mélange constitué de 500 μL d'HCL 2M et 500 μL de DMF. On dilue 50 μL de la solution de Np(IV) préparée lors de la synthèse h) dans 450 μL d'HCL à 2M puis on ajoute 500 μL de DMF. La solution contenant le neptunium est ajoutée à celle contenant le ferrocyanure. On observe la formation d'un précipité vert. Le précipité est séparé par centrifugation puis lavé avec 1mL de mélange eau/DMF (50/50). Après lavage le précipité devient marron.

i) Pu(IV)/Fe(II)

On utilise comme solution initiale le lot PuCA préparé et purifié par Christophe Amblard au cours de sa thèse. Ce lot est une solution de Pu en milieu acide nitrique 1M. La concentration en Pu dans cette solution, mesuré par spectrométrie α et spectrophotométrie est de $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

600 μL de cette solution sont dilué avec 400 μL d'HCl 2M. En parallèle 4.3 mg de ferrocyanure de potassium sont dissous dans 500 μL d'HCl 2M. Lors de l'ajout des deux solutions, la précipitation immédiate d'une poudre noire est observée. Cette poudre est centrifugé puis lavée trois fois par des solutions d'HCl 2M puis séchée avec de l'éthanol et de l'acétone.

j) Pu(IV)/Fe(III)

On utilise comme solution initiale le même lot PuCA de concentration en Pu (IV) $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ que lors de la synthèse précédente. On dilue 600 μL de cette solution avec 200 μL d'HCl 2M. En parallèle 3.5 mg de ferricyanure de potassium sont dissous dans 500 μL d'HCl 2M. L'ajout des deux solutions, ne conduit pas dans ce cas à une précipitation immédiate, une poudre noire se forme lentement après 10 jours. Ce précipité est centrifugé puis lavé trois fois par des solutions d'HCl 2M. Enfin il est séché avec de l'éthanol et de l'acétone.

k) Pu(IV)/Fe(III)/DMF

42 mg de de ferricyanure de potassium sont dissous dans 500 μL d'HCl 2M. On mélange cette solution à 500 μL de DMF pour obtenir une concentration en ferricyanure de 0.13 molaire. La solution mère de Pu utilisée pour cette synthèse (Pu Ruas-Dumas : $[\text{Pu}] = 2.14 \text{ M}$ et $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ M}$) est diluée dans l'acide chloridrique 2M et le DMF (50 μL dans 450 μL d'HCl et 500 μL de DMF) pour obtenir $[\text{Pu}] = 0.105 \text{ M}$. On ajoute progressivement la solution de plutonium par ajouts de 50 μL . Après 24 heures on observe la formation d'un précipité orange qui est lavé avec un mélange eau/DMF puis séché à l'éthanol.

l) Hf(IV)/Fe(II)

La synthèse a été réalisée dans un milieu acide chlorhydrique 0.5 M. Cette acidité ayant été optimisée pour d'une part éviter l'hydrolyse de l'hafnium et d'autre part pour diminuer la formation parasite de bleu de Prusse catalysée par l'acide. On prépare une solution à partir de $K_4[Fe(CN)_6]$ (8.4 mg dans 2 ml d'HCl) et une solution à partir de chlorure d'hafnium (6.4 mg dans 2 ml d'HCl). Un précipité *blanc* se forme immédiatement lors de l'ajout des deux solutions. Le précipité est séparé par centrifugation puis lavé (eau acidifié). Différents essais et mesure par DRX ont montré une dégradation et une amorphisation progressive du composé lors du séchage associée à la formation parasite de bleu de Prusse. Les analyses réalisées sur ce composé ont donc été faites sans séchage sur la poudre humide.

m) Ce(III)/Fe(II)

On prépare à partir de 40 mg de $K_4[Fe(CN)_6]$ dissous dans 500 μ L une solution de ferrocyanure et à partir de 40 mg du sel de $CeCl_3 \cdot 6H_2O$ dans 500 μ L une solution de cerium. La solution du cérium est ajoutée à la solution de ferrocyanure pour former directement un précipité marron clair qui est séparé par centrifugation et lavé deux fois à l'eau distillée avant d'être séché avec de l'éthanol.

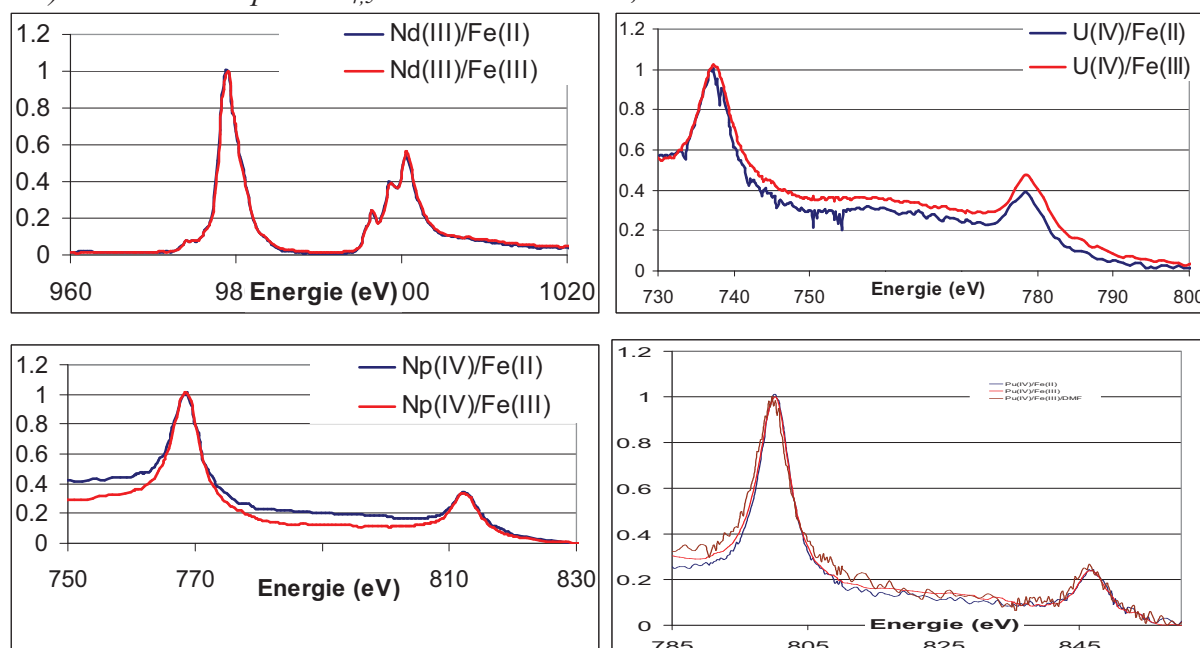
n) Nd(III)/Fe(II)

On prépare deux solutions à partir de 42 mg de $K_4[Fe(CN)_6]$ dissous dans 1ml d'eau et 36 mg du sel de $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ dans 1ml. La solution de néodyme est ajoutée à la solution de ferrocyanure pour former directement un précipité violet clair qui est séparé par centrifugation et lavé trois fois à l'eau distillée avant d'être séché avec de l'éthanol et de l'acétone.

o) Nd(III) / Fe(III)

On prépare deux solutions à partir de 33 mg de $K_3[Fe(CN)_6]$, 4 H_2O dissous dans 1ml d'eau et 36 mg du sel de $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ dans 1ml. La solution de néodyme est ajoutée à la solution de ferrocyanure pour former, après ajout d'1 mL d'éthanol au milieu réactionnel, un précipité marron clair qui est séparé par centrifugation et lavé trois fois avec un mélange eau distillée/éthanol avant d'être séché avec de l'éthanol.

A-b) Seuils d'absorption $N_{4,5}$ des actinides et $M_{4,5}$ des lanthanides



Annexes B :
Chapitre II : structure moléculaire des hexacyanoferrates d'actinides

B-a) Analyses DX du composé Hf(IV)/Fe(II)

Le précipité blanc formé lors de la réaction du ferrocyanure avec l'hafnium n'est pas séché et se présente sous la forme d'une pâte blanche. Cette pâte est placée sur un support et protégé de la déshydratation à l'aide d'un scotch Kapton® durant l'enregistrement des spectres de diffraction.

Le spectre de diffraction des rayons X sur poudre ont été enregistrés entre 10° et 60° (θ-2θ mode) avec un diffractomètre Bruker D8 Advance (Cu Kα_{1,2} radiation, λ = 1.5418 Å) équipé d'un détecteur linéaire « Lynx-eye ». Un pas de 0.01° et un temps de comptage de 1,5 s par pas ont paramétré pour l'enregistrement du spectre.

B-b) Conditions d'enregistrement des spectres EXAFS, extraction, procédure pour l'ajustement des spectres EXAFS

- Préparation des échantillons :

Les échantillons ont été préparés sous la forme de pastilles. Chacun des solides synthétisés est mélangé à du polyéthylène dissous à l'aide de toluène. La poudre ainsi obtenue est pressées pour obtenir une pastille qui introduite dans une cellule spécifique pour les échantillons radioactifs dans laquelle les échantillons sont doublement confinés.

- Caractéristiques des lignes de lumière et conditions d'enregistrement des spectres :

Les spectres EXAFS enregistrés au seuil du fer pour les composés Hf(IV)/Fe(II), Th(IV)/Fe(II), Th(IV)/Fe(III)/DMF, Np(IV)/Fe(II), Np(IV)Fe(III)/DMF, Pu(IV)/Fe(II) et Pu(IV)/Fe(III)/DMF ont été enregistrés sur la ligne de lumière 11-2 du synchrotron SSRL (Stanford, USA). Cette ligne de lumière est équipée d'un monochromateur à double cristal refroidi à l'azote liquide. Le faisceau est focalisé à l'aide des deux miroirs courbes au rhodium. Les seuils d'absorptions sont enregistrés en transmission avec deux chambre d'ionisation pour I0 et I1 est les intensités sont normalisés (log(I0/I1)). L'énergie est normalisée par rapport à une feuille de fer métallique (premier point d'inflexion 7112 eV).

Les spectres EXAFS enregistrés aux seuils des actinides pour les composés Th(IV)/Fe(II), Th(IV)/Fe(III), Th(IV)/Fe(III)/DMF, Np(IV)/Fe(II), Np(IV)/Fe(III), Np(IV)Fe(III)/DMF, Pu(IV)/Fe(II) et Pu(IV)/Fe(III)/DMF ont été enregistrés sur la ligne de lumière BM20 (ROBLE) du synchrotron ESRF (Grenoble, FRANCE). Cette ligne de lumière est équipée d'un monochromateur à double cristal refroidi par eau. Le faisceau est focalisé avec un miroir au platine collimateur. Les spectres sont enregistrés avec un détecteur à 13 éléments au germanium (fluorescence). L'énergie est calibrée à partir d'une feuille de zirconium métallique (maximum d'absorption à 18014 eV).

Le spectre EXAFS enregistrés au seuil de l'hafnium pour le composé Hf(IV)/Fe(II) a été enregistrés sur la ligne de lumière MARS du synchrotron SOLEIL (Saclay, FRANCE). Cette ligne de lumière est équipée d'un monochromateur à double cristal refroidi par eau. Les faisceau est focalisé avec un miroir au platine collimateur.

Les spectres sont enregistrés avec un détecteur à 13 éléments au germanium (fluorescence). L'énergie est calibrée à partir d'une feuille d'hafnium métallique (premier point d'inflexion 9561 eV).

- Extraction des spectres EXAFS et transformée de Fourier :

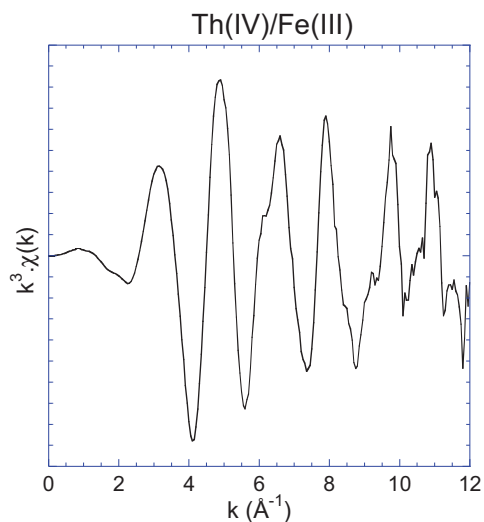
Le traitement des données a été effectué avec le code Athéna. Le E_0 est fixé au maximum d'absorption du seuil. On soustrait une fonction linéaire au pré seuil et une combinaison de fonction « splines » cubiques au seuil selon la procédure de Lengeler–Eisenberg.

Les fonctions de distribution Pseudo radiales sont obtenu en utilisant le code Artémis par transformée de Fourier du spectre EXAFS entre 1.1 et 12 $\text{\AA}^{-1}$.

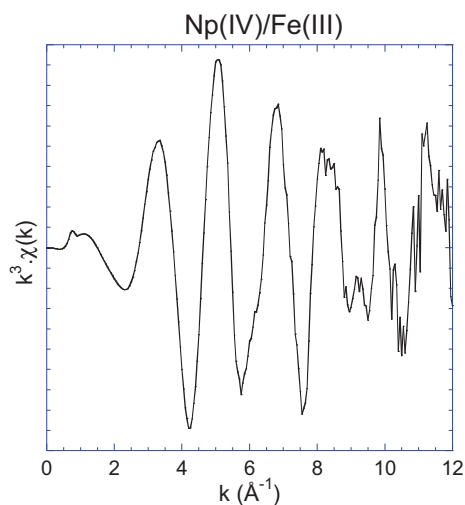
- Procédure d'ajustement :

Les spectres expérimentaux sont ajustés à l'aide du programme Artémis à partir des phases et amplitudes calculées par le programme FEFF84 pour le composé Th(IV)/Fe(III)/DMF et les analogues An(IV)/Fe(III)/DMF (input Annexe B-e) et des paramètres d'ajustements décrits ChapII. Les paramètres sont ajustés par minimisation du paramètre R-factor calculé par la méthode des moindres carrés.

B-c) Spectre EXAFS de Th(IV)/Fe(III) au seuil du thorium



B-d) Spectre EXAFS Np(IV)/Fe(III) au seuil du neptunium



B-e) Calculs avec le programme FEFF des phases et amplitude EXAFS basés sur la structure DRX de Th(IV)/Fe(III)/DMF

Seuil L3 du thorium

```

TITLE  Pu(IV)/Fe(II)- dNp-O longues Pu L3 edge energy = 18200 eV
EDGE    L3
S02      1
CONTROL 1      1      1      1      1      1
PRINT   5      0      0      0      0      0
SCF      5.4
*1      30      0.015  10
FMS      5.4
*1
AFOLP
UNFREEZEF
SIG2 0.0045
CORRECTIONS 0 0
XANES  5 .05 .2
LDOS -40 40 1
EXCHANGE 0 12 0
RMAX      6
POTENTIALS
*      ipot  Z  element      l_scm  l_fms  stoichiometr
0      94    Pu
1      26    Fe      3      2      3      0.001
2      6     C      1
3      7     N      1      1
4      8     O      1      1
5      1     H      1      1
24
24
8
8

ATOMS
0      0      0      0      Pu      0
-0.887561655  1.537301881  1.600324103  3      N      2.39
-0.887561655  -1.537301881  1.600324103  3      N      2.39
-0.887561655  -1.537301881  -1.600324103  3      N      2.39
-0.887561655  1.537301881  -1.600324103  3      N      2.39
1.77512331    0      1.600324103  3      N      2.39
1.77512331    0      -1.600324103  3      N      2.39
1.235  2.139082747  0      4      O      2.47
1.235  -2.139082747  0      4      O      2.47
-2.47  0      0      4      O      2.47
.....
-3.618704005  6.267779194  -3.949825496  3      N      8.245071021
-3.618704005  6.267779194  3.949825496  3      N      8.245071021
-3.618704005  -6.267779194  3.949825496  3      N      8.245071021
7.23740801    0      -3.949825496  3      N      8.245071022
7.23740801    0      3.949825496  3      N      8.245071022END

```

Seuil K du fer

```

TITLE  Fe170_Th thomas
HOLE  1  1.0
EXAFS
RPATH  6
CONTROL 1 1 1 1 1 1
PRINT 0 0 0 0 3
SCF 6.78 1 40 0.015 10
EXCHANGE 0 4 0

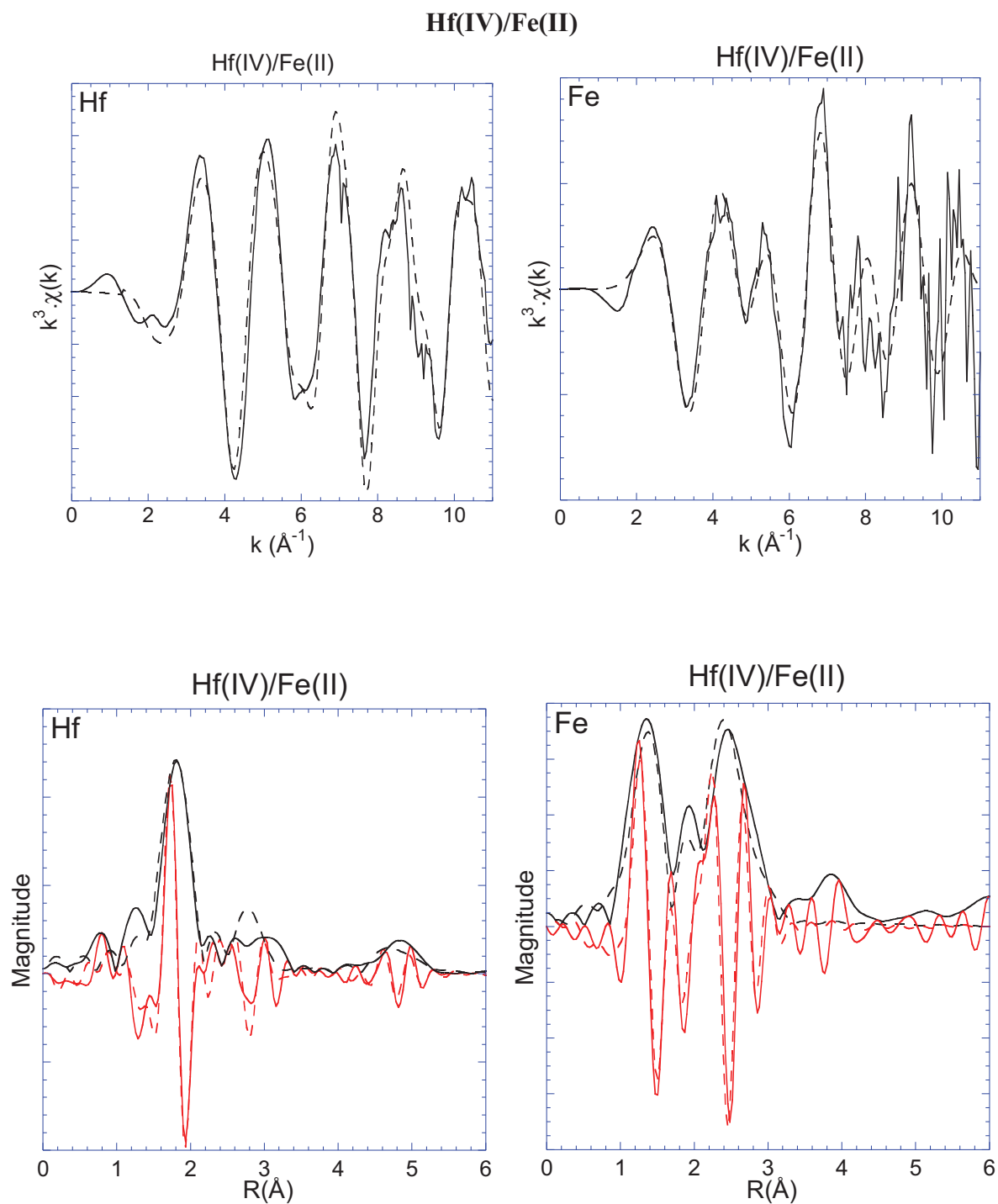
POTENTIALS
0 26 Fe
1 6 C
2 7 N
3 1 H
4 8 O
5 90 Th

```

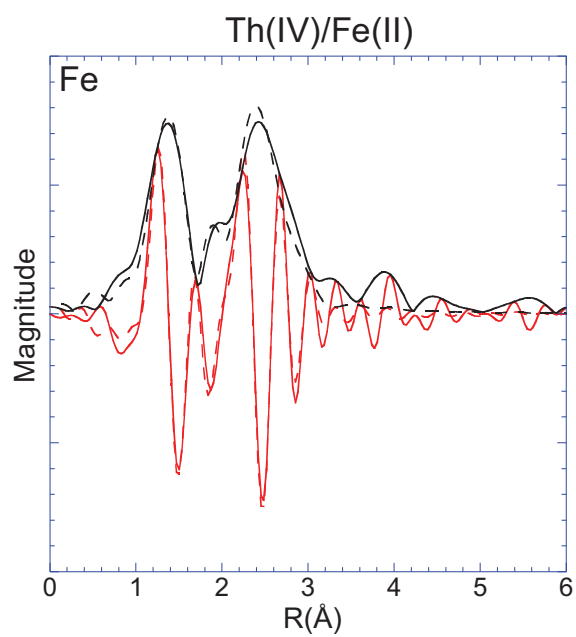
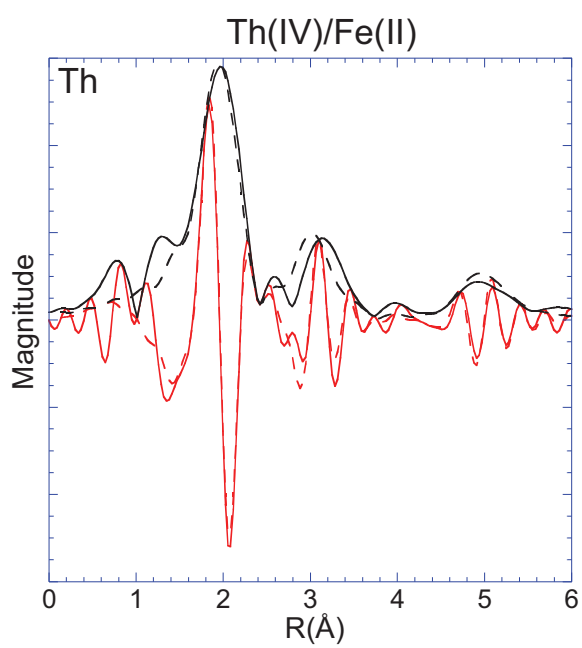
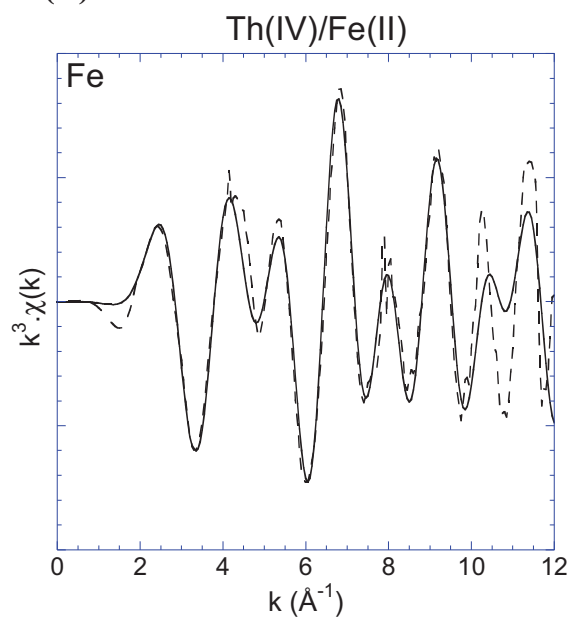
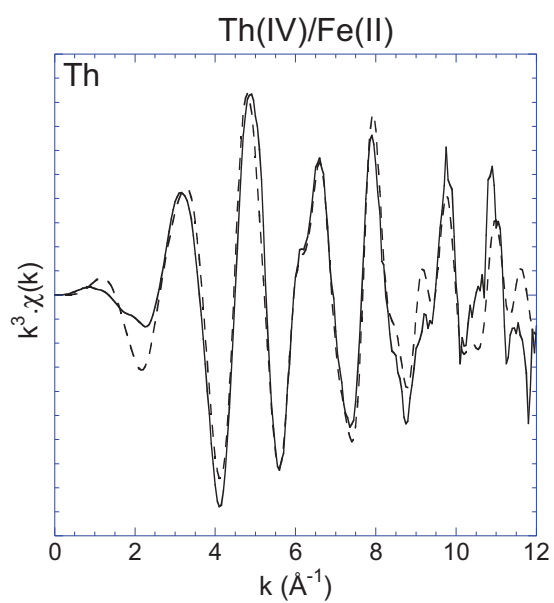
ATOMS

0.0000	0.0000	0.0000	0	Fe			
0.0000		-1.2667		-1.1942	1	C	1.9227
1.2667		1.1942		-0.81634	1	C	1.9228
-1.1446		1.4613		0.57920	1	C	1.9445
1.1446		-1.4613		-0.57929	1	C	1.9445
0.98363		0.10445		1.6854	1	C	1.9542
.....							
-2.2083		-4.5643		5.1083	3	H	7.1975
2.2082		4.5642		-5.1084	3	H	7.1975

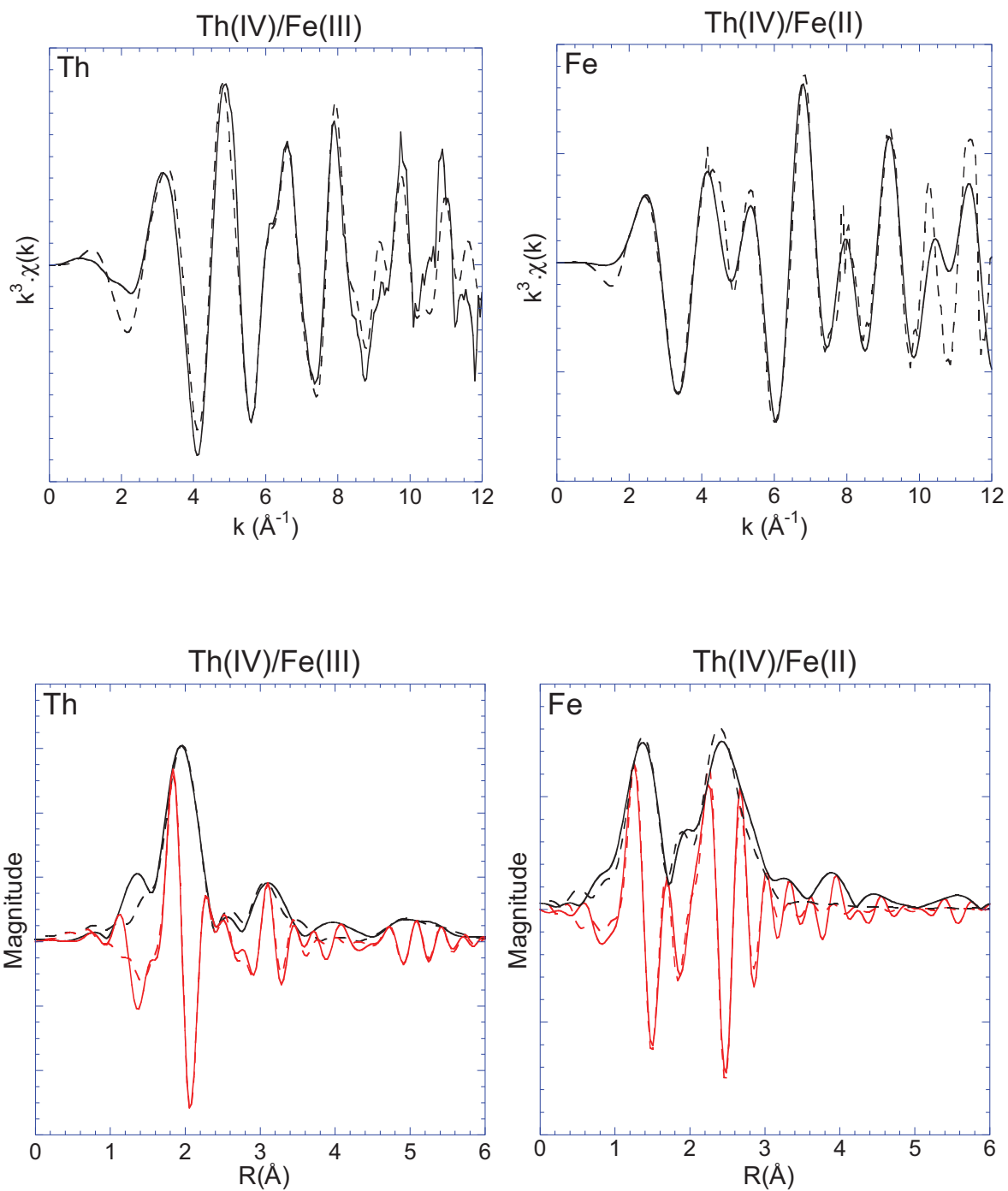
B-f) Fits EXAFS ajusté selon la procédure décrite ChapII-2 et Annexe B-b



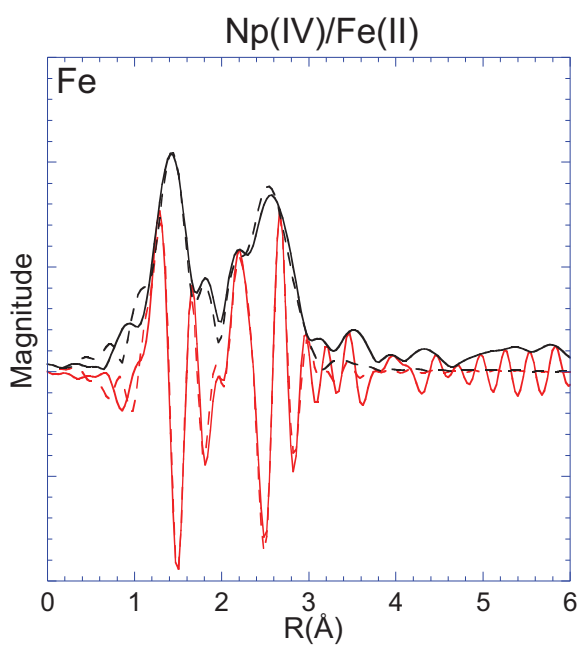
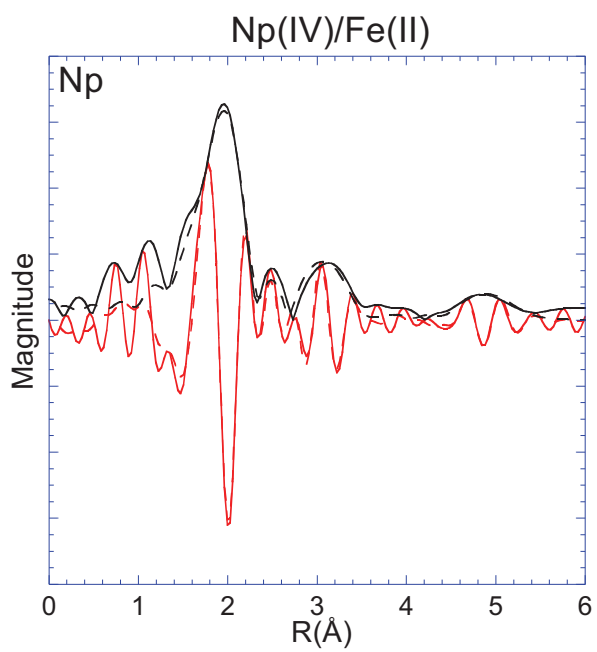
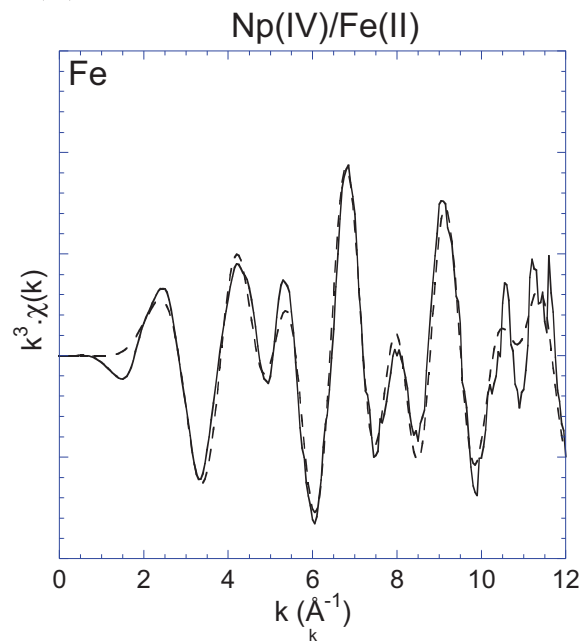
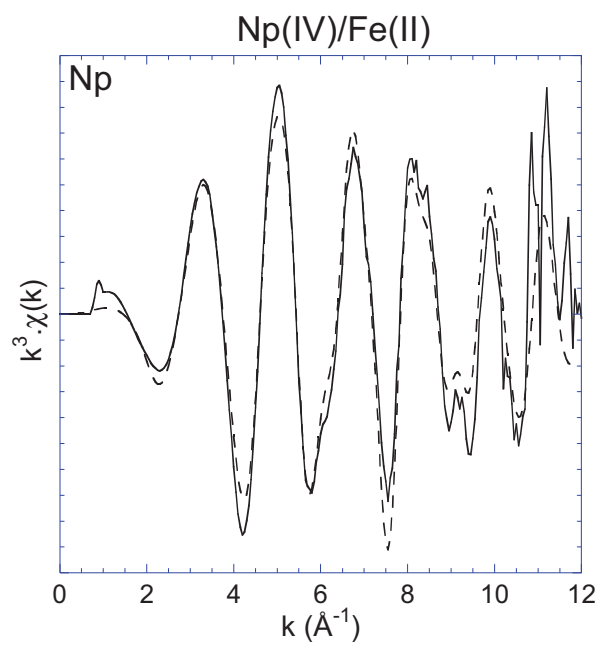
Th(IV)/Fe(II)



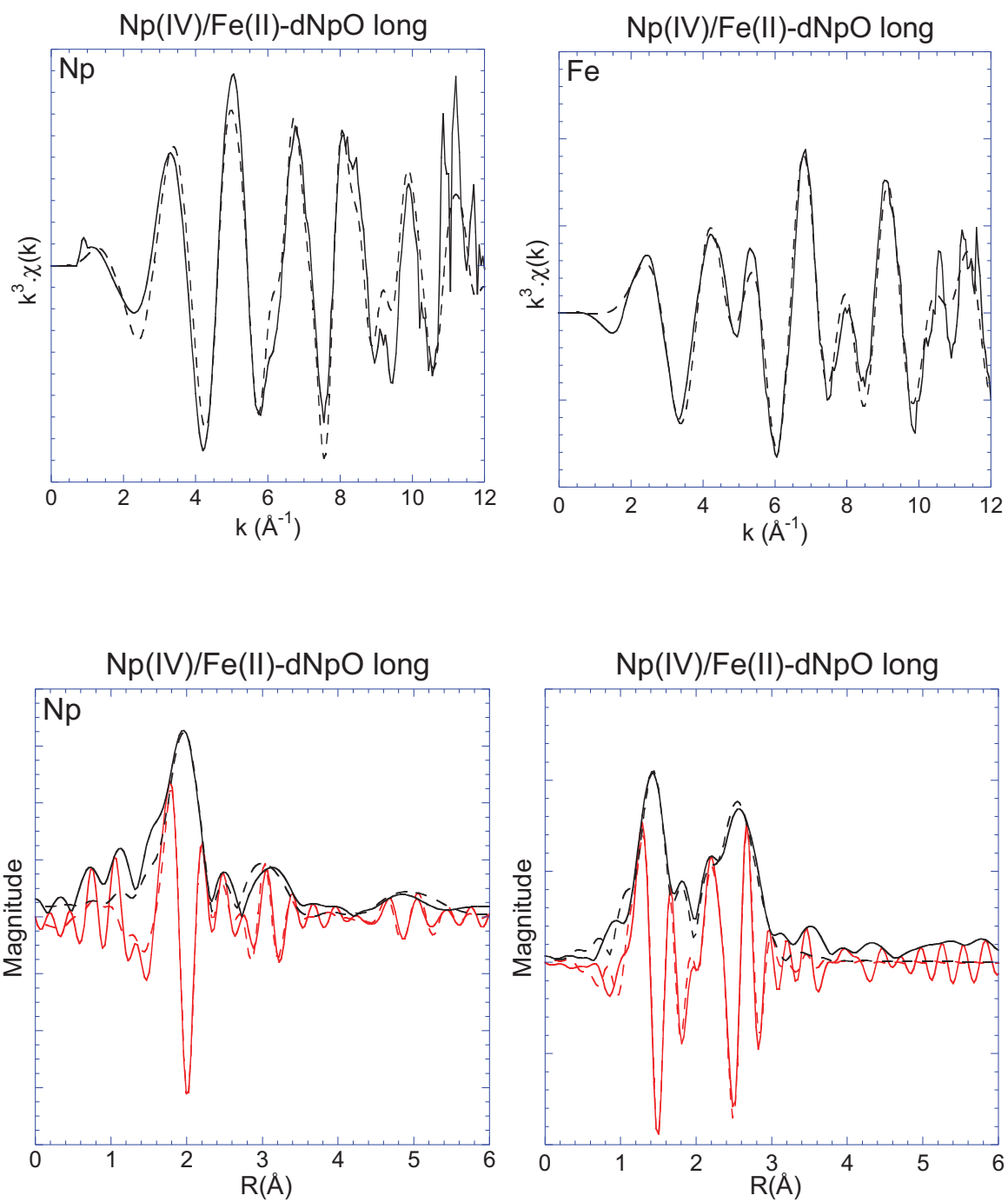
Th(IV)/Fe(III) ajusté avec le seuil K du fer du composé Th(IV)/Fe(II)



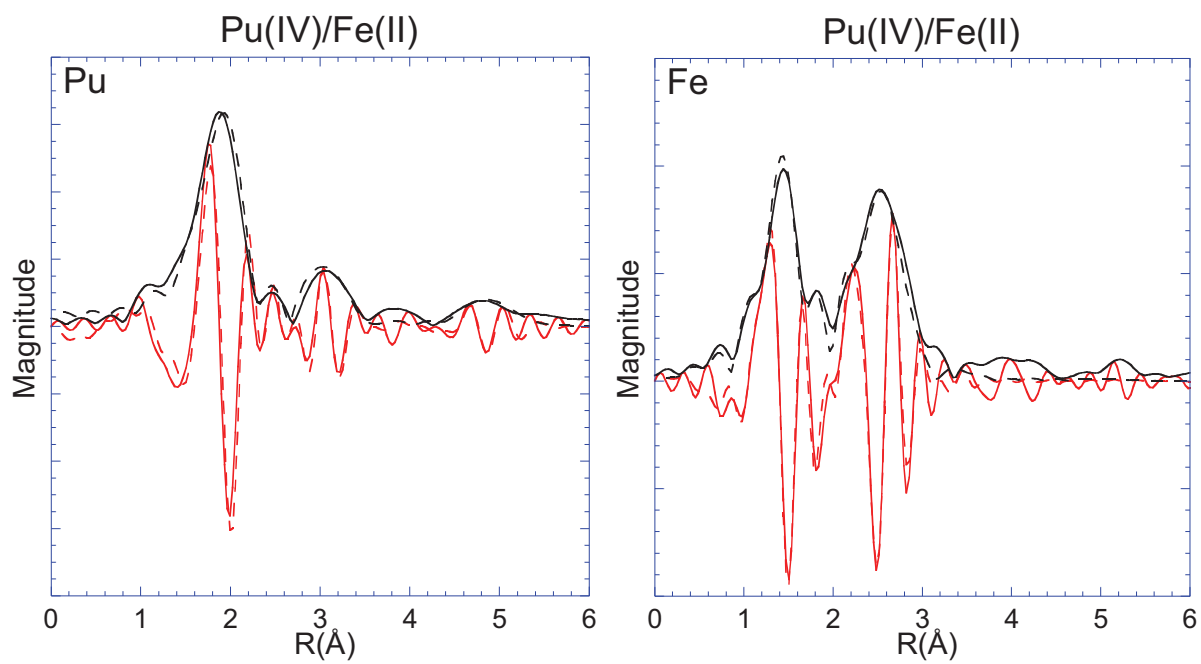
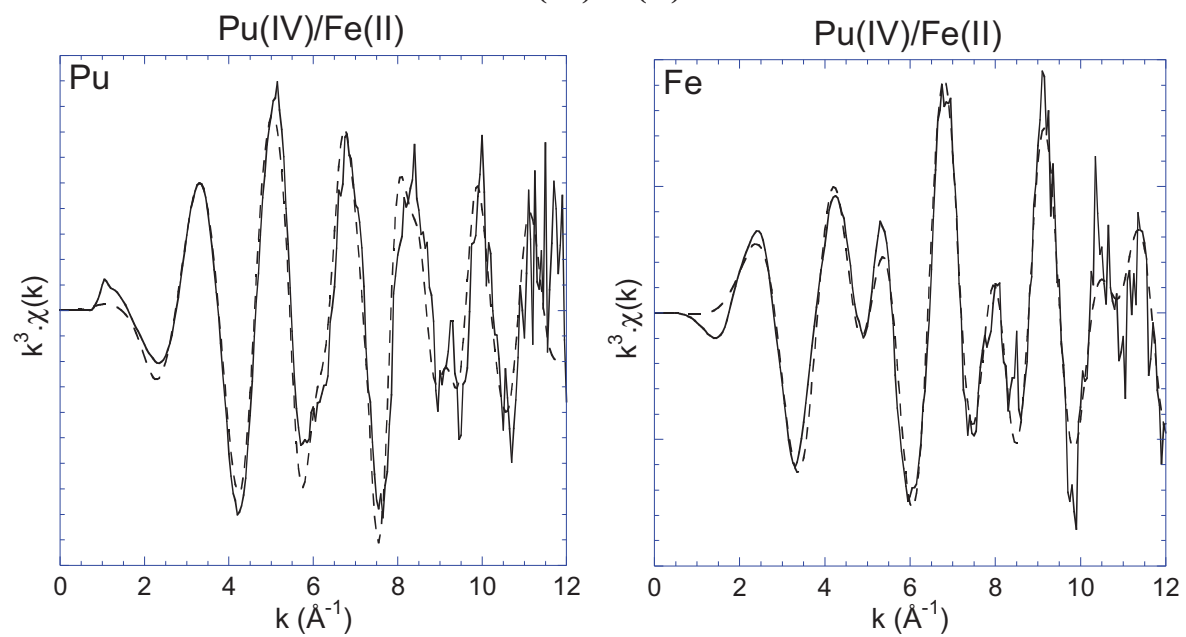
Np(IV)/Fe(II)

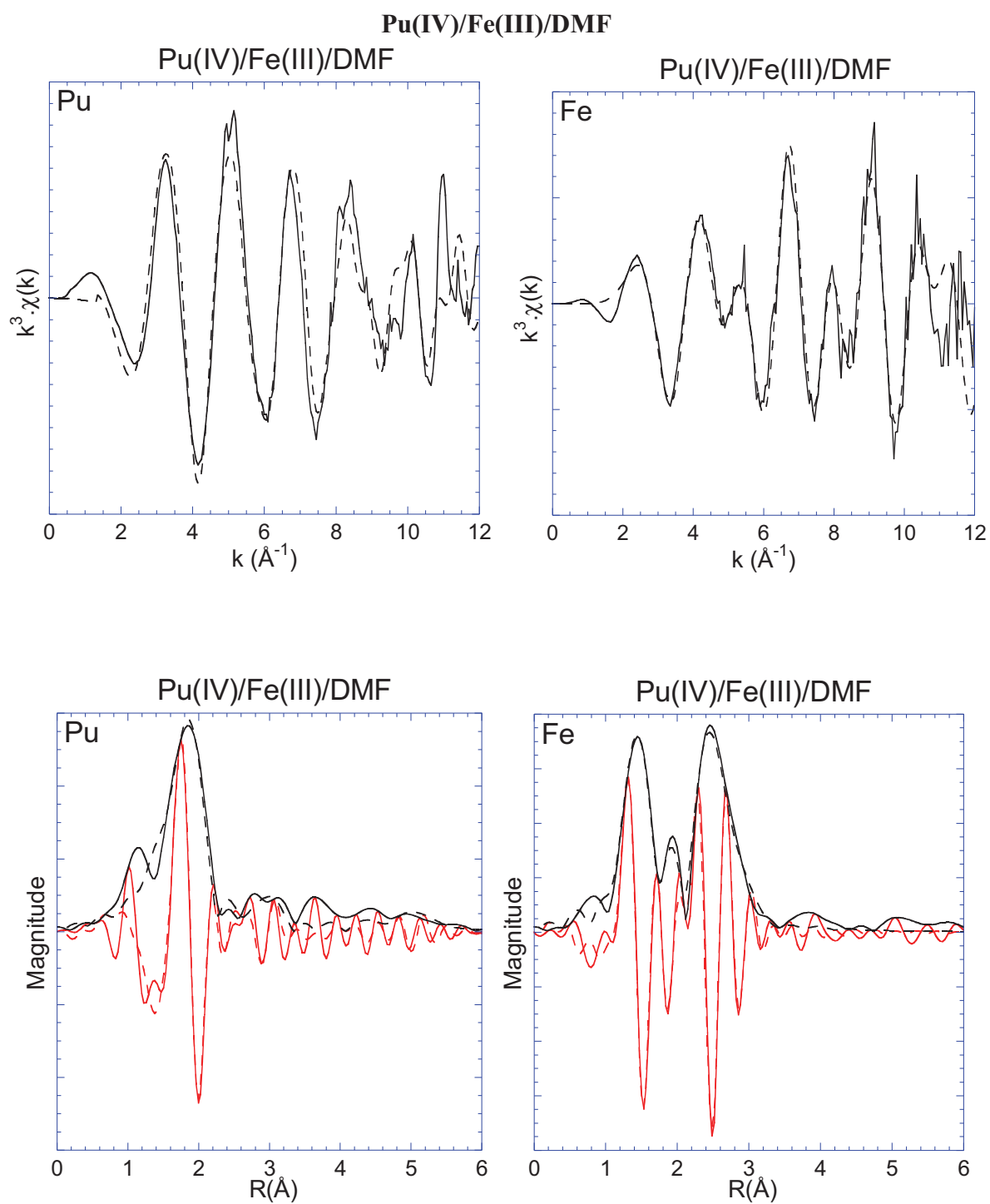


Np(IV)/Fe(III) ajusté en forçant Np-O>Np-N



Pu(IV)/Fe(II)





g) Fichiers « input » FEFF84 pour la simulation des seuils d'absorption de Np(IV)/Fe(II) et Pu(IV)/Fe(II)

Np(IV)/Fe(II) distances Np-O courtes

```

TITLE  Np(IV)/Fe(II) - dNp-O courtes Nd L3 edge energy = 17618 eV
EDGE   L3
S02    1
CONTROL 1      1      1      1      1      1
PRINT   5      0      0      0      0      0
SCF     5.4
*1      30      0.015  10
FMS     5.4
*1
AFOLP UNFREEZEF
SIG2 0.0045
CORRECTIONS 0 0
XANES  5 .05 .2
RMAX    6
POTENTIALS
* ipot  Z  element      l_scm  l_fms  stoichiometr
0      93  Np          3      3      0.001
1      26  Fe          2      2      4
2       6  C           1      1      24
3       7  N           1      1      24
4       8  O           1      1      8
5       1  H           1      1      8

ATOMS
0      0      0      0      Np      0
-1.149999977  1.991858389  0      4      O      2.299999954
-1.149999977  -1.991858389  0      4      O      2.299999954
2.299999955  0      0      4      O      2.299999955
-1.819687054  0      -1.640499583  3      N      2.449999971
-1.819687054  0      1.640499583  3      N      2.449999971
....
3.595398506  -6.227412886  -4.19155599  3      N      8.323262779
END

```

Np(IV)/Fe(II) distances Np-O longues

```

TITLE  Np(IV)/Fe(II) - dNp-O longues Nd L3 edge energy = 17618 eV
EDGE   L3
S02    1
CONTROL 1      1      1      1      1      1
PRINT   5      0      0      0      0      0
SCF     5.4
*1      30      0.015  10
FMS     5.4
*1
AFOLP UNFREEZEF
SIG2 0.0045
CORRECTIONS 0 0
XANES  5 .05 .2
RMAX    6
POTENTIALS
* ipot  Z  element      l_scm  l_fms  stoichiometr
0      93  Np          3      3      0.001
1      26  Fe          2      2      4
2       6  C           1      1      24
3       7  N           1      1      24
4       8  O           1      1      8
5       1  H           1      1      8

ATOMS
0      0      0      0      Np      0
0.891275303  1.543734107  -1.607020019  3      N      2.4
0.891275303  -1.543734107  -1.607020019  3      N      2.4
0.891275303  -1.543734107  1.607020019  3      N      2.4
0.891275303  1.543734107  1.607020019  3      N      2.4
-1.782550605  0      -1.607020019  3      N      2.4
-1.782550605  0      1.607020019  3      N      2.4
2.52      0      0      4      O      2.52
....
3.576830282  -6.195251778  -4.158076425  3      N      8.274325291
END

```

Pu(IV)/Fe(II) distances Np-O courtes

```

TITLE Pu(IV)/Fe(II)- dNp-O courtes Pu L3 edge energy = 18200 eV
EDGE L3
S02 1
CONTROL 1 1 1 1 1 1
PRINT 5 0 0 0 0 0
SCF 5.4
*1 30 0.015 10
FMS 5.4
*1
AFOLP UNFREEZEF
SIG2 0.0045
CORRECTIONS 0 0
XANES 5 .05 .2
LDOS -40 40 1
EXCHANGE 0 12 0
RMAX 6
POTENTIALS
* ipot Z element l_scm l_fms stoichiometr
0 94 Pu 3 3 0.001
1 26 Fe 2 2 4
2 6 C 1 1 24
3 7 N 1 1 24
4 8 O 1 1 8
5 1 H 1 1 8

ATOMS
0 0 0 Pu 0
-2.295 0 0 4 O 2.295
1.1475 1.987528302 0 4 O 2.295
1.1475 -1.987528302 0 4 O 2.295
1.796662463 0 1.619742262 3 N 2.419
1.796662463 0 -1.619742262 3 N 2.419
-0.898331232 1.555955335 1.619742262 3 N 2.419
....
-3.629473582 -6.286432648 3.969243655 3 N 8.27328285
END

```

Pu(IV)/Fe(II) distances Np-O longues

```

TITLE Pu(IV)/Fe(II)- dNp-O longues Pu L3 edge energy = 18200 eV
EDGE L3
S02 1
CONTROL 1 1 1 1 1 1
PRINT 5 0 0 0 0 0
SCF 5.4
*1 30 0.015 10
FMS 5.4
*1
AFOLP UNFREEZEF
SIG2 0.0045
CORRECTIONS 0 0
XANES 5 .05 .2
LDOS -40 40 1
EXCHANGE 0 12 0
RMAX 6
POTENTIALS
* ipot Z element l_scm l_fms stoichiometr
0 94 Pu 3 3 0.001
1 26 Fe 2 2 4
2 6 C 1 1 24
3 7 N 1 1 24
4 8 O 1 1 8
5 1 H 1 1 8

ATOMS
0 0 0 Pu 0
-0.887561655 1.537301881 1.600324103 3 N 2.39
-0.887561655 -1.537301881 1.600324103 3 N 2.39
-0.887561655 -1.537301881 -1.600324103 3 N 2.39
-0.887561655 1.537301881 -1.600324103 3 N 2.39
1.77512331 0 1.600324103 3 N 2.39
1.77512331 0 -1.600324103 3 N 2.39
1.235 2.139082747 0 4 O 2.47
1.235 -2.139082747 0 4 O 2.47
....
7.23740801 0 3.949825496 3 N 8.245071022
END

```

Annexes C :
« Chapitre III : Structure électronique »

a) Paramètres calculs CN, (fichier d'entrée du programme ADF)

```
#!/bin/csh -f
# Script to run ADF generated by Cerius2oADF version 1.0
#-----
if (-e ./logfile) rm logfile
#-----
$ADFBIN/adf <<eor
Title  ADF calculation from Cerius2
Units
    Length  angstrom
    Angle   degrees
End
Integration  6.0
Charge -1
Atoms
C      0.0000      0.0000      0.0000
N      0.0000      0.0000      1.2700
End
Basis
    Type TZ2P
    Core none
End
XC
GGA BP86
End
Disk NoFit NoBasis
SCF
    Iterations  100
    Converge  1.000E-05
    Mixing  0.06
    DIIS  N=10 OK=0.500 CX=5.00 CXX=25.00 BFAC=0.00
    LShift  0.00
End
Geometry
End
eprint
sfo noeig noovl
orbpoper -30 30
end
End Input
eor
if (-e TAPE21) mv TAPE21 cn.t21
rm DUMF* SCRTC* TAPE* FILE* logfile
```

b) Bilan structure $K_3,4\{Fe(CN)_6\}$

Le tableau A résume les distances pour le ferrocyanure et le ferricyanure mesurées ou calculées selon différentes conditions. Des calculs sur les anions ferrocyanures et ferricyanure $Fe(CN)_6^{4,3-}$ ont été effectués par DFT et les résultats des optimisations géométriques sur ces systèmes sont indiqués dans le tableau 1. Les structures cristallographiques, définies par DRX sur poudre, des sels de ferrocyanures et ferricyanure de potassium sont également référencés.

Composé	Analyses	d Fe-C (Å)	d C-N (Å)
K ₄ Fe ₂ (CN) ₆	DFT (Oh) ss K ⁺	1.964	1.164
	DFT (Td) ac K ⁺	1.921	1.178
	EXAFS (solution)[E]	1.920	1.180
	EXAFS (solide)	1.920	1.170
	DRX (Cc) [C]	1.909 1.914 1.922 1.926 1.944	1.18 1.164 1.167 1.144 1.098
	DRX C2/c	1.916 1.917 1.920 1.942	1.162 1.16 1.156 1.100
K ₃ Fe ₃ (CN) ₆	DFT (Oh) ss K ⁺ [D]	1.960	1.180
	EXAFS (solution) [E]	1.920	1.180
	EXAFS (solide)	1.920	1.170
	DRX [A]	1.930	1.150
	DRX [B]	1.940	1.150

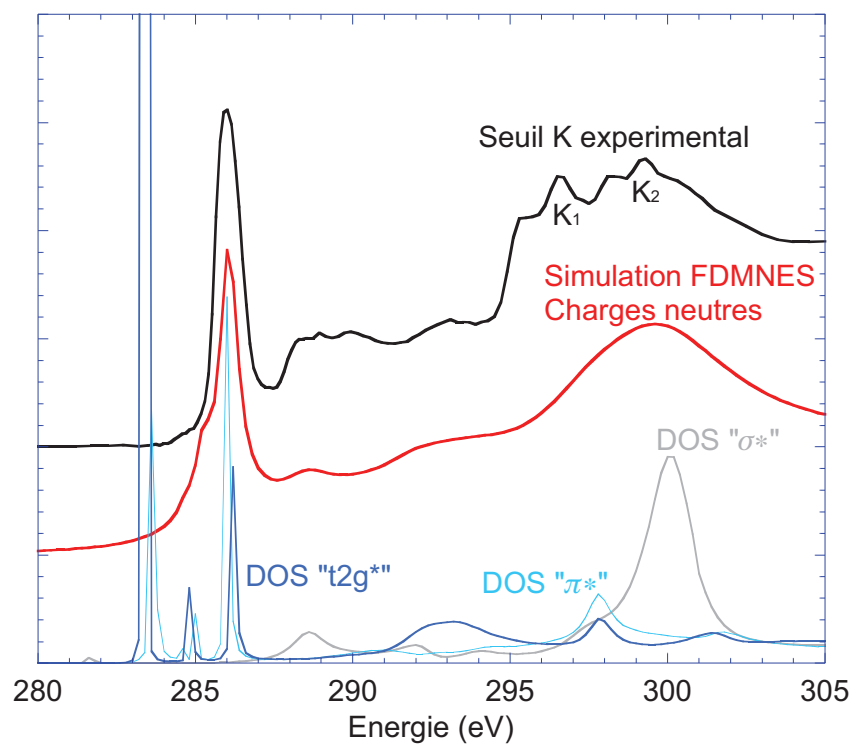
Tableau A : récapitulatif des distances dans les complexes $Fe(CN)_6$

REFERENCES :

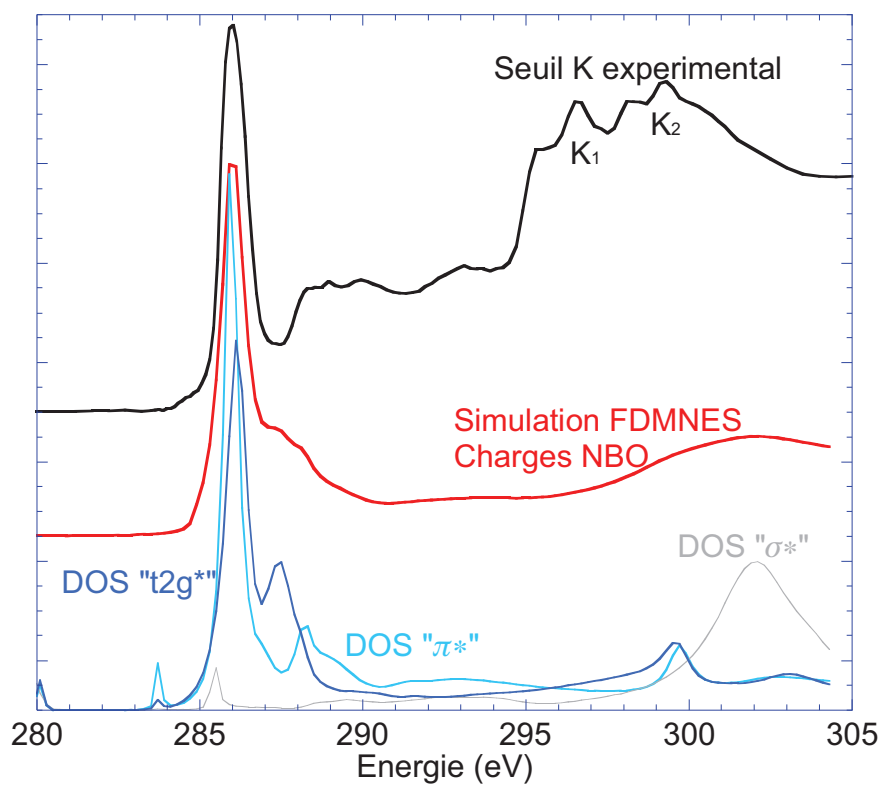
- A = Figgis & al. Aust.J.Chem. 1978
 B = Murioka & al. J.Phys.Soc.Jpn.1985
 C = Hayakawa & al JACS 2004
 D = Ryde &al. In Theoretical and Computational Chemistry 2001
 E = Siegbahn & al. M. R. A. Chem. ReV. 2000

c) Simulation FDMNES de $K_4\{Fe(CN)_6\}$ seuil K du carbone avec charge NBO et atomes neutres :

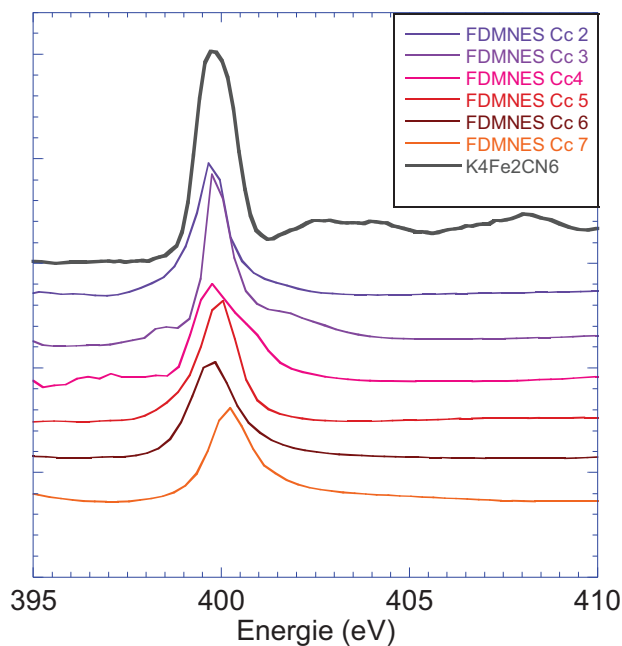
Atomes neutres :



Charges NBO :



d) Simulation FDMNES des seuils K de l'azote pour $K_4\{Fe(CN)_6\}$ avec les charges de MULLIKEN maisles 6 sites cristallographiques de la phase Cc.



e) Input ADF pour le cluster $Nd_6(CN)_6(H_2O)_3^{2-}$



```
#!/bin/csh -f
# Script to run ADF generated by Cerius2oADF version 1.0
#-----
if (-e ./logfile) rm logfile
#-----
$ADFBIN/adf <<eor
Title ADF calculation from Cerius2
Units
  Length angstrom
  Angle degrees
End
Integration 6.0
Charge -3 3
UNRESTRICTED
Atoms
Nd      0.000000000    0.000000000    0.000000000
C       0.882249216    2.602158484    2.354999512
C       1.812410743   -2.065129476    2.354999512
C      -2.694659960   -0.537029008    2.354999512
C       1.812410743   -2.065129476   -2.354999512
C      -2.694659960   -0.537029008   -2.354999512
C       0.882249216    2.602158484   -2.354999512
N      -1.738580244   -0.659842070    1.697699648
N       0.297850127    1.835575693    1.697699648
N       1.440730117   -1.175733623    1.697699648
N       0.297850127    1.835575693   -1.697699648
N       1.440730117   -1.175733623   -1.697699648
N      -1.738580244   -0.659842070   -1.697699648
O       2.500897674    0.977862409    0.000000000
O      -0.403595149   -2.654772122    0.000000000
O      -2.097302524    1.676909713    0.000000000
H      -0.470272379   -3.091957116   -0.765971076
H      -0.470272379   -3.091957116    0.765971076
H       2.912849600    1.138710731    0.765971076
H      -2.442577221    1.953246385   -0.765971076
H      -2.442577221    1.953246385    0.765971076
H       2.912849600    1.138710731   -0.765971076
End
```

```

Relativistic  Scalar  ZORA  Frozen
Basis
  Type TZ2P
  Core none
End
XC
GGA BP86
End
Disk  NoFit  NoBasis
SCF
  Iterations 100
  Converge 1.000E-05
  Mixing 0.06
  DIIS N=10 OK=0.500 CX=5.00 CXX=25.00 BFAC=0.00
  LShift 0.00
End
eprint
sfo noeig noovl
orbpopER -30 30
end
End Input
eor
if (-e TAPE21) mv TAPE21 Nd3CN6H2O3_sschampmadlung.t21
rm DUMF* SCRTC* TAPE* FILE* logfile

```

f) Exemple d'input FDMNES pour les seuils d'absorption K de l'azote et du carbone

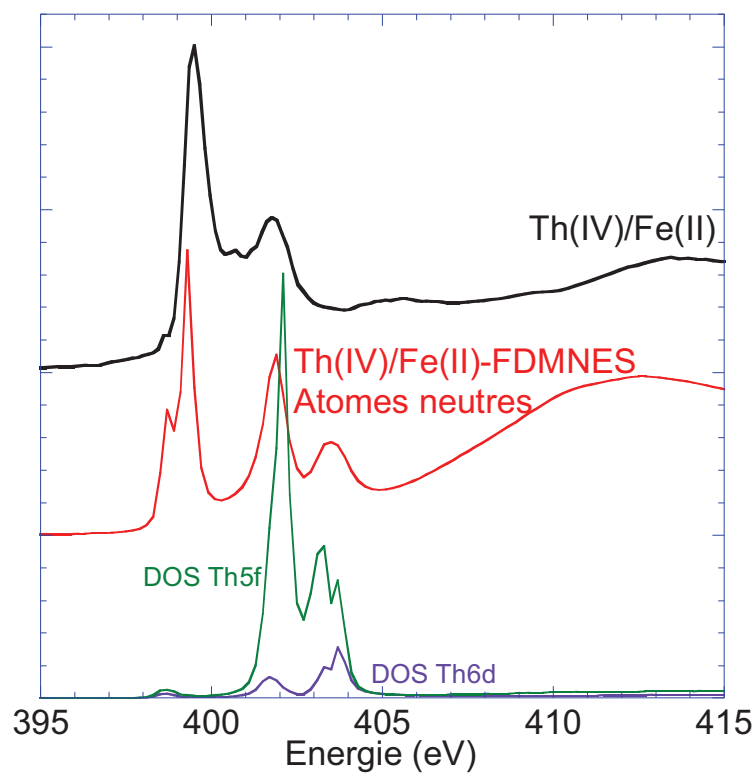
```

Comment
Seuils K_N du FeII(CN)6_Th(CN)6(H2O)3
filout
  ThFe_out9
gamme
  -10 0.2 30
Seuil
  K
state_all
!SCF
Vmax
  -6
rayon
  5.0
R_self
  5.0
quadrupole
absorber
  2 (seuil de l'azote) ou 3 (seuil du carbone)
atom
26 4 3 0 2 4 0 0.4 3 2 6.84 4 1 1.36
  6 2 2 1 2.34 2 0 1.37
  7 2 2 1 3.9 2 0 1.54
90 4 7 0 0.3 6 1 5.7 6 2 1.4 5 3 0.8
  8 2 2 1 4.5 2 0 1.8
  1 1 1 0 0.7
chlibre
molecule
1.0 1.0 1.0 90 90 90
  2 0.000000 0.000000 0.000000 ! 0.000000 1 29 0 0 0.29000
  3 -0.961605 -0.666494 0.000000 ! 1.169999 2 76 3 10 -0.44000
  1 1.553981 1.093224 0.000000 ! 1.899999 3 10 1 3 -0.60000
  2 0.776990 2.186449 -1.345787 ! 2.682427 4 46 2 6 0.29000
  2 0.776990 2.186449 1.345787 ! 2.682427 5 59 2 6 0.29000
  2 2.330971 0.000000 -1.345787 ! 2.691574 6 30 2 6 0.29000
  2 -4.165400 -4.938572 2.388073 ! 6.887884 84 49 2 8 0.29000
arc
fin

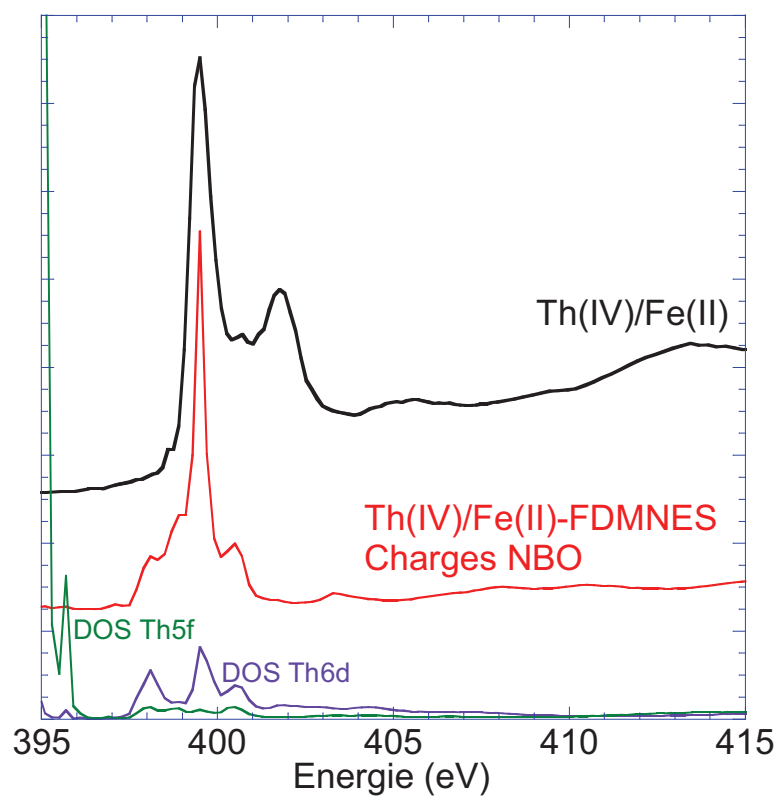
```

g) Résultats de simulation du seuil K de l'azote pour Th(IV)/Fe(II) avec d'autres configuration électronique

Atomes neutres :



Charges NBO :



Annexes D :
« Chapitre III : Structure électronique »

Mode de préparation des échantillons pour le STXM :

Les échantillons du STXM sont déposés sur une fenêtre de nitrure de bore de 500 μm de côté et d'épaisseur $<1\mu\text{m}$. Cette fenêtre est placée sur le porte échantillon mobile. A l'aide d'un dispositif piézoélectrique le porte échantillon est déplacé sous le faisceau focalisé. L'intensité du faisceau transmis est collectée à l'aide d'un photomultiplicateur ce qui permet scanner les particules déposées la fenêtre en déplaçant l'échantillon. On peut donc obtenir une imagerie des particules en reportant la densité optique résiduelle en chaque point de l'échantillon. Cette opération peut être reproduite pour le même échantillon en changeant l'énergie du faisceau incident.