CÉCILE DANILO

Modélisation théorique de la spectroscopie d'actinides solvatés

Theoretical modelling of actinide spectra in solution

Thèse présentée pour obtenir le titre de Docteur en Sciences

de l'Université de Lille1 Sciences et Technologies devant le jury composé de

Luuk Visscher	Professeur à l'Université libre d'Amsterdam
Zoila Barandiarán	Professeure à l'Université autonome de Madrid
Timo Fleig	Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse
Jean-François Desreux	Professeur à l'Université de Liège
Knut Fægri	Professeur à l'Université d'Oslo
Ulf Wahlgren	Professeur à l'Université de Stockholm
Jean-Pierre Flament	Directeur de recherche au CNRS, Université de Lille1
Valérie Vallet	Chargée de recherche au CNRS, Université de Lille1
	Luuk Visscher Zoila Barandiarán Timo Fleig Jean-François Desreux Knut Fægri Ulf Wahlgren Jean-Pierre Flament Valérie Vallet

Academic dissertation presented for the Degree of Doctor of Philosophy

at Stockholm University before the commission

Opponent	Zoila Barandiarán	Professor at Madrid Autonomous University
Committee member	Knut Fægri	Professor at Oslo University
Committee member	Joël Schamps	Professor at Lille1 Sciences and Technologies University
Committee member	Jean-François Desreux	Professor at Liège University
Chairman of the defense	Luuk Visscher	Professor at VU Amsterdam University

"Experiments are the only means of knowledge at our disposal. The rest is poetry, imagination"

Max PLANCK

"Imagination is more important than knowledge. For knowledge is limited to all we now know and understand, while imagination embraces the entire world, and all there ever will be to know and understand." Albert EINSTEIN

Table des matières

Table des matières

CADRE DE LA THÈSE

	l	Cadra Thispique	
Ι		Sauce Précouque	9
1	INTI	RODUCTION À LA CHIMIE QUANTIQUE	11
2	LA (CORRÉLATION ÉLECTRONIQUE	13
	2.1	Iéthodes basées sur la fonction d'onde	13
	4	1.1.1 De la méthode HARTREE-FOCK au traitement de la corrélation électronique	13
		2.1.1.1 Méthode Hartree-Fock	13
		2.1.1.2 Corrélation électronique	15
		2.1.1.3 Rôle des déterminants	15
	4	1.1.2 L'Interaction de Configurations	17
		2.1.2.1 Fonction d'onde multiconfigurationnelle - Approche MC-SCF et CASSCF .	18
		2.1.2.2 Approche variationnelle - Méthodes CI - Cas particulier : SDCI	18
		2.1.2.3 Théorie des perturbations au 2ème ordre - Méthode CASPT2	19
	2.2]	a Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	22
9	тбе		
3	LES	EFFETS RELATIVISTES	25
э	3.1]	EFFETS RELATIVISTES Iamiltoniens relativistes	25 25
J	3.1]	EFFETS RELATIVISTES Jamiltoniens relativistes 9.1.1 Équation classique	25 25 25
J	3.1]	EFFETS RELATIVISTES Iamiltoniens relativistes 1.1 Équation classique 1.2 Équation de Klein-Gordon	 25 25 25 26
J	3.1]	EFFETS RELATIVISTES Jamiltoniens relativistes 1.1 Équation classique 1.2 Équation de Klein-Gordon 1.3 Équation de Dirac	 25 25 25 26 27
J	3.1]	EFFETS RELATIVISTES Iamiltoniens relativistes 1.1 Équation classique 1.2 Équation de Klein-Gordon 1.3 Équation de Dirac 1.4 Approximations de l'équation de Dirac	 25 25 25 26 27 29
J	3.1]	EFFETS RELATIVISTES Jamiltoniens relativistes A.1.1 Équation classique A.1.2 Équation de Klein-Gordon A.1.3 Équation de Dirac Approximations de l'équation de Dirac A.1.4 Approximations de l'équation de Dirac A.1.1 Élimination des petites composantes	 25 25 25 26 27 29 29
5	3.1]	EFFETS RELATIVISTES Jamiltoniens relativistes Anni Équation classique Anni Équation de Klein-Gordon Anni Équation de Klein-Gordon Anni Équation de Dirac Approximations de l'équation de Dirac Approximations de l'équation de Dirac Anni Élimination des petites composantes Anni Élimination des petites composantes	 25 25 26 27 29 30
5	Et ma	EFFETS RELATIVISTES Jamiltoniens relativistes 1.1 Équation classique 1.2 Équation de Klein-Gordon 1.3 Équation de Dirac 1.3 Équation de Dirac 1.4 Approximations de l'équation de Dirac 3.1.4.1 Élimination des petites composantes 3.1.4.2 Découplage par transformation unitaire 3.1.4.2 Découplage par transformation unitaire	 25 25 26 27 29 30 32
J	LES 3.1 I : : : : : : : : : : : : : : : : : :	EFFETS RELATIVISTES Jamiltoniens relativistes Amiltoniens relativistes Approximations de l'équation de Dirac Approximations de l'équation de Dirac Amiltoniens relativistes Amiltoniens relativistes <t< td=""><td>25 25 26 27 29 29 30 32 32</td></t<>	25 25 26 27 29 29 30 32 32
J	Et ma Résur 3.2 1	EFFETS RELATIVISTES Jamiltoniens relativistes Aniltoniens de Klein-Gordon Aniltoniens Approximation de Dirac Approximations de l'équation de Dirac Aniltoniens Approximation des petites composantes Aniltoniens	 25 25 25 26 27 29 30 32 32 33
J	Et ma Résur 3.2 1	EFFETS RELATIVISTES Jamiltoniens relativistes A.1.1 Équation classique A.1.2 Équation de Klein-Gordon A.1.3 Équation de Dirac Approximations de l'équation de Dirac A.1.4 Approximations de l'équation de Dirac A.1.5 Élimination des petites composantes A.1.4.1 Élimination des petites composantes A.1.4.2 Découplage par transformation unitaire Méthodes permettant de traiter le couplage spin-orbite A.1.4 Généralités	 25 25 25 26 27 29 30 32 32 33 33
J	Et ma Résur 3.2 1	EFFETS RELATIVISTES Jamiltoniens relativistes Amiltoniens relativistes Anit Équation classique Anit Équation de Klein-Gordon Anit Équation de Dirac Anit Équation de Dirac Approximations de l'équation de Dirac Approximations de l'équation de Dirac Anit Élimination des petites composantes Anit Elimination des petites Anit Elimination des petites Anit Elimination des petites Anit Elimination des petites Anit Elimination Anit Elimination Anit Elimination Anit Elimination Anit Elimination	25 25 25 26 27 29 30 32 32 33 33 33
J	Et ma Résur 3.2 1	EFFETS RELATIVISTES Jamiltoniens relativistes Anitorian elativistes <	25 25 26 27 29 30 32 33 33 33 33 34
J	Et ma Résur 3.3 1	EFFETS RELATIVISTES Jamiltoniens relativistes A.1.1 Équation classique A.1.2 Équation de Klein-Gordon A.1.3 Équation de Dirac Approximations de l'équation de Dirac A.1.4 Approximations de l'équation de Dirac A.1.5 Élimination des petites composantes A.1.4 Élimination des petites composantes A.1.4.1 Élimination des petites composantes A.1.4.2 Découplage par transformation unitaire Aitenant ? Développement actuel Méthodes permettant de traiter le couplage spin-orbite A.2.1 Généralités A.2.2 EPCISO (EFFECTIVE AND POLARIZED CI-SO) A.2.3 L'approximation de champ moyen (MEAN FIELD APPROXIMATION) Ct dans la pratique ?	25 25 26 27 29 30 32 32 33 33 33 33 34 36
4	Et ma Résur 3.2 1 3.3 1 LES	EFFETS RELATIVISTES Hamiltoniens relativistes A.1.1 Équation classique A.1.2 Équation de Klein-Gordon A.1.3 Équation de Dirac A.1.4 Approximations de l'équation de Dirac A.1.4 Élimination des petites composantes A.1.4.1 Élimination des petites composantes A.1.4.2 Découplage par transformation unitaire A.1.4.2 Découplage par transformation unitaire Aithodes permettant de traiter le couplage spin-orbite Aéthodes permettant de traiter le couplage spin-orbite A.2.1 Généralités A.2.2 EPCISO (EFFECTIVE AND POLARIZED CI-SO) A.2.3 L'approximation de champ moyen (MEAN FIELD APPROXIMATION) Ct dans la pratique ?	 25 25 25 26 27 29 30 32 33 33 34 36 39
4	Et ma Résur 3.2 1 3.3 1 Et ma Résur 3.2 1 3.3 1 LES 4.1 1	EFFETS RELATIVISTES Hamiltoniens relativistes 1.1 Équation classique 1.2 Équation de Klein-Gordon 1.3 Équation de Dirac 1.4 Approximations de l'équation de Dirac 1.4 Approximations de l'équation de Dirac 3.1.4.1 Élimination des petites composantes 3.1.4.2 Découplage par transformation unitaire 3.1.4.2 Découplage par transformation unitaire intenant ? Développement actuel Méthodes permettant de traiter le couplage spin-orbite 2.1 Généralités 2.2 EPCISO (EFFECTIVE AND POLARIZED CI-SO) 2.3 L'approximation de champ moyen (MEAN FIELD APPROXIMATION) 2.4 dans la pratique ?	25 25 26 27 29 29 30 32 32 33 33 33 33 34 36 39 40

 $\mathbf{5}$

71

	4.2	Pseud	o-potentie	els (pp, Pseudo Potential)	40
	4.3	Rela	fivistic I	Effective Core Potential (recp)	41
	4.4	Core	Polariz	ATION POTENTIAL (CPP)	41
5	MODÈLES DE SOLVANTS			DLVANTS	43
	5.1	Modèl	les de Bor	n, d'Onsager et de Kirkwood	44
	5.2	Modèl	e PCM .		44
	5.3	Effets	de non-éo	quilibre	46
6	AP	PROC	HE THÉ	ÉORIQUE DE LA RELAXIVITÉ MAGNÉTIQUE	49
	6.1	Intera	ctions ma	gnétiques	51
		6.1.1	L'effet Z	Veeman	51
		6.1.2	La préce	ession de Larmor	52
	6.2	Princi	pe de la r	elaxation en Résonance Magnétique Nucléaire	53
		6.2.1	Concept	de population	53
		6.2.2	Aimanta	ation longitudinale	54
		6.2.3	Équation	n de Bloch	54
		6.2.4	L'expéri	ence de relaxation de RMN	55
		6.2.5	Aimanta	ation transversale et cohérence	55
		6.2.6	Descript	ion du phénomène de relaxation	55
			6.2.6.1	Temps de corrélation et Taux de relaxation	56
			6.2.6.2	Densité spectrale	56
			6.2.6.3	Relaxivité	57
	6.3	L'ham	iltonien t	otal et liste des interactions en présence	59
		6.3.1	$\hat{H}_{\acute{e}lectron}$	$rique \cdot \cdot$	59
		6.3.2	$\hat{H}_{nucléai}$	re • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	60
		6.3.3	$\hat{H}_{nuc-\acute{e}le}$	$_{ec}$ et $\hat{H}_{externe}$	61
		6.3.4	L'interaction descent constraints the constraint of the constrai	ction hyperfine	62
		6.3.5	Concept	d'hamiltonien de spin	63
	6.4	Mécar	nismes de	relaxation	63
		6.4.1	Interact	ion Scalaire	64
		6.4.2	Interact	ion Dipolaire	64
			6.4.2.1	Interaction Dipolaire entre deux spins - Théorie de Solomon & Morgan .	64
			6.4.2.2	Théorie de Solomon, Bloembergen et Morgan (SBM)	65
		6.4.3	Paramèt	tres influençant la relaxivité	66
			6.4.3.1	Relaxation électronique	66
			6.4.3.2	Échange de molécules d'eau	67
			6.4.3.3	Rotation	67
		6.4.4	Amélior	ation de la théorie SBM	68
			6.4.4.1	Relaxation électronique	68
			6.4.4.2	Interaction dite de spin de <i>Curie</i>	69

п *Résultats*

7 INTRODUCTION AUX RÉSULTATS THÉORIQUES				
	7.1	Présentation générale des projets	73	
	7.2	Calculs préliminaires sur U^{5+}	74	

8	$\mathbf{L}\mathbf{A}$	LA SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE D'ACTINIDES DE CONFIGURATION			
	$(5f^2$?)			77
	8.1	La spectroscopie de l'ion U^{4+}			
		8.1.1	États de	e configuration $(5f^2)$	77
			8.1.1.1	Phase gazeuse	77
			8.1.1.2	Phase aqueuse	81
		8.1.2	États de	e configuration $(5f^16d^1)$	83
			8.1.2.1	État de l'art	83
			8.1.2.2	Détails des calculs	83
			8.1.2.3	Résultats	83
		8.1.3	Conclus	sion	85
8.2 Actinyles de configuration		yles de co	nfiguration $(5f^2)$	86	
8.2.1 État de l'art sur PuO_2^{2+}		$l'art sur PuO_2^{2+}$	86		
8.2.2 État de l'art sur NpO $^+_2$		$l'art sur NpO_2^+$	86		
		8.2.3	Résulta	ts en Phases gazeuse et aqueuse	86
	8.3	Annex	xes		87
		8.3.1	Article	: C. Danilo et al., In : Recent Progress in Computational Sciences and	
			Enginee	ring 7A, 1302 (2006)	88
		8.3.2	Article	: C. Danilo et al., J. Chem. Phys. 128 , 154310 (2008)	92
		8.3.3	Article	: C. Danilo et al., submitted to Phys. Chem. Chem. Phys	101
9	ÉTU	UDE I	DE LA F	IABILITÉ DE DIVERSES FONCTIONNELLES DANS LE CAS	
	DE L'ÉCHANGE DE MOLÉCULES D'EAU AUTOUR DE L'ION UO ₂ ²⁺ 1				127
	9.1	État d	le l'art .		127
	9.2	Problé	ématique	et résultats	129
	9.3	Conch	usion .		130
	9.4	Annex			130
		9.4.1	Article	: P. Wåhlin et al., J. Chem. Theory Comput. 4 , 569 (2008)	131
10	LA	SPEC	TROSC	OPIE ÉLECTRONIQUE DE UO $_2^+$ ET $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$	141
	10.1	État d	le l'art .		141
	10.2	Étude	de UO_2^+	et $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$	141
	10.3	Conclu	usion .		143
	10.4	Annex	æ		143
		10.4.1	Article	: P. Ruipérez et al., J. Phys. Chem. A 113 ,1420 (2009)	144
11	ந்ரா		ΠΈΛΡΙ	IOUE DE LA DELAVINITÉ DANS DES IONS ACTINIDES	159
11	11 1			QUE DE LA RELAXIVITE DANS DES IONS ACTINIDES	150
	11.1	Que n	ous disen	t les experiences les experiences RMN ?	155
	11.2	Quene		res premieres hypothèses d'analyse :	155
	11.5	1110ffi	Net-	Jortees par les calcuis de Chimie Quantique	154
		11.3.1	Nature	de i etat iondamentai	104 155
	11 /	11.3.2 D	Zero Fie	на ориниng	155
	11.4	Dans .	ia jungle	de la RMN	155
	11.5	Ce qu	on sait d	es autres experiences	156
		11.5.1	$U^{\pm\pm}$.	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	156
		11.5.2	NpO_2^{+}	$et \operatorname{PuO}_2^{-1}$	156
	11.6	Conclu	usion et c	puverture	157
	11.7	Errati	ιm postéi	neur au dépôt de la thèse	158

CADRE DE LA THÈSE

Motivations scientifiques

La chimie des actinides a fait l'objet de nombreuses études depuis quelques années en raison du besoin de trouver de nouvelles voies pour le stockage et le retraitement des déchets nucléaires. Une meilleure connaissance de leurs propriétés physico-chimiques est nécessaire pour, d'une part améliorer les procédés industriels existants et trouver de nouvelles perspectives concernant leur utilisation pour la production d'énergie nucléaire, et d'autre part maîtriser les risques liés à l'enfouissement des déchets nucléaires dans les couches géologiques profondes. L'eau étant le principal facteur d'altération des colis de déchets radioactifs et le principal vecteur des éléments radioactifs éventuellement relâchés dans la nature, une connaissance approfondie des complexes d'actinide en phase aqueuse est indispensable. Leur manipulation délicate rend les études théoriques particulièrement intéressantes pour comprendre la spectroscopie et réactivité des molécules comprenant des atomes d'actinides. L'analyse de données expérimentales nécessite des modèles physico-chimiques microscopiques que seule la modélisation théorique peut apporter.

Les récents progrès techniques en spectroscopie RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE ont augmenté la sensibilité des spectromètres et ont ouvert la voie vers de nouvelles applications : la relaxation RMN est actuellement considérée comme une technique potentielle de spéciation notamment des actinides. En effet, le temps de relaxation des protons ¹H dépend des espèces présentes dans leur entourage et peut donc renseigner sur la composition de la solution. Les expériences de relaxation RMN des protons de l'eau d'une solution aqueuse comprenant un composé paramagnétique fournissent des indications sur le processus d'échange de molécules de solvant autour du composé paramagnétique, sur la réorientation par rotation du composé et sur la relaxation électronique de la substance paramagnétique. L'équipe du Prof. Desreux de l'Université de Liège a étudié par relaxation RMN trois composés isoélectroniques hydratés : U⁴⁺, NpO₂⁺ et PuO_2^{2+} de configuration électronique $(5f^2)$ [1]. Le Neptunyle(V) et le Plutonyle(VI) présentent, de façon étonnante, une relaxivité élevée laissant supposer une structure électronique différente de celle de l'Uranium(IV). La règle de Hund prédit un état fondamental ${}^{3}H$ (ou ${}^{3}H_{g}$) associé à la configuration électronique (f^2) ou $(\delta^1 \phi^1)$ pour ces trois ions. Cependant la nature de l'état fondamental de NpO₂⁺ et PuO₂²⁺ a été l'objet d'un débat, l'état ${}^{3}\Sigma_{q}^{-}$, correspondant à la configuration électronique $(\delta^{1}\delta^{1})$ ou $(\phi^1 \phi^1)$, ayant été évoqué pour expliquer les valeurs de relaxivité de ces deux ions actinyles [2, 3] et ce, d'autant plus que la première étude *ab initio* sur PuO_2^{2+} a donné l'état ${}^{3}\Sigma_{g}^{-}$ de configuration électronique $(\delta^1 \delta^1)$ comme état fondamental [4]. Les études théoriques ultérieures portant sur PuO₂²⁺ et NpO₂⁺ confirmèrent la règle de Hund [5, 6, 7, 8]. Cependant comme certains auteurs mentionnèrent que l'état fondamental n'était pas purement ${}^{3}\mathrm{H}_{g}$, la question de l'éventuelle participation de l'état ${}^{3}\Sigma_{g}^{-}$ est demeurée ouverte [1], et est restée l'hypothèse principale pouvant expliquer la forte relaxivité de ces ions. Par ailleurs, seule la spectroscopie de NpO_2^+ [9] et de PuO_2^{2+} hydratés [10] a été étudiée par des méthodes de chimie quantique et seuls les effets de la première sphère de coordination de molécules de solvant ont été pris en compte. La structure électronique de l'ion Uranium(IV) inséré comme impureté dans diverses matrices a été intensivement analysée par des méthodes de chimie quantique [11, 12, 13, 14, 15], les énergies de transition au sein même de la configuration $(5f^2)$ sont fortement influencées par la nature des ligands. Il n'est donc pas possible d'anticiper l'effet produit par les molécules d'eau sur le spectre d' U^{4+} . Par conséquent il a été jugé nécessaire d'étendre l'étude théorique de ces trois ions en phase aqueuse.

Ceci implique de calculer au préalable les spectres électroniques en phase gazeuse afin de connaître la précision attendue des calculs en se comparant à la littérature et de pouvoir ensuite quantifier les effets de solvant.

Parallèlement à cette étude visant à aider l'interprétation des expériences de relaxation RMN réalisées sur les composés $(5f^2)$, la spectroscopie de l'Uranyle(V) de configuration électronique $(5f^1)$ a été explorée afin de pouvoir analyser les spectres d'absorption expérimentaux de UO_2^+ complexé à des carbonates mesurés par l'équipe du Prof. Ikeda de l'Institut Technologique de Tokyo [16]. L'attention sera aussi portée sur la comparaison de différentes méthodes : n'ayant qu'un électron non apparié, UO_2^+ est un bon candidat pour servir de système "test" pour les méthodes de chimie quantique appliquées aux atomes lourds.

Enfin, une difficulté majeure rencontrée en chimie quantique est la taille du système qu'il est possible d'étudier pour un calcul corrélé allant au-delà de l'approximation de champ moyen HARTREE-FOCK car les temps de calcul croissent en N^{α} (N étant le nombre d'électrons, $\alpha \geq 5$). La DFT dont le temps de calcul croît en N^3 permet de traiter des systèmes de taille assez grande en considérant les effets de corrélation électronique via les fonctionnelles d'échange et corrélation. Mais son utilisation pour traiter un système comprenant des actinides est discutable. Non seulement les fonctionnelles n'ont pas été optimisées pour des systèmes comprenant des atomes lourds, mais en outre une fonction d'onde DFT ne peut pas décrire un état multiréférentiel. Notre intérêt s'est porté sur l'élucidation du premier point en appliquant la méthode DFT à l'étude du mécanisme d'échange de molécules d'eau entre la première et seconde sphère de coordination de l'Uranyle(VI). Cet ion est sans aucun doute l'actinyle le plus étudié expérimentalement et théoriquement. Ceci est dû d'une part à sa présence dans le cycle de l'énergie nucléaire (dans les réacteurs et les déchets), à sa faible radioactivité, et d'autre part à la nature de sa fonction d'onde essentiellement monoréférentielle.

Une part importante de ce travail a été réalisée dans le cadre du réseau européen ACTINET (JRP 01-12, JRP 02-06, JRP 06-11) en collaboration avec les groupes d'expérimentateurs du Prof. Desreux, de l'Université de Liège et du Prof. Grenthe, du Royal Institute of Technology (KTH) de Stockholm.

Plan de la thèse

La thèse est divisée en deux parties. La première comprend une description théorique des difficultés liées à une étude ab initio de systèmes comprenant des actinides. Étant donné le nombre important d'électrons la corrélation électronique et les effets relativistes sont substantiels. Les méthodes permettant de rendre compte de la corrélation électronique sont abordées au chapitre 2. Les fonctions d'onde de la plupart des systèmes étudiés dans le cadre de cette thèse étant par nature multi-référentielles, seules seront présentées les méthodes permettant de traiter de tels systèmes bien que des méthodes comme MP2, CCSD aient aussi été utilisées pour décrire l'Uranyle(VI). La relativité et ses répercussions sur la chimie des atomes lourds sera abordée au chapitre 3. Les approximations successives permettant de passer d'une fonction d'onde à quatre composantes, solution de l'équation de Dirac à une fonction d'onde à deux ou une composante(s) seront évoquées. L'approche la plus rigoureuse qui consiste à résoudre l'équation de Dirac (et implique d'utiliser quatre spineurs pour écrire la fonction d'onde) n'est pas applicable au cas d'un actinide solvaté pour des raisons de ressources informatiques nécessaires. L'approche choisie, dite à deux étapes utilise une fonction d'onde à une composante lors du traitement de la corrélation électronique et des effets relativistes scalaires et introduit de manière implicite une deuxième composante lors de la seconde étape où le couplage spin-orbite est pris en compte. L'influence de la corrélation électronique et de la relativité scalaire des électrons internes sur les électrons de valence peut être modélisée par un Potentiel Effectif de Cœur (chapitre 4). Pour des raisons qui seront expliquées plus tard dans le texte, cette approche n'a été retenue que pour optimiser les géométries de certains complexes étudiés. Les modèles de solvant disponibles dans le cadre d'une étude *ab initio* seront exposés au chapitre 5. Une version simplifiée des aspects théoriques de la relaxation RMN est donnée au chapitre 6 pour permettre de comprendre ou plutôt pour appréhender la complexité des phénomènes mis en jeu.

7

Les résultats seront présentés et analysés dans la deuxième partie de la thèse. En premier lieu des **tests sur U⁵⁺** ont été réalisés afin de jauger la qualité de la base utilisée (**chapitre 7**). Une étude approfondie a été menée sur U⁴⁺ en phase gazeuse pour apprécier la précision des méthodes utilisées lors du traitement de la corrélation électronique (variationnelle *vs* perturbative), suivie de l'étude en phase aqueuse et du calcul du spectre des états $(5f^{1}6d^{1})$ (**chapitre 8**). Dans ce même chapitre, sont analysés les spectres électroniques de NpO₂⁺ et PuO₂²⁺ en phase gazeuse et aqueuse. La capacité de la méthode DFT à décrire des systèmes comprenant des actinides a été examinée en utilisant diverses fonctionnelles et en variant le nombre de molécules d'eau coordonnées à l'Uranyle(VI) (**chapitre 9**), afin d'élucider ultérieurement le mécanisme responsable de l'échange entre les molécules de la première sphère d'hydratation d'UO₂²⁺ et le solvant. Le calcul du spectre électronique d'UO₂⁺ s'insère dans un cadre méthodologique et vise également à confirmer l'attribution des transitions observées expérimenta-lement dans [UO₂(CO₃)₃]⁵⁻ (**chapitre 10**). Enfin le **chapitre 11** se veut une tentative de clarification du problème complexe de l'interprétation des expériences de relaxation RMN réalisées sur des solutions aqueuses d'U⁴⁺, NpO₂⁺ ou PuO₂²⁺. Suivra une conclusion générale et quelques perspectives sur le travail réalisé pendant cette thèse.

Première partie

Cadre Théorique

Chapitre 1

INTRODUCTION À LA CHIMIE QUANTIQUE

L'hamiltonien

Un système quantique est décrit par une fonction d'onde dépendant du temps, des coordonnées d'espace des n particules ainsi que de leur spin (pour les fermions) et dont l'évolution non relativiste est décrite par l'équation de *Schrödinger* dépendante du temps et indépendante du spin :

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(\vec{r},t)$$
(1.1)

où \hat{H} est la somme des opérateurs énergies cinétique et potentielle : $\hat{H} = -\sum_{i}^{n} \frac{\hbar^{2}}{2m_{i}} \nabla_{i}^{2} + V(\vec{r}, t).$

Dans le cas d'un système constitué de ν noyaux considérés ponctuels (coordonnées \vec{R}_{α} , masses m_{α} , charge $+Z_{\alpha}e$) et d'électrons (coordonnées \vec{r}_i , masse m_e , charge -e) ne subissant que des forces électrostatiques indépendantes du temps, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i}^{N}\nabla_{i}^{2}\psi(\vec{r},\vec{R}) - \sum_{\alpha}^{\nu}\frac{\hbar^2}{2m_{\alpha}}\nabla_{\alpha}^{2}\psi(\vec{r},\vec{R}) + V(\vec{r},\vec{R})\psi(\vec{r},\vec{R}) = E\psi(\vec{r}_{i},\vec{R}_{\alpha})$$
(1.2)

 (\vec{r}, \vec{R}) représente l'ensemble des 4N variables (espace et spin) des N électrons et des 3ν variables des ν noyaux. Sa résolution permet de connaître les énergies accessibles au système et donc les différents états dans lesquels il peut se trouver. Cette équation ne pouvant être résolue analytiquement dans le cas où le système comprend plus de deux particules, la résolution se fait par approximations successives : la première est l'approximation de Born-Oppenheimer qui repose sur la séparation du mouvement des électrons et des noyaux en raison de la différence importante de leurs masses respectives. Tous les résultats présentés ici ont été obtenus dans ce cadre.

Lorsque le système d'intérêt est la structure électronique, les positions des noyaux sont considérées fixes, l'hamiltonien se simplifie alors en :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i}^{N} \Delta_i - \sum_{\alpha}^{\nu} \sum_{i}^{N} \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{\alpha i}} + \sum_{i < j}^{N} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} + \sum_{\alpha < \beta}^{\nu} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_{\alpha\beta}}$$

où ε_0 est la permittivité diélectrique du vide, Z_{α} (Z_{β}) le numéro atomique de l'atome α (β), r_{ij} la distance entre les électrons i et j, $R_{\alpha\beta}$ et $r_{\alpha i}$ les distances entre les élements $\alpha - \beta$ et $\alpha - i$ respectivement.

Le dernier terme étant constant (les noyaux sont considérés fixes) il sera omis par la suite. On a alors en unités atomiques :

$$\hat{H}^{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i}^{N} \Delta_{i} - \sum_{\alpha}^{\nu} \sum_{i}^{N} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N} \frac{1}{r_{ij}}$$
(1.3)

Cet hamiltonien purement électronique comprend deux termes monoélectroniques (les deux premiers) et un terme de couplage entre les électrons (le troisième) qui rend impossible la résolution exacte de l'équation associée, $\hat{H}\psi = E\psi$.

Une fois l'expression de l'hamiltonien établie, suit le problème de l'écriture de la fonction d'onde.

La fonction d'onde [17]

• Déterminants de Slater

Devant satisfaire au principe de Pauli, la fonction d'onde de fermions doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules. Cette condition est respectée de manière intrinsèque si un ou plusieurs déterminants de Slater (DS) sont utilisés pour exprimer la fonction d'onde. Un déterminant de Slater Φ est un produit anti-symétrisé de fonctions à une particule¹

$$\Phi = \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \dots & \varphi_1(N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_N(1) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} = |\varphi_1\varphi_2\dots\varphi_N| = |\phi_I\overline{\phi_{II}}\dots\phi_N|$$

où la spin-orbitale, $\varphi_i(i)$, est le produit d'une fonction de spin (α ou β) et d'une orbitale spatiale ϕ qui dépend des coordonnées spatiales d'un seul électron. La barre sur $\overline{\phi}_{II}$ désigne un spin beta. À une orbitale spatiale correspondent donc deux spin-orbitales. Si les spin-orbitales forment une base orthonormée, les déterminants de *Slater* sont par construction orthogonaux. ϕ est appelée respectivement orbitale atomique ou orbitale moléculaire selon qu'elle est localisée sur un atome ou plusieurs (combinaison linéaire d'orbitales atomiques). Lorsque la fonction d'onde ne comprend qu'un seul déterminant de *Slater*, la corrélation de *Fermi* (appelée aussi corrélation d'échange) est prise en compte. En effet, en raison de l'anti-symétrie de la fonction d'onde, deux électrons de même spin ne peuvent occuper le même point de l'espace; leur mouvement est donc corrélé. En revanche, la corrélation de *Coulomb* (appelée aussi corrélation dynamique) qui concerne les électrons de spins opposés n'est pas prise en compte. Une fonction d'onde d'un système comprenant au moins deux électrons de spins opposés est donc intrinsèquement multidéterminantale et il est d'usage d'appeler non-corrélée une fonction d'onde mono-déterminantale.

• Configurations électroniques

Le niveau zéro de l'approximation pour décrire un système comprenant plusieurs électrons consiste à ignorer la corrélation de *Coulomb*² entre les différents électrons. À ce niveau le système électronique est entièrement décrit par une configuration électronique qui indique seulement l'occupation des différentes orbitales. Dans le cas de l'atome d'Uranium, cela donne³ ([Rn] $7s^25f^36d^1$) configuration à laquelle plusieurs déterminants de *Slater* peuvent correspondre, $|7s7s5f_{+3}5f_{+2}5f_{+1}6d_{+2}|$ et $|7s7s5f_{-3}5f_{+2}5f_06d_{-1}|$ en sont deux exemples.

L'approximation la plus sévère, celle de la méthode HARTREE-FOCK développée ci-après, consiste à écrire la fonction d'onde sur une seule configuration électronique limitant ainsi le nombre de déterminants apparaissant dans la fonction d'onde.

¹Les indices se rapportant aux électrons sont écrits en *italique* (1, 2, ...) *ou* (i, j, ...), ceux se rapportant aux spin-orbitales en écriture scripte (1, 2, ...) *ou* (i, j, ...) et les indices des orbitales spatiales en ÉCRITURE MAJUSCULE (I, II, ...) OU (I, J, ...).

 $^{^{2}}$ Par la suite l'utilisation du terme 'corrélation' sans autre spécification se référera exclusivement à la corrélation de Coulomb.

³[Rn] représente la configuration électronique du Radon.

Chapitre 2

LA CORRÉLATION ÉLECTRONIQUE

2.1 Méthodes basées sur la fonction d'onde

2.1.1 De la méthode HARTREE-FOCK au traitement de la corrélation électronique

2.1.1.1 Méthode HARTREE-FOCK

La méthode HARTREE-FOCK (HF) [18] est basée sur le modèle des particules indépendantes. Le potentiel instantané subi par un électron est approché par un potentiel effectif monoélectronique moyen.

En regroupant les deux premiers termes de l'équation (1.3) en un seul terme monoélectronique $\hat{h}(i)$, l'hamiltonien électronique s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}^{el} = \sum_i^N \hat{h}(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

L'approximation de la méthode HARTREE-FOCK consiste à écrire la fonction d'onde sur un seul déterminant. L'application du principe variationnel consiste à minimiser $E^{el} = \frac{\langle \psi | \hat{H}^{el} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$ et amène à définir les opérateurs $\hat{J}_{j}(i)$ et $\hat{K}_{j}(i)$ qui moyennent la répulsion exercée sur l'électron *i* dans la spin-orbitale φ_{i} sur tous les autres électrons *j* dans φ_{j} .

 $\hat{J}_{j}(i)$ l'opérateur coulombien qui rend compte de la répulsion entre les électrons i et j:

$$\hat{J}_{\mathbf{j}}(i)\varphi_{\mathbf{i}}(i) = \int \varphi_{\mathbf{j}}(j) \frac{1}{r_{ij}}\varphi_{\mathbf{j}}(j) dv_{j}\varphi_{\mathbf{i}}(i)$$

 $\hat{K}_{j}(i)$ l'opérateur d'échange, purement quantique, qui n'a pas d'équivalent classique :

$$\hat{K}_{j}(i)\varphi_{i}(i) = \int \varphi_{j}(j) \frac{1}{r_{ij}}\varphi_{i}(j) dv_{j}\varphi_{j}(i)$$

D'après le principe variationnel, les meilleures spin-orbitales sont celles qui minimisent :

$$E^{el} = \sum_{\mathbf{i}}^{\mathbb{N}} h_{\mathbf{i}\mathbf{i}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{i} \neq \mathbf{j}}^{\mathbb{N}} (J_{\mathbf{i}\mathbf{j}} - K_{\mathbf{i}\mathbf{j}})$$

avec

$$\begin{split} h_{\mathbf{i}\mathbf{i}} &= \int \varphi_{\mathbf{i}}(1)h(i)\varphi_{\mathbf{i}}(1)dv_{1} \\ J_{\mathbf{i}\mathbf{j}} &= \int \int \varphi_{\mathbf{i}}(1)\varphi_{\mathbf{j}}(2)\frac{1}{r_{12}}\varphi_{\mathbf{i}}(1)\varphi_{\mathbf{j}}(2)dv_{1}dv_{2} \\ K_{\mathbf{i}\mathbf{j}} &= \int \int \varphi_{\mathbf{i}}(1)\varphi_{\mathbf{j}}(2)\frac{1}{r_{12}}\varphi_{\mathbf{j}}(1)\varphi_{\mathbf{i}}(2)dv_{1}dv_{2} \end{split}$$

En introduisant l'opérateur de Fock, $\hat{F}(i)$, qui agit uniquement sur l'électron i:

$$\hat{F}(i) = \hat{h}(i) + \sum_{j}^{\mathbb{N}} \left(\hat{J}_{j}(i) - \hat{K}_{j}(i) \right)$$

l'énergie électronique s'écrit :¹

$$E^{el} = \sum_{i}^{N} \langle \varphi_{i}(i) | \hat{F}(i) | \varphi_{i}(i) \rangle - \sum_{i < j}^{N} \langle ij \parallel ji \rangle$$

L'évaluation de l'énergie électronique conduit à résoudre l'équation aux valeurs propres $\hat{F}(i)\varphi_{i}(i) = \epsilon_{i}\varphi_{i}(i)$, où $\varphi_{i}(i)$ fonction propre de l'équation de HARTREE-FOCK est l'orbitale spatiale associée à la valeur propre ϵ_{i} , l'énergie de la spin orbitale i.

Remarques :

- Un déterminant dont chaque orbitale spatiale est doublement occupée est dit à couche(s) complète(s) (appelé aussi 'à couches fermées'), par opposition à un déterminant à couche(s) incomplète(s) (nommé aussi 'à couches ouvertes') dont au moins une orbitale spatiale a un nombre d'occupation moyen strictement inférieur à 2. Un exemple est le cas de l'ion U⁴⁺ de configuration électronique $(5f^2)$ et dont une des fonctions d'onde sans *SO* de l'état fondamental s'écrit $-\frac{1}{6} \{|5f_{-3}5f_{-2}| + |5f_{-3}5f_{-2}|\}.$
- $\frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |5f_{-3}5f_{-2}| + |\overline{5f_{-3}5f_{-2}}| \right\}.$ Si le système ne possède pas d'électron célibataire, la fonction d'onde $\psi = |\varphi_1(1)\varphi_2(2)...\varphi_N(N)|$ s'écrit sur un seul DS, $\psi = \Phi = \left| \phi_I(1)\overline{\phi_I}(2)...\overline{\phi_{N/2}}(N) \right|$ et l'énergie de Fock est simplement $E_0 = 2\sum_{I} \epsilon_I = \sum_i \epsilon_i.$

Dans le cas général, l'énergie électronique est :

$$E^{el} \! = \! \sum_{\mathbf{i}}^{\mathbb{N}} \! \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{i}} - \sum_{\mathbf{i} < \mathbf{j}}^{\mathbb{N}} \left< \mathbf{i} \mathbf{j} \parallel \mathbf{j} \mathbf{i} \right>$$

Dans l'approximation $LCAO^2(Linear \ Combination \ of \ Atomic \ Orbitals)$, les paramètres variationnels permettant de minimiser l'énergie sont les coefficients des spin-orbitales construites sur des fonctions de base, χ_{μ} , généralement centrées sur les noyaux, d'où leur dénomination d'orbitales atomiques : $\varphi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu}$. La matrice de Fock s'exprime sur la base de fonctions $\{\chi_{\mu}\}$ et la matrice de l'hamiltonien sur les déterminants.

Il existe plusieurs variantes de la méthode HARTREE-FOCK SELF CONSISTENT FIELD (HF-SCF) selon les conditions imposées à la fonction d'onde. Si on n'impose pas à la fonction d'onde d'être fonction propre de l'opérateur \hat{S}^2 , la méthode est dite UNRESTRICTED HARTREE-FOCK (UHF) et RESTRICTED HARTREE-FOCK (RHF) dans le cas contraire. Dans le cas UHF, on ne peut en général pas trouver de spin-orbitales ayant la même partie spatiale. La méthode RESTRICTED OPEN-SHELL HARTREE-FOCK (ROHF), quant à elle, utilise le même ensemble d'orbitales spatiales pour construire les spin-orbitales α et β et on peut alors obtenir des fonctions propres de \hat{S}^2 en combinant les déterminants de *Slater* dans le cas de couches ouvertes. Ainsi, s'il y a plus d'un électron célibataire, la méthode ROHF aboutit sur une fonction d'onde multi-déterminantale afin que la fonction d'onde soit fonction propre de l'opérateur \hat{S}^2 .

La méthode *LCAO* HF-SCF fournit aussi comme sous produit, des orbitales virtuelles. Notons qu'un électron placé dans une de ces orbitales ressent l'interaction moyenne de N électrons au lieu de N-1 comme pour une orbitale occupée. Les orbitales virtuelles issues d'un calcul HF-SCF ne sont donc pas adaptées à la description d'états excités. De meilleures orbitales peuvent être obtenues en considérant les fonctions propres d'un opérateur de *Fock* à N-1 électrons.

La méthode HF permet d'obtenir une bonne estimation de la fonction d'onde du système lorsque l'approximation des électrons indépendants est valable. Celle-ci ne l'est plus dans de nombreux systèmes moléculaires dans lesquels, en raison de leur proximité, les mouvements des électrons sont corrélés.

¹nous adoptons ici les notations des physiciens $\langle ij \parallel ij \rangle = \langle ij \mid ij \rangle - \langle ij \mid ji \rangle$

 $^{^{2}}$ Dans l'approche LCAO, une spin-orbitale, fonction d'onde monoélectronique, est exprimée sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques.

2.1.1.2 Corrélation électronique

Se fondant sur l'approximation de champ moyen, la méthode HF-SCF ignore le caractère instantané de l'interaction coulombienne répulsive entre les électrons qui corrèle leurs mouvements. Ceci se traduit par l'utilisation d'une seule configuration électronique dans l'écriture de la fonction d'onde limitant donc le développement de celle-ci. Comme cela a été mentionné auparavant, la corrélation dynamique n'est alors pas prise en compte. Dans le cas particulier de la méthode UNRESTRICTED HARTREE-FOCK une partie de l'énergie de corrélation est incluse dans l'énergie E_{UHF} vu que les orbitales sont relaxées sans la contrainte d'être doublement occupées, convergeant par conséquent vers deux ensembles distincts d'orbitales pour les électrons α et β . Par convention l'énergie de corrélation est définie comme la différence entre l'énergie non relativiste et l'énergie RHF-SCF (ou ROHF). Pour tenir compte de la corrélation électronique, il faut laisser plus de flexibilité à la fonction d'onde. L'extension naturelle est d'écrire cette fonction comme une combinaison linéaire de déterminants : au déterminant HF, viennent s'ajouter des déterminants obtenus en excitant les électrons d'orbitales occupées dans le déterminant HF vers les orbitales virtuelles.

La matrice de l'hamiltonien s'exprime toujours sur les déterminants. Le rôle de ces derniers est multiple. Il existe notamment des situations imposant le recours à une fonction d'onde multi-déterminantale sans même considérer la corrélation de *Coulomb* : la corrélation électronique est alors dite statique ou non dynamique. Une fonction d'onde calculée sans prendre en compte la corrélation de *Coulomb*, quelle soit mono- ou multi-déterminantale est appelée fonction d'onde de référence ou d'ordre zéro.

2.1.1.3 Rôle des déterminants

La corrélation statique Puisque l'hamiltonien non relativiste ne contient aucun terme de spin, il commute avec les opérateurs \hat{S}^2 et \hat{S}_z . Ces trois opérateurs partagent donc un jeu commun de fonctions propres. Or on recherche une fonction représentant un état de multiplicité donnée. Par conséquent, pour chaque multiplicité de spin, il est commode de restreindre la recherche des fonctions propres à celles qui sont fonctions propres de spin. Un état électronique caractérisé par son spin et sa symétrie spatiale porte le nom de *Configuration State Function* (*CSF*)[18]. Une *CSF* peut être un seul déterminant de *Slater* si celui-ci est fonction propre de \hat{S}^2 ou une combinaison linéaire de *DS* dans les autres cas. Une *CSF* est fonction propre de \hat{S}^2 , \hat{S}_z , et aussi dans le cas atomique de l'opérateur \hat{L}^2 , associé au carré de la norme du moment cinétique orbitalaire et de sa projection suivant l'axe z, \hat{L}_z .

Lorsque la fonction d'onde doit être multi-déterminantale pour être fonction propre de spin, la corrélation est dite statique. De tels cas se présentent lorsque l'état considéré est un état à couches ouvertes de bas spin ou lorsque plusieurs orbitales sont dégénérées. Les autres situations nécessitant le recours à une fonction d'onde multidéterminantale sont regroupées derrière la notion de corrélation non-dynamique [19].

La corrélation non-dynamique La corrélation non-dynamique existe dans un système lorsqu'au moins deux des déterminants sur lesquels s'exprime la fonction d'onde interagissent. L'existence de termes $\langle \Phi_{\mathbf{i}} | H | \Phi_{\mathbf{j}} \rangle$ non nuls implique de diagonaliser la matrice de l'hamiltonien sur la base de ces déterminants : la fonction d'onde s'exprime sur les deux déterminants $| \Phi_{\mathbf{i}} \rangle$ et $| \Phi_{\mathbf{j}} \rangle$. De tels cas se présentent lorsque des orbitales sont dégénérées ou lorsqu'une ou plusieurs orbitales virtuelles ont des énergies proches de celle de la HOMO (H*ighest Occupied Molecular Orbital*). Ces situations dites de quasi-dégénérescence, se rencontrent notamment dans des états excités ou à la limite de dissociation.

Quand la corrélation non-dynamique est nécessaire pour décrire correctement la dissociation d'une molécule, elle est appelée aussi corrélation gauche-droite.

L'exemple le plus utilisé pour illustrer la corrélation gauche-droite est celui de la molécule diatomique H₂. Suivant la distance inter-atomique il est impératif (ou pas) de considérer l'orbitale anti-liante dans la fonction d'onde. À la distance d'équilibre la fonction d'onde RHF peut-être représentée par un seul déterminant $\left|\sigma_q^2\right|$ où σ_g est la combinaison liante des orbitales 1s des deux atomes d'Hydrogène.

Si seule la configuration σ_g^2 est gardée dans le développement de la fonction d'onde, la dissociation aboutit sur un mélange de H⁺ et H⁻ en plus des deux atomes neutres. Pour remédier à ce problème il est nécessaire d'inclure la σ_u , combinaison anti-liante des deux orbitales 1s. La nécessité d'inclure l'orbitale antiliante à la dissociation est due au fait qu'en éloignant les atomes, les orbitales liante et anti-liante deviennent quasiment dégénérées (et exactement dégénérées à l'infini). Dès que deux déterminants auront la même énergie ou presque la même énergie, la méthode HF ne pourra pas être utilisée. Ces cas de quasidégénerescence, où il est nécessaire de combiner plusieurs déterminants pour avoir une fonction propre de l'hamiltonien, requièrent l'utilisation d'une méthode multi-configurationnelle (voir § 2.1.2.1) pour obtenir une description qualitativement correcte de la structure électronique.

Une autre situation qui impose le recours à une méthode multi-configurationnelle est celle où la nature de l'état change en fonction des distances interatomiques. Ceci se produit notamment lors d'un croisement d'états électroniques, l'exemple le plus utilisé étant le croisement des courbes de potentiel de LiF et de Li^+F^- . L'utilisation d'une fonction multi-déterminantale est nécessaire pour étudier une courbe ou surface adiabatique. Dans le cas contraire seul éventuellement le cas diabatique fictif pourra être étudié. L'étude d'états excités peut aussi nécessiter le recours à une fonction d'onde multidéterminantale.

Les effets de corrélation décrits jusqu'à présent sont dits à longue portée, par opposition à la corrélation dynamique liée à la répulsion électronique qui est un effet à courte portée.

La corrélation dynamique Contrairement aux corrélations statique et non dynamique qui dépendent du système étudié, il est possible *a priori* de prévoir quels types de configurations sont capitales pour le traitement des effets à courte portée. La corrélation de *Coulomb* peut-être divisée en deux contributions : celle émanant de l'interaction entre deux électrons de la même orbitale et celle due à l'interaction d'électrons d'orbitales différentes. Ici seule la première sera traitée car c'est au sein d'une même orbitale que la corrélation est la plus forte, les deux électrons étant alors proches l'un de l'autre.

Le rôle des déterminants rendant compte de la corrélation dynamique est de diminuer la probabilité de trouver deux électrons au même endroit. On distingue deux types de corrélation selon les régions de l'espace vers lesquelles vont être déplacés les électrons :

1) <u>La corrélation radiale</u> :

Celle-ci résulte de l'excitation d'électrons vers une orbitale de symétrie identique à celle de départ mais avec une plus grande extension spatiale. Ainsi dans le cas du Béryllium, pour corréler radialement les électrons situés dans l'orbitale 2s, il faut prendre en compte les excitations vers les orbitales 3s, 4s... Si l'on reprend l'exemple de H₂, l'orbitale $2\sigma_g$ en augmentant la probabilité de trouver les électrons à des endroits différents dans des directions perpendiculaires à l'axe de la molécule permet de corréler les électrons de l'orbitale occupée $1\sigma_g$. Les électrons situés dans l'orbitale $6p_x$ du Radon seront corrélés par les orbitales $7p_x$, $8p_x$...

2) <u>La corrélation angulaire</u> :

Elle est prise en compte par les excitations vers des orbitales de symétrie différente de l'orbitale où se trouvent les électrons que l'on souhaite corréler. En brisant la symétrie de l'orbitale moléculaire, il devient possible de déformer le nuage électronique. Dans H₂, l'occupation des orbitales π_g et π_u augmente la probabilité de trouver les électrons sur des côtés opposés par rapport à l'axe de la molécule. Pour le Béryllium les électrons 2*s* seront corrélés par des excitations vers toutes les orbitales autres que les orbitales n*s*. Par exemple l'inclusion de la configuration $(2p^2)$ dans l'expression de la fonction d'onde permet de diminuer la probabilité de trouver les deux électrons au même endroit et augmente la probabilité de les trouver dans des directions angulaires différentes [20]. De façon similaire, les électrons 6 p_x du Radon seront corrélés par des excitations vers les orbitales autres que n p_x .

Ces définitions des corrélations statique, non dynamique et dynamique ne sont pas universelles, le cas du Beryllium est notamment sujet à controverse, la configuration $(1s^22p^2)$ décrit pour certains la corrélation non dynamique et pour d'autres la corrélation dynamique. Une possibilité est d'établir la limite entre les corrélation dynamique et statique/non dynamique en fonction du poids des configurations apparaissant dans la fonction d'onde : les déterminants contribuant à la corrélation dynamique ont généralement des poids relativement faibles mais additionnées, leurs contributions sont non négligeables tandis que les déterminants intervenant dans la corrélation statique ou non dynamique ont des poids importants. Il est clair qu'une excitation donnée ne jouera pas le même rôle suivant les distances interatomiques. L'exemple de H₂ illustre bien la difficulté de classer les excitations : l'orbitale σ_u rendra compte de la corrélation dynamique à la distance d'équilibre et de la corrélation non-dynamique lorsque la distance interatomique augmente.

Dans les exemples cités, les contributions à la corrélation viennent toutes des di-excitations vu que ce sont celles qui sont les plus importantes pour rendre compte de la corrélation de *Coulomb*. L'hamiltonien ne comprenant que des termes mono- et bi-électroniques, une fonction tri-, quadri-... excitée par rapport à la fonction de référence n'interagit pas avec celle-ci directement mais à des ordres supérieurs de perturbation. Par ailleurs le théorème de *Brillouin* généralisé [21] indique que le terme $\langle \Psi_0 | H | \Psi_0(i \to j) \rangle$ est nul (avec i, j des indices de spin-orbitales respectivement occupée et virtuelle). Par conséquent le terme $\langle \Psi_0 | H | \Psi_0^{excitée} \rangle$ est non nul si et seulement si $| \Psi_0^{excitée} \rangle$ résulte d'une excitation d'ordre deux sur $| \Psi_0 \rangle$.

La relaxation ou repolarisation [22] Si le système subit une perturbation par rapport à son état de référence étudié par une méthode SCF (HF ou MultiConfigurationnelle), les orbitales utilisées pour construire la fonction d'onde SCF ne seront plus adaptées et doivent donc être relaxées. Dans le cas d'une fonction d'onde monodéterminantale telle que

$$\Phi_0 = \left|\phi_0 \bar{\phi}_0\right| = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_0(1) \bar{\phi}_0(2) - \phi_0(2) \bar{\phi}_0(1)\right]$$

changer la forme de l'orbitale ϕ_0 implique de la combiner avec une autre orbitale :

$$\phi_{\rm I} = \phi_0 + \varepsilon \phi$$

 Φ_1 la fonction d'onde relaxée s'écrit :

$$\Phi_{1} = \left|\phi_{\mathrm{I}}\bar{\phi}_{\mathrm{I}}\right| = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{\mathrm{I}}(1)\bar{\phi}_{\mathrm{I}}(2) - \phi_{\mathrm{I}}(2)\bar{\phi}_{\mathrm{I}}(1)\right]$$

En substituant $\phi_{\rm I}$ par son expression faisant apparaître ϕ_0 :

$$\Phi_1 = \left|\phi_0\bar{\phi}_0\right| + \varepsilon \left(\left|\phi_0\bar{\phi}'\right| + \left|\phi'\bar{\phi}_0\right|\right) + \varepsilon^2 \left|\phi'\bar{\phi}'\right| = \Phi_0 + \varepsilon \left(\phi_0 \to \phi'\right) + \varepsilon^2 \left(\phi_0\bar{\phi}_0 \to \phi'\bar{\phi}'\right)$$

Ce cas simple permet de montrer qu'au premier ordre du développement, les mono-excitations sont les plus importantes et que plus l'ordre d'excitation sera élevé, plus sa contribution sera faible.

Les excitations d'ordre supérieur à deux par rapport à la fonction d'onde de référence permettront d'une part d'améliorer le traitement de la corrélation électronique (mais dans une importance moindre que les excitations d'ordre deux) et d'autre part de relaxer les orbitales, si nécessaire, mais avec une contribution plus faible que les mono-excitations.

En conclusion, rares sont les cas où un seul déterminant est suffisant pour assurer une description correcte du système. Ceux étudiés dans cette thèse remplissent plusieurs des critères mentionnés cidessus : d'une part la fonction non corrélée est intrinsèquement multi-déterminantale et d'autre part la corrélation électronique, due au grand nombre d'électrons présents dans ces systèmes, ne peut être négligée. La suite de ce chapitre traitera des différentes méthodes utilisées pour tenir compte de ces deux aspects : la corrélation statique et dynamique.

2.1.2 L'Interaction de Configurations

La prise en compte de la corrélation électronique implique d'écrire la fonction d'onde comme combinaison linéaire de plusieurs déterminants (cf chapitre 1, page 12) et donc d'avoir recours à l'Interaction de Configurations (CONFIGURATION INTERACTION, CI) [23, 24]. La fonction d'onde s'écrit :

$$\psi = \Phi^0 + \sum_{\mathbf{i}} \sum_{\mathbf{a}} c^{\mathbf{a}}_{\mathbf{i}} \Phi^{\mathbf{a}}_{\mathbf{i}} + \sum_{\mathbf{i} < \mathbf{j}} \sum_{\mathbf{a} < \mathbf{b}} \sum_{\mathbf{c}'_{\mathbf{i}j} \Phi^{\mathbf{ab}}_{\mathbf{i}j}} + \sum_{\mathbf{i} < \mathbf{j} < \mathbf{k}} \sum_{\mathbf{a} < \mathbf{b} < \mathbf{c}} \sum_{\mathbf{c}'_{\mathbf{i}jk} \Phi^{\mathbf{abc}}_{\mathbf{i}jk}} + \dots$$
(2.1)

Les indices i, j et k parcourent l'espace des spin-orbitales occupées, les indices a, b et c l'espace des spin-orbitales virtuelles.

2.1.2.1 Fonction d'onde multiconfigurationnelle - Approche MC-SCF et CASSCF

Les méthodes MC-SCF et CASSCF [25] ont pour but de traiter la corrélation statique et non-dynamique. Comme cela a été expliqué auparavant la fonction d'onde s'écrit alors sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants :

$$|\Psi_0\rangle = \Sigma_I c_I |I\rangle$$

Les $|I\rangle$ sont soit des déterminants de Slater (DS), soit des Configuration State Functions (CSF) qui ont la symétrie spatiale et la multiplicité adaptées au problème et qui sont combinaisons linéaires de déterminants, construits au départ sur les orbitales moléculaires ou atomiques issues d'un calcul HARTREE-FOCK. La fonction d'onde est dite suivant le cas multidéterminantale ou multiconfigurationnelle.

Dans la pratique on définit un espace actif composé d'un nombre fini d'orbitales. Lorsque tous les déterminants (ou CSF) mettant en jeu les orbitales du CAS sont créés et servent de base pour écrire la fonction d'onde, on parle de CAS (COMPLETE ACTIVE SPACE). La matrice de l'hamiltonien s'écrit sur la base des $|I\rangle$ ayant la multiplicité requise. Il ne s'agit généralement que d'obtenir une fonction d'onde d'ordre 0 (qui sera utilisée lors d'un traitement ultérieur de la corrélation dynamique par une méthode variationnelle ou perturbative, cf. § 2.1.2.2 et 2.1.2.3), le nombre d'orbitales appartenant à l'espace actif est donc restreint. Le rang de la matrice de l'hamiltonien étant égal à M, où M est le nombre de déterminants du CAS, est aussi restreint. À chaque itération on peut donc se permettre d'optimiser, en plus des coefficients des déterminants (ou CSF), les coefficients des orbitales.

Une fonction d'onde CASSCF est un exemple de fonction d'onde MC-SCF (MULTI-CONFIGURATIONAL SCF), la particularité étant que l'espace est complet : toutes les excitations au sein de l'espace actif sont générées pour créer les déterminants sur lesquels s'exprime la fonction d'onde de référence.

Les calculs CASSCF effectués dans le cadre de cette thèse sont des calculs de type STATE-AVERAGE (SA-CASSCF) : les orbitales sont alors optimisées en fonction de l'énergie moyenne de tous les états demandés et non pas spécifiquement pour un état (STATE-SPECIFIC CASSCF). Ceci permet de décrire de façon équilibrée les différents états électroniques.

Les méthodes MC-SCF et CASSCF sont utilisées pour obtenir une fonction d'onde qui décrit correctement le système, l'objectif n'est pas de calculer l'énergie de corrélation dans son ensemble. La corrélation dynamique est laissée à la charge d'une autre méthode qui peut être variationnelle ou perturbative.

2.1.2.2 Approche variationnelle - Méthodes CI - Cas particulier : SDCI

Au delà de l'approximation HF-SCF et MC-SCF, l'Interaction de Configurations est aussi utilisée pour évaluer la corrélation dynamique. Lorsque le système ne présente pas de corrélation statique ou nondynamique, l'Interaction de Configurations est utilisée uniquement pour évaluer la corrélation de Coulomb. La fonction d'ordre zéro, Φ^0 , de l'équation (2.1) est alors issue d'un calcul HF-SCF. Une approche possible pour déterminer les coefficients c de l'équation (2.1) est de les optimiser en minimisant l'énergie selon le principe variationnel et donc de diagonaliser la matrice de l'hamiltonien qui s'exprime ici sur les déterminants. Il est d'usage d'appeler méthode d'IC toute méthode variationnelle reposant sur l'Interaction de Configurations bien qu'il soit possible de la traiter de façon perturbative.

Si toutes les excitations sur la fonction d'onde d'ordre zéro sont générées, on effectue alors une interaction de configurations complète (FULL-CI) dont le résultat est exact dans la limite de la base d'orbitales atomiques utilisée. Étant donné que les di-excitations sont celles qui sont les plus importantes pour la corrélation dynamique, les méthodes CI qui sont mises en œuvre dans les programmes et qui visent à traiter ce type d'effets se limitent aux excitations d'ordre deux, les méthodes sont alors appelées SDCI (SINGLE AND DOUBLE CI).

MULTIREFERENCE-SDCI Dans le cas où la fonction d'onde d'ordre 0 est multiréférentielle, la fonction d'onde SDCI s'écrit :

$$\psi_{SDCI} = \sum_{I} c'_{I} \Phi_{I} + \sum_{I} \sum_{\mathbf{i}} \sum_{\mathbf{a}} c^{\mathbf{a}}_{I\mathbf{i}} \Phi^{\mathbf{a}}_{I\mathbf{i}} + \sum_{I} \sum_{\mathbf{i} < \mathbf{j}} \sum_{\mathbf{a} < \mathbf{b}} c^{\mathbf{ab}}_{I\mathbf{ij}} \Phi^{\mathbf{ab}}_{I\mathbf{ij}}$$

Le prime de c_I signifie que les coefficients des déterminants du CAS sont réoptimisés au niveau SDCI. Ceci est vrai lorsque la méthode n'est pas contractée. Dans le cas contraire (méthode contractée), le nombre de coefficients à optimiser est moindre, chaque di-excitation créant une seule fonction de base dans le développement de ψ et non pas une fonction par déterminant, ce qui permet aussi de réduire la taille de la matrice de l'hamiltonien (appelée ici matrice d'IC).

Un calcul MULTIREFERENCE-CI (MRCI) permet de prendre en compte la corrélation statique, nondynamique et dynamique. Par la suite nous nous placerons toujours dans le cas d'une fonction d'onde multiréférentielle.

Les méthodes présentées jusqu'à présent reposent sur le principe variationnel; une autre classe de méthodes utilisées pour déterminer les coefficients apparaissant dans la fonction d'onde comprend les méthodes dites perturbatives.

2.1.2.3 Théorie des perturbations au 2ème ordre - Méthode CASPT2

Principe La méthode variationnelle SDCI devient très coûteuse en ressources quand la taille du développement de ψ augmente. Pour réduire ce coût, on a recours à des méthodes de perturbation pour traiter la corrélation de *Coulomb* (partie hors MC-SCF).

Les méthodes perturbatives introduisent une séparation de l'hamiltonien en un hamiltonien d'ordre $0, \hat{H}^{(0)}$, et une perturbation, \hat{V} , multipliée par λ , un scalaire, tel que $\langle \psi | \lambda \hat{V} | \psi \rangle \ll 1$:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{V}$$

On recherche les valeurs propres et fonctions propres sous forme d'un développement en puissance de λ :

$$\psi = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots$$
$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots$$

où $\Psi^{(0)}$ est la fonction propre d'ordre zéro de $H^{(0)}$ et $E^{(0)}$ la valeur propre associée. En insérant ces expressions dans l'équation de *Schrödinger* et en regroupant les termes de même puissance de λ , on aboutit à :

$$\begin{array}{rcl} (E^{(0)} - \hat{H}_0)\Psi^{(0)} &= & 0 \\ (E^{(0)} - \hat{H}_0)\Psi^{(1)} &= & (\hat{V} - E^{(1)})\Psi^{(0)} \\ (E^{(0)} - \hat{H}_0)\Psi^{(2)} &= & (\hat{V} - E^{(1)})\Psi^{(1)} & -E^{(2)}\Psi^{(0)} \end{array}$$

On impose par ailleurs que les fonctions d'ordre $k \neq 0$ soient orthogonales aux fonctions d'ordre 0 (condition de normalisation intermédiaire). Ceci entraîne :

$$E^{(1)} = \left< \Psi^{(0)} | \hat{V} | \Psi^{(0)} \right>$$
$$E^{(2)} = \left< \Psi^{(0)} | \hat{V} | \Psi^{(1)} \right>$$

équations donnant les corrections à l'énergie à l'ordre un et à l'ordre deux et qui permettent de déterminer l'expression de l'énergie perturbée à l'ordre 2 (on a ici posé $\lambda = 1$) :

$$E_{PT2} = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)}$$

Il existe plusieurs méthodes de perturbation au second ordre, elles se distinguent par la fonction d'onde d'ordre zéro. La méthode MP2 (MÖLLER PLESSET au 2ème ordre) utilise une fonction d'onde de référence mono-déterminantale issue d'un calcul HF, la méthode CASPT2 (COMPLETE ACTIVE SPACE PERTURBA-TION THEORY 2ND ORDER) utilise une fonction d'onde CASSCF multi-déterminantale. Dans ces deux cas, on aura respectivement :

$$E_{MP2} = E_{HF} + E^{(2)}$$
$$E_{CASPT2} = E_{CASSCF} + E^{(2)}$$

La méthode CASPT2 ayant été utilisée de façon intensive dans le cadre de ce travail, la suite traitera exclusivement de la méthode CASPT2. Pour MP2 se référer à [19].

SECOND ORDER MULTICONFIGURATIONAL PERTURBATION THEORY Dans le cas d'une fonction d'onde d'ordre zéro multi-déterminantale, se pose le problème du choix de l'hamiltonien d'ordre 0. La procédure la plus utilisée est de rester le plus proche possible de la théorie MP2, qui utilise l'opérateur de *Fock* comme hamiltonien d'ordre zéro.

Dans le cas d'une méthode perturbative à l'ordre 2, l'espace des configurations dans lequel ψ s'exprime peut être divisé en quatre sous-espaces [26] :

- l'espace de référence (le CAS) traité variationnellement qui comprend la fonction $\Psi^{(0)}(V_0)$,
- l'espace complémentaire au sein du CAS qui comprend les états du CAS autres que $\Psi^{(0)}(V_C)$,
- l'espace obtenu par des excitations d'ordre 1 et 2 sur la fonction d'ordre zéro (et qui ne sont pas déjà comprises dans un des espaces précédents) (V_{SD}) traité de façon perturbative,
- l'espace obtenu par des excitations d'ordre 3 à N (N étant le nombre total d'électrons corrélés) ($V_{TQ...N}$ espace complémentaire à V_{SD}).

Comme l'hamiltonien est un opérateur à deux électrons, seules les fonctions comprises dans V_{SD} interagissent directement avec la fonction d'ordre 0. Celle-ci s'écrit :

$$\Psi^{(0)} = \sum_{I} c_I^{(0)} \Phi_I$$

Le développement de la fonction d'onde s'arrêtant à l'ordre 1, seules les fonctions appartenant à V_{SD} contribuent à $\Psi^{(1)}$:

$$\Psi^{(1)} = \sum_{J} c_{J}^{(1)} \big| \Psi_{J} \big\rangle$$

où les $c_I^{(1)}$ sont calculés en résolvant le système d'équations suivantes [27] :

$$-\langle \Psi_K | \hat{V} | \Psi^{(0)} \rangle = \sum_J c_J^{(1)} \langle \Psi_K | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \Psi_J \rangle$$

avec $|\Psi_J\rangle$ et $|\Psi_K\rangle \in V_{SD}$.

Le but de la méthode CASPT2 est de corriger une fonction d'onde CASSCF au 1^{er} ordre et son énergie au $2^{\grave{e}me}$ ordre en évaluant la corrélation dynamique; mais il n'existe pas de façon unique de diviser l'hamiltonien dans le cas d'une fonction d'onde multiréférentielle. En effet, il n'est pas possible de trouver un hamiltonien d'ordre 0 tel que toutes les *CSF* du CAS soient fonctions propres de $\hat{H}^{(0)}$. Seule $\Psi^{(0)}$ fonction d'onde de l'état de référence CASSCF est fonction propre de l'hamiltonien d'ordre zéro. Celui-ci est défini comme :

$$\hat{H}^{(0)} = \hat{P}_0 \hat{F} \hat{P}_0 + \hat{P}_C \hat{F} \hat{P}_C + \hat{P}_{SD} \hat{F} \hat{P}_{SD} + \hat{P}_{TQ...N} \hat{F} \hat{P}_{TQ...N}$$

où

$$\hat{P}_C = 1^{CAS} \cdot \hat{P}_0$$
 est le projecteur sur V_C ,

 $\hat{P}_0 = \left| \Psi^{(0)} \right\rangle \! \left\langle \Psi^{(0)} \right| \text{ est le projecteur sur l'état } \left| \Psi^{(0)} \right\rangle,$

$$\begin{split} \hat{P}_{SD} &= \sum_{J} \left| \Psi_{J} \right\rangle \left\langle \Psi_{J} \right|, \\ \hat{P}_{TQ...N} &= 1^{Full\,CI} - \hat{P}_{0} - \hat{P}_{C} - \hat{P}_{SD} \text{ et} \\ \hat{F} \text{ est l'opérateur de Fock généralisé défini par } \hat{F} &= \sum_{p,q} f_{pq} \hat{E}_{p}. \end{split}$$

Le formalisme de la seconde quantification³ est ici utilisé avec l'opérateur d'excitation \hat{E}_{pq} qui agit sur les spins orbitales α et β par l'intermédiaire des opérateurs de création et d'annihilation, $\hat{a}_{i\sigma}^{\dagger}$ et $\hat{a}_{i\sigma}$:

$$\hat{E}_{pq} = \hat{a}^{\dagger}_{p\alpha}\hat{a}_{q\alpha} + \hat{a}^{\dagger}_{p\beta}\hat{a}_{q\beta}$$

Les éléments de la matrice de Fock, F, sont :

$$f_{pq} = h_{pq} + \sum_{rs} D_{rs} \left(\langle pr | qs \rangle - \frac{1}{2} \langle pr | sq \rangle \right)$$

où p, q, r et s sont les indices des fonctions de base sur lesquelles s'expriment les déterminants de Slater et D_{rs} les éléments de la matrice densité à une particule.

Il est possible d'écrire une approximation⁴ de l'équation définissant f_{pp} par [28] :

$$f_{pp} = -\frac{1}{2} (D_{pp} (IP)_p + (2 - D_{pp}) (EA)_p)$$

Contrairement au cas de la méthode MP2, il n'existe pas d'expression analytique pour exprimer $E^{(2)}$, les fonctions d'ordre 0 et perturbées, combinaisons linéaires de DS ou CSF, n'étant en effet pas fonctions propres de l'opérateur de Fock généralisé. L'hamiltonien d'ordre 0 sur la base des $\{|\Psi^{(0)}\rangle, |\Psi_J\rangle\}$ n'est donc pas diagonal. Malgré la relative complexité des équations CASPT2 (par rapport au cas MP2), il est possible d'exprimer la correction à l'ordre 2 en faisant apparaître au dénominateur une différence d'énergie [26] (tout comme dans le cas MP2) sous la forme $\epsilon_a - \tilde{\epsilon}_t$ où :

- ϵ_a est l'énergie de l'orbitale *a* virtuelle.
- $\tilde{\epsilon}_t$ représente l'énergie effective d'une orbitale active avec $\tilde{\epsilon}_t = \sum_w \epsilon_w D_{ww}$, la somme se fait sur toutes les orbitales du CAS, ϵ_w est la valeur propre de l'opérateur de Fock et D_{ww} , l'élément diagonal de la matrice densité obtenu à l'issu du CAS. D_{ww} représente donc une occupation moyenne de l'orbitale w.

Facteur d'IPEA Dans le cas particulier d'un système à couches complètes ayant une fonction d'onde monodéterminantale et dans l'approximation du théorème de Koopmans, les éléments diagonaux de **F** seront égaux à -IP (l'énergie d'ionisation) quand l'orbitale sera doublement occupée et à -EA(l'affinité électronique) quand l'orbitale sera vide (c'est le cas MP2). Ceci sera aussi vrai dans le cas d'une fonction d'onde CASSCF pour les orbitales inactives et virtuelles. Par contre dans le cas d'une orbitale p mono-occupée, cette expression donne $f_{pp} = -\frac{1}{2}(IP_p + EA_p)$, alors qu'il faudrait avoir $-EA_p$ si on excite un électron vers cette orbitale ou $-IP_p$ si on excite de cette orbitale. Ainsi l'énergie des orbitales à couches ouvertes est mauvaise, entraînant la présence de petits dénominateurs et donc de grandes corrections perturbatives conduisant à une surestimation de l'énergie de corrélation pour les états à couches ouvertes et éventuellement l'apparition d'états intrus. Pour corriger cette erreur, Ghigo et al. [28] ont proposé de remplacer, dans l'hamiltonien d'ordre zéro, $IP_p - EA_p$ par un paramètre ϵ , appelé facteur d'IPEA. Cette correction n'est appliquée que lorsque le nombre d'occupation est différent de 0 ou 2. Elle est de $\frac{1}{2}D_{pp}\epsilon$ lorsque l'orbitale active reçoit l'électron et de $-\frac{1}{2}(2-D_{pp})\epsilon$ si elle est excitée. Les valeurs d'énergie d'ionisation et d'affinité électronique n'étant pas connues et difficilement calculables, Ghigo et al. ont utilisé différentes valeurs de ϵ pour calculer l'énergie de dissociation de 49 molécules diatomiques du groupe principal, et les énergies d'excitation du benzène et de N_2 . Ils ont conclu que 0.25

³De façon générale un opérateur monoélectronique, \hat{h} , en première quantification s'exprime en 2^{nde} quantification comme : $\hat{h} = \sum_{i,j} h_{ij} \hat{E}_{ij}$ avec h_{ij} les éléments de matrice de l'opérateur \hat{h} identique dans les deux formalismes. Cette condition est respectée si on pose : $h_{ij} = \int dr \varphi_i(r) \times \hat{h}^c \times \varphi_j(r)$, \hat{h}^c forme de l'opérateur \hat{h} en 1ère quantification. ⁴formule exacte si le nombre d'occupation, D_{pp} est de 0, 1 ou 2.

 H_{∞} permettait de minimiser l'écart moyen par rapport aux données expérimentales, l'erreur moyenne obtenue est de 0.1 eV. L'approximation de cette correction réside dans la valeur unique du paramètre ϵ pour tous les systèmes étudiés.

On peut remarquer que le champ d'application de cette correction ne se limite pas aux seuls déterminants à couches ouvertes, en effet, dans le cas d'un état multidéterminantal combinaison linéaire de déterminants à couches complètes ¹S multidéterminantal par exemple, le nombre d'occupation associé aux déterminants sur lesquels s'expriment cet état sera fractionnaire et par conséquent la correction sera activée. C'est par exemple le cas de l'état ¹S issu de la configuration électronique $(5f^2)$ de l'ion U⁴⁺.

Calcul d'états excités La méthode MULTISTATE CASPT2 (MS-CASPT2)[29] permet de traiter plusieurs états en même temps, procédure qui s'avère très utile lorsque des états ont des énergies proches. En effet, les états issus d'un calcul de perturbation à l'ordre 1 (pour la fonction d'onde) ne sont pas orthogonaux. La matrice de l'hamiltonien sur la base $\{|\psi^{PT2}\rangle\}$ qui s'exprime sur $\{|\Psi^{(0)}\rangle, \{|\Psi_J\rangle\}\}$ n'est pas diagonale; la perturbation a introduit des termes de couplage entre les états. Un calcul MS-CASPT2, en diagonalisant cette matrice, permet de tenir compte de ces interactions d'ordre supérieur entre états. L'espace de référence n'est alors plus composé d'un seul état CASSCF mais de tous les états calculés lors du calcul SA-CASSCF précédent le calcul MS-CASPT2.

2.2 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Toutes les méthodes précédemment citées sont fondées sur la fonction d'onde; une autre approche utilisée en chimie quantique comprend les méthodes utilisant la densité de l'état plutôt que sa fonction d'onde. Leur application aux systèmes comprenant des actinides est cependant limitée. En effet, comme nous le verrons par la suite, la méthode DFT (DENSITY FUNCTIONAL THEORY) dans sa forme originale ne permet pas d'étudier des états multiréférentiels. Cependant, elle peut être utilisée pour étudier la structure géométrique de tels systèmes comme l'ont montré Clavaguéra-Sarrio *et al.* [8]. Dans le cadre de la thèse elle n'a donc été utilisée que pour optimiser des géométries, notamment celles des systèmes hydratés. Son principal avantage est d'être beaucoup moins coûteuse en temps de calcul que les méthodes corrélées telles que CASPT2 ou SDCI.

Principes généraux de la DFT [30] En mécanique quantique, l'application du principe variationnel nous dit que l'énergie de l'état fondamental est entièrement déterminée par l'expression formelle de l'énergie électronique :

$$E_0 = \min \left\langle \psi \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \right| \psi \right\rangle$$

Si l'on suppose connue la partie interne de l'hamiltonien (énergie cinétique et énergie d'interaction électron-électron), qui n'est déterminée que par la densité électronique, l'énergie du système est entièrement déterminée par le potentiel externe (énergie d'interaction électron-noyau). Or, le premier théorème de *Hohenberg* et *Kohn* montre qu'il existe une relation univoque entre la densité électronique et le potentiel externe. Par conséquent le potentiel externe est uniquement déterminé par la densité électronique : le potentiel externe subi par un système composé de particules en interaction est une fonctionnelle unique de la densité du système dans son état fondamental. Comme l'énergie cinétique et l'énergie biélectronique sont aussi déterminées par la densité électronique, celle-ci détermine toutes les propriétés du système.

Le second théorème de Hohenberg et Kohn établit l'existence d'un principe variationnel applicable à la densité : la densité qui minimise l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental. L'approche de Kohn et Sham pour déterminer la densité électronique repose sur la comparaison entre un système fictif et un système réel. L'application du premier théorème de Hohenberg et Kohn est en effet restreinte aux cas où la partie interne de l'hamiltonien est connue, ce qui est le cas pour un système fictif composé de particules indépendantes sans interaction. Cette approche repose sur le fait qu'il est toujours possible

d'écrire une fonction positive comme une somme de modules au carré de fonction, soit dans le cas de la densité monoélectronique :

$$\rho_1(\vec{r}) = \sum_{\mathbf{i}} |\varphi_{\mathbf{i}}(\vec{r})|^2 \tag{2.2}$$

La densité monoélectronique de tout système peut donc être décrite par la densité monoélectronique d'un déterminant de *Slater*. L'étude du système fictif est donc formellement identique à une approche HARTREE-FOCK. Le système fictif est construit de telle sorte que les énergies totales et les densités des deux systèmes (fictifs et réels) soient identiques :

$$E[\rho] = \underbrace{T^f + \int V_{ext}^f(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}}_{système\ fictif} = \underbrace{T[\rho] + E_{ee}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}}_{système\ r\acute{e}el}$$

Connaissant l'énergie cinétique du système fictif, l'application du 1^{er} théorème de HK donne accès à l'énergie totale du système. La variable d'ajustement est le potentiel externe du système fictif.

En introduisant J, l'énergie coulombienne, dans le terme de droite de l'expression ci-dessus :

$$E[\rho] = \underbrace{\int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + T^f + J[\rho]}_{partie\ calculable\ analytiquement} + \underbrace{T[\rho] - T^f + E_{ee}[\rho] - J[\rho]}_{\acute{e}nergie\ d'\acute{e}change\ corr\acute{e}lation}$$

Les énergies des deux systèmes sont égales si et seulement si l'énergie potentielle externe du système fictif vérifie :

$$E_{ext}^{f} = E_{ext} + J + \underbrace{T - T^{f} + E_{ee} - J}_{E_{xc}}$$
(2.3)

Les deux premiers termes de l'équation (2.3) étant connus et calculables analytiquement (l'énergie potentielle nucléaire et l'énergie potentielle coulombienne), il va falloir trouver des expressions pour calculer E_{xc} : ce sont les fonctionnelles d'échange corrélation.

Application aux actinides La fonctionnelle utilisée pour effectuer les optimisations de géométrie des complexes solvatés étudiés dans le cadre de la thèse est une fonctionnelle hybride. Ce type de fonctionnelle comprend un mélange d'échange HARTREE-FOCK, d'échange DFT et de corrélation DFT.

La DFT étant une méthode monoréférentielle (la densité est calculée à partir d'une fonction d'onde mono-référentielle), son application aux actinides dans le cadre d'une étude spectroscopique est réduite aux systèmes à couches fermées et aux systèmes à couches ouvertes pouvant être décrits par un seul déterminant comme par exemple l'ion U⁵⁺ de configuration électronique $(5f^1)$.

Les fonctionnelles disponibles n'ont par ailleurs pas été optimisées et testées sur des actinides, il convient donc d'utiliser la DFT avec précaution [31, 32, 33, 34, 35, 36]. Ce problème est plus amplement soulevé dans un des articles figurant dans la seconde partie de cette thèse [37] (inséré page 131).

Chapitre 3

LES EFFETS RELATIVISTES

Les méthodes de chimie quantique les plus courantes reposent sur trois approximations [38] :

- l'approximation de Born-Oppenheimer abordée dans l'introduction de cette partie (11) qui suppose que les électrons s'adaptent instantanément aux mouvements des noyaux,

- l'approximation concernant la taille du noyau : celui est modélisé par un point, cette approximation n'a pas d'influence tant qu'on s'intéresse aux électrons de valence,

- l'approximation portant sur la vitesse des électrons : celle-ci est supposée suffisament faible pour permettre une description non relativiste des électrons. Cette hypothèse n'est valide que pour les électrons qui ont une faible énergie cinétique. Pour les atomes lourds, la variation relativiste de la masse d'un électron en fonction de sa vitesse n'est plus négligeable. Ceci est dû au fait que les effets relativistes sur les propriétés physiques telles que l'énergie sont proportionnels à Z^4 où Z est la charge nucléaire de l'atome concerné. La prochaine partie portera sur les différentes approximations relativistes qu'il est possible d'utiliser [39].

La relativité restreinte

Le premier postulat de la relativité restreinte est que la vitesse de la lumière est une constante universelle (et non pas l'unité de temps comme en mécanique classique).

Le deuxième postulat est que tous les référentiels sont équivalents. On peut donc choisir de rester dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

Il n'est question ici que de relativité restreinte (par opposition à la relativité générale) car les déformations spatiales dues à la gravité ne sont pas prises en compte, celle-ci n'ayant pas d'influence à l'échelle moléculaire.

3.1 Hamiltoniens relativistes

3.1.1 Équation classique

L'expression relativiste classique de l'énergie d'une particule libre est :

$$E^2 = m_e^2 c^4 + c^2 \vec{P}^2 \tag{3.1}$$

 \vec{P}

est la quantité de mouvement ordinaire (appelée aussi quantité de mouvement mécanique) :
$$\vec{P} = m_e \vec{v}.$$

En présence de champs magnétique et électrique, l'énergie relativiste classique d'une particule de charge q est :

$$E = \sqrt{m_e^2 c^4 + c^2 \overrightarrow{P}^2} + q\phi \tag{3.2}$$

avec

$$\vec{P}=\vec{p}-\frac{q}{c}\vec{A}$$

\vec{p}	est la quantité de mouvement généralisée.
\overrightarrow{A}	le potentiel vecteur décrivant le champ magnétique, \overrightarrow{B}
φ	le potentiel scalaire décrivant le champ électrique. \overrightarrow{E} .

<u>Remarque</u> : Bien que les calculs *ab initio* soient généralement effectués dans le système des unités atomiques dans lequel, la constante de *Planck* $\hbar = 1$, la masse de l'électron au repos $m_e = 1$, la charge de l'électron telle que $e^2/4\pi\varepsilon_0 = 1$, les équations de ce chapitre incluent explicitement ces constantes afin de se conformer à la référence [40].

Le passage d'une équation classique à une équation quantique se fait en appliquant le principe de correspondance i.e. en substituant l'énergie et la quantité de mouvement généralisée par leurs opérateurs associés :

$$E = i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t}\right) \quad ; \quad \vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$$

L'équation (3.2) devient alors :

$$i\hbar\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right) = \left\{c\sqrt{m_e^2c^2 + \left(-i\hbar\vec{\nabla} + \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2} + q\phi\right\}\psi\tag{3.3}$$

Cette équation est insatisfaisante pour deux raisons :

- 1. elle fait apparaître la dérivée première par rapport au temps et la dérivée seconde par rapport aux coordonnées d'espace, il n'est donc pas évident qu'elle soit invariante sous la transformation de *Lorentz*.
- 2. la présence de la racine carrée rend cette équation inutilisable dans la pratique.

3.1.2 Équation de Klein-Gordon

Pour remédier aux problèmes rencontrés à l'issue de la quantification directe de l'expression relativiste classique de l'énergie, la première tentative est de revenir à l'équation (3.2) et de la réécrire comme :

$$\left(E - q\phi\right)^2 = m_e^2 c^4 + c^2 \overrightarrow{P}^2$$

avant de la quantifier :

$$\left(i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial t}\right) - q\phi\right)^2\psi = m_e^2c^4 + c^2\left(-i\hbar\vec{\nabla} + \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2\psi$$
(3.4)

En l'absence de champ électromagnétique et en posant :

$$cp_0 = i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial t}\right) = E$$

l'équation (3.4) se réécrit :

$$p_0^2 \psi = m_e^2 c^2 + \vec{p}^2 \psi \tag{3.5}$$

Bien que les équations (3.4) et (3.5) ne présentent pas les inconvénients mentionnés pour l'équation (3.3), l'équation de *Klein-Gordon* ne peut pas être une équation d'onde pour un électron vu que le spin n'y apparaît pas.

3.1.3 Équation de Dirac

S'inspirant de l'équation (3.5), Dirac a proposé l'équation¹ :

$$[p_0 - \alpha_x p_x - \alpha_y p_y - \alpha_z p_z - \beta m_e c] \psi = 0$$
(3.6)

où

 $\alpha_{x,y,z}$ sont les trois composantes de la matrice $\vec{\alpha}$ qui s'expriment en fonction des matrices de Pauli $\sigma_l - l = x, y, z$:

$$\boldsymbol{\alpha}_{l} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma}_{l} \\ \boldsymbol{\sigma}_{l} & 0 \end{pmatrix}, \, \boldsymbol{\sigma}_{x} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \, \boldsymbol{\sigma}_{y} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \, \boldsymbol{\sigma}_{z} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

 $\boldsymbol{\beta}$

vérifie $\beta^2 = I$, où I est la matrice identité (matrice 2×2).

$$\boldsymbol{\beta} = \left(\begin{array}{cc} \boldsymbol{I} & \boldsymbol{0} \\ \boldsymbol{0} & -\boldsymbol{I} \end{array} \right)$$

En notation vectorielle, l'équation (3.6) s'écrit :

$$[p_0 - \vec{\alpha}.\vec{p} - \beta m_e c] \psi = 0 \tag{3.7}$$

L'équation (3.7) est l'équation de *Dirac* dans le cas d'une particule libre. L'introduction d'un potentiel électromagnétique implique d'appliquer les remplacements suivants :

$$p_0 \to p_0 - \frac{q}{c}\phi$$
 ; $\vec{p} \to \vec{P} = \vec{p} - \frac{q}{c}\vec{A}$

On obtient pour une particule dans un champ électromagnétique :

$$\left[\frac{i\hbar}{c}\frac{\partial}{\partial t} - \frac{q}{c}\phi - \vec{\alpha}.\vec{P} - \beta m_e c\right]\psi = 0$$

En multipliant cette équation par c et en remplaçant p_0 par E/c, l'équation de Dirac indépendante du temps s'écrit :

$$\left[E - q\phi - c\vec{\alpha}.\vec{P} - \beta m_e c^2\right]\psi = 0$$

dont les solutions sont des vecteurs à quatre composantes en raison du rang des matrices α_l et β (matrice 4×4):

$$\psi_{p=1,2,3,4} = \begin{pmatrix} \psi^a \\ \psi^b \\ \psi^c \\ \psi^d \end{pmatrix} \text{ associées à } E_{p=1,2,3,4}$$

Dans le cas d'une particule libre, la résolution de l'équation de Dirac, composée en fait de quatre équations à quatre variables, aboutit à quatre solutions dégénérées deux à deux², E_+ et E_- séparées énergétiquement de $2mc^2$ mettant ainsi en évidence une caractéristique générale de l'équation de Dirac qui fait apparaître deux continua de solutions : un comprenant les solutions d'énergies positives et l'autre comprenant les solutions d'énergies négatives. Ceci est vrai quelle que soit la charge de la particule pour laquelle l'équation de Dirac est résolue. Si la particule étudiée est un électron, les états d'énergie négative sont nécessairement remplis, sinon tout électron avec une énergie positive tomberait dans un état d'énergie négative. Par abus de langage il est souvent dit que le continuum d'états d'énergie négative est associé aux

¹Un vecteur est noté \vec{x} , une matrice, \boldsymbol{x} et un vecteur matriciel, $\vec{\boldsymbol{x}}$.

 $^{^{2}}$ Ceci résulte du théorème de Kramer qui établit que les niveaux d'énergie d'un fermion sont au moins doublement dégénérés. Cette dégénérescence double est due au fait qu'une fonction monoélectronique d'un système de spin demi-entier et son inverse par rapport au temps ont la même énergie en absence de potentiel vecteur externe. Deux fonctions qui sont liées par l'action de l'opérateur d'inversion du temps constituent un doublet de Kramer.

positrons, il met en fait en évidence la présence dans tout système d'une infinité de positrons annulant la charge due au continuum d'états électroniques d'énergie négative. Ainsi l'état de référence n'est pas le vide mais est au contraire constitué d'une infinité de particules (électrons et positrons) remplissant leurs états respectifs d'énergie négative. Pour une description complète des phénomènes physiques mis en jeu il est nécessaire de se tourner vers l'électrodynamique quantique, la branche de la physique qui permet notamment de décrire les interactions entre les particules et leurs anti-particules.

Ici nous ne nous intéressons qu'aux électrons et si l'on pose q = -1, les normes des spineurs ψ^a et ψ^b des deux fonctions associées à la valeur propre E_+ sont plus grandes que celles des composantes ψ^c et ψ^d . La situation est renversée pour le cas de la valeur propre E_- . Comme en chimie quantique, seuls les états d'énergie positive sont étudiés, il est d'usage d'associer les composantes supérieures aux états d'énergie négative (ψ^L , L for Large component) et les composantes inférieures aux états d'énergie négative (ψ^S , S for Small component). La fonction s'écrit alors :

$$\psi_{+} = \begin{pmatrix} \psi^{Large} \\ \psi^{Large} \\ \psi^{Small} \\ \psi^{Small} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Psi^{L} \\ \Psi^{S} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi^{L}_{\alpha} \\ \psi^{L}_{\beta} \\ \psi^{S}_{\alpha} \\ \psi^{S}_{\beta} \end{pmatrix} \text{ associée à } E_{+}$$

La dégénérescence double des solutions de l'équation de *Dirac* dans le cas d'une particule libre est due au fait que les électrons étant des fermions, ils possèdent un spin. Sans la présence d'un champ magnétique, les électrons de spin $\frac{1}{2}$ sont indiscernables de ceux ayant un spin $-\frac{1}{2}$ et ont donc la même énergie. Par convention les $1^{\grave{e}re}$ et $3^{\grave{e}me}$ composantes correspondent au spin $\frac{1}{2}$ et les $2^{\grave{e}me}$ et $4^{\grave{e}me}$ au spin $-\frac{1}{2}$, d'où le nom de quadri-spineur donné à la fonction d'onde.

En électrodynamique quantique l'interaction électron-électron s'exprime sous forme d'un développement en série dont le premier terme est le terme de *Coulomb*, celui-ci n'est donc qu'une approximation. La première correction relativiste est le *terme de Breit* (qui est lui-même divisé en deux contributions : le *terme de Gaunt* et le terme de jauge). La contribution de la correction de *Breit* à l'énergie totale étant relativement petite, elle est négligée dans la plupart des méthodes de chimie quantique relativiste à deux composantes (où les petites composantes ne sont pas considérées) mais souvent prise en compte dans les méthodes à quatre composantes.

L'hamiltonien de Dirac-Coulomb-Breit pour un système à N électrons s'écrit^{3,4} :

$$\hat{H}^{DCB} = N\beta m_e c^2 + \underbrace{\sum_{i} c\vec{\alpha_i} \cdot \vec{p_i} - \sum_{i\mu} \frac{Z_{\mu}\alpha\hbar c}{r_{i\mu}}}_{h(i)} + \underbrace{\sum_{ij} \alpha\hbar c \left(\frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2r_{ij}} \left[\vec{\alpha_i} \cdot \vec{\alpha_j} + \frac{(\vec{\alpha_i} \cdot \vec{r_{ij}})(\vec{\alpha_j} \cdot \vec{r_{ij}})}{r_{ij^2}}\right]\right)}_{h(ij) = terme \ de \ Coulomb + correction \ de \ Breit}$$

Écrit sous forme matricielle, le spineur d'une particule doit vérifier⁵ :

$$\begin{pmatrix} V - E & c\vec{\boldsymbol{\sigma}}.\vec{p} \\ c\vec{\boldsymbol{\sigma}}.\vec{p} & V - E - 2mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi^L \\ \Psi^S \end{pmatrix} = \mathbf{0}$$

 ${\cal V}$ décrit le potentiel électrostatique créé par les électrons et par les noyaux.

Sous forme d'un système d'équations, le problème à résoudre est^6 :

$$\begin{cases} c\vec{\boldsymbol{\sigma}}.\vec{p}\,\Psi^S + V\Psi^L &= E\Psi^L\\ c\vec{\boldsymbol{\sigma}}.\vec{p}\,\Psi^L + (V - 2m_ec^2)\Psi^S &= E\Psi^S \end{cases}$$
(3.8)

Par la suite, nous nous placerons toujours dans l'approximation 'no-pair' : seules les excitations au sein des spineurs électroniques d'énergies positives sont autorisées. En effet, l'énergie requise pour la création

 $^{^{3}}$ Dans la jauge de Coulomb et en l'absence de champ magnétique extérieur, le potentiel vecteur est nul.

 $^{{}^4\}alpha$ est la constante de structure fine égale à $\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c}$.

⁵une convention souvent adoptée est celle où les énergies sont déplacées de $-m_ec^2$.

⁶Les composantes α et β de $\psi^{L/S}$ devant vérifier les mêmes équations, il n'est pas nécessaire de garder un vecteur à 4 composantes pour l'écriture des équations.

de paires états d'énergie négative - états d'énergie positive est largement plus grande que les énergies impliquées dans des réactions chimiques. D'autre part, la formation de paires virtuelles entre ces états utilisées en électrodynamique quantique pour décrire les interactions avec le champ électromagnétique n'a qu'un effet minime sur les énergies des électrons de valence [41].

Hamiltonien à quatre composantes Même si en chimie quantique seule la connaissance des solutions d'énergie positive est nécessaire, il est actuellement possible de résoudre numériquement l'équation de *Dirac* dans sa forme originelle et de travailler avec une fonction d'onde à quatre composantes. Les méthodes à quatre composantes, toutes basées sur l'hamiltonien de *Dirac-Coulomb-Breit* (DCB), traitent la corrélation électronique par une approche CI (CONFIGURATION INTERACTION), perturbative (MPT, MANY BODY PERTURBATION THEORY) ou COUPLED CLUSTER (RELATIVISTIC CC). Pour des exemples récents d'applications de ces méthodes à la structure électronique d'actinides se référer notamment à [42, 43].

Travaillant avec des fonctions d'onde à quatre composantes (au lieu d'une seule pour les méthodes non relativistes), ces méthodes sont très demandeuses en temps de calcul et/ou mémoire à cause de la taille des matrices mises en jeu. Avec les puissances de calcul actuelles, elles ne permettent d'étudier que des systèmes relativement petits limités à une dizaine d'atomes, voir par exemple les références [43, 44] présentant quelques applications récentes aux molécules d'actinides de calculs quatre composantes corrélés.

3.1.4 Approximations de l'équation de Dirac

Il semble donc intéressant de n'utiliser que les grandes composantes et d'éliminer les petites dans la fonction d'onde. La plupart des approximations de l'équation de *Dirac* ont pour but d'aboutir à une forme d'équation à deux composantes. La procédure utilisée repose soit sur l'élimination des petites composantes soit sur le recours à une transformation unitaire permettant de découpler les grandes et petites composantes (transformation de Foldy-Wouthuysen). Bien que formellement la fonction d'onde soit constituée de quatre composantes le découplage permet de ne considérer que celles relatives aux états d'énergie positive, et donc de travailler avec un bi-spineur.

Il est même possible de séparer rigoureusement les termes dépendant du spin de ceux qui ne le sont pas dans l'équation de *Dirac* ce qui permet de travailler avec un hamiltonien scalaire indépendant du spin.

3.1.4.1 Élimination des petites composantes

De la seconde équation de (3.8), on peut exprimer les petites composantes Ψ^S en fonction des grandes Ψ^L .

$$2m_ec^2\Psi^S = \left(1 + \frac{E - V}{2m_ec^2}\right)^{-1} c\vec{\boldsymbol{\sigma}}.\vec{p}\,\Psi^L$$

en insérant cette expression dans la première, on a

$$(V-E)\Psi^L + \frac{1}{2m_e} \left[\vec{\boldsymbol{\sigma}}.\vec{p}\hat{K}(E)\vec{\boldsymbol{\sigma}}.\vec{p} \right]\Psi^L = 0$$

avec $\hat{K}(E) = \left(1 - \frac{V - E}{2m_ec^2}\right)^{-1}$.

Cette substitution permet d'obtenir une équation impliquant uniquement les grandes composantes.

L'hamiltonien de Pauli Une idée est de traiter le terme $\frac{V-E}{2m_ec^2}$ comme une variable et d'effectuer un développement limité de l'hamiltonien de D*irac* en fonction de $\hat{K}(E)$. Le résultat à l'ordre 2 est l'hamiltonien de Pauli :

$$\hat{H}^{Pauli} = \frac{p^2}{2m_e} + V - \underbrace{\frac{p^4}{8m_e^3 c^2}}_{\hat{H}^{MV}} + \underbrace{\frac{\Delta V}{8m_e^2 c^2}}_{\hat{H}^{Darwin}} + \underbrace{\frac{\vec{\sigma}(\vec{\nabla}V) \wedge \vec{p}}{4m_e^2 c^2}}_{\hat{H}^{SO}}$$
(3.9)

Cet hamiltonien, peu utilisé dans la pratique, l'est en théorie car il a l'avantage de donner un aperçu des différentes contributions relativistes (les trois derniers termes). \hat{H}^{MV} appelé terme de masse-vitesse est lié à la variation relativiste de la masse. \hat{H}^{Darwin} diminue l'énergie potentielle : en raison de leur vitesse élevée les électrons proches du noyau oscillent rapidement, écrantant ainsi la charge du noyau aux autres électrons; l'énergie potentielle d'attraction va donc diminuer. Seuls les électrons *s* qui ont une densité non nulle près du noyau sont concernés par ce terme. Le dernier terme, \hat{H}^{SO} , résulte de l'interaction du spin de l'électron avec son moment orbitalaire et sépare les niveaux dont le moment orbitalaire est supérieur ou égal à 1. Les termes spin-orbite et de masse-vitesse n'ayant pas de limite inférieure, cet hamiltonien n'est pas stable variationnellement et ne peut être utilisé que dans un traitement perturbatif. De plus le terme de masse-vitesse est singulier si le noyau est modélisé par un point. Cependant le relatif succès de l'hamiltonien de Pauli pour les systèmes à un électron a conduit au développement d'un hamiltonien nommé 'hamiltonien de Breit-Pauli' [39] qui prend en compte les termes à 2 électrons. On peut noter que le nom de cet hamiltonien est dû au fait qu'il est issu de l'hamiltonien de Dirac-Coulomb-Breit et est basé sur un développement en série du même type que celui pensé par Pauli.

L'hamiltonien zora Pour éviter les problèmes de singularité rencontrés avec l'hamiltonien de Pauli, une technique utilisant une expression différente pour $\hat{K}(E)$ a été développée :

$$\hat{K}(E) = \frac{2m_e c^2}{2m_e c^2 - V} \left(1 + \frac{E}{2m_e c^2 - V}\right)^{-1}$$

Effectuer un développement du terme entre parenthèses est à la base des méthodes dites 'régulières' telles que ZORA (ZERO ORDER REGULAR APPROXIMATION) [45] et FORA (FIRST ORDER REGULAR APPROXIMATION) issue d'un développement tronqué respectivement à l'ordre zéro et au premier ordre. Une caractéristique intéressante de ce développement est qu'il permet dès l'ordre zéro d'obtenir des corrections relativistes dans les régions proches du noyau en accord avec l'équation de *Dirac*.

3.1.4.2 Découplage par transformation unitaire

Une alternative aux méthodes basées sur l'élimination des petites composantes est d'effectuer une diagonalisation par bloc à l'aide de transformations unitaires afin de découpler deux à deux les composantes :

$$\hat{H} = U^{\dagger} \hat{D} U = \left(\begin{array}{cc} \hat{h}_{+} & 0 \\ 0 & \hat{h}_{-} \end{array} \right)$$

où \hat{D} est l'hamiltonien de Dirac-Coulomb-Breit à quatre composantes et $U^{\dagger}U = 1$.

Une série de transformations unitaires est effectuée afin de supprimer le couplage entre grandes et petites composantes de l'équation de D*irac*.

Hamiltonien de Foldy Wouthuysen Historiquement cette procédure a été imaginé par Foldy et Wouthuysen [46]. La transformation qu'ils ont développée pose les mêmes problèmes que ceux mentionnés pour l'hamiltonien de Pauli : présentant des singularités, elle n'est utilisable que pour un traitement perturbatif. En effet, les opérateurs sont ici aussi exprimés par un développement en série de c^{-2} .

Une autre approche basée sur la transformation de D*ouglas*-Kroll-Hess a été proposée par Douglas et Kroll [47] et mise au point par Hess [48].

Hamiltonien de Douglas-Kroll-Hess Dans la transformation de Douglas-Kroll-Hess, la première transformation unitaire est celle de Foldy-Wouthuysen dans le cas d'une particule libre :

 $\int \hat{E}_i + m_e c^2$

$$\hat{U}^{(0)} = \hat{A}_i (1 + \beta \vec{\alpha} \vec{P}_i)$$

avec

$$\begin{split} \hat{A}_i &= \sqrt{\frac{E_i + m_e c^2}{2\hat{E}_i}}\\ \vec{P}_i &= \frac{c\vec{p}_i}{\hat{E}_i + m_e c^2}\\ \hat{E}_i &= \sqrt{m_e^2 c^4 + p_i^2 c^2} \text{ opérateur d'énergie cinétique pour les états d'énergie positive.} \end{split}$$

La matrice de l'hamiltonien, \hat{H}^{DKH1} , obtenue à l'issue de cette première transformation n'est pas diagonale mais les éléments de couplage ont diminué. Le potentiel, \hat{V} , subi par la particule est ajouté à \hat{H}^{DKH1} avant de définir des transformations supplémentaires pour réduire pas à pas le couplage entre les grandes et petites composantes. Douglas et Kroll ont suggéré de paramétriser ces matrices [38].

$$\hat{U}^{(n)} = \sqrt{1 + \hat{W}_n^2} + \hat{W}_n$$

Il a été démontré qu'une seule itération supplémentaire est nécessaire pour découpler les grandes et petites composantes avec une précision suffisante. Au premier ordre :

$$\hat{W}_1(i) = \hat{W}_1\varphi(\vec{p_i}) = \int d^3p_j \hat{W}(\vec{p_i}, \vec{p_j})\varphi(\vec{p_j})$$

de noyau (kernel) :

$$\hat{W}(\vec{p}_i, \vec{p}_j) = \int d^3 p_j \hat{A}_i (\vec{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \vec{P}_i - \vec{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \vec{P}_j) \hat{A}_j \frac{\hat{V}(\vec{p}_i, \vec{p}_j)}{\hat{E}_i + \hat{E}_j} \varphi(\vec{p}_j)$$

où $V(\vec{p}_i, \vec{p}_j)$ est la transformée de Fourier de l'énergie potentielle et $\varphi(\vec{p}_i)$ la fonction d'onde (bi-spineur) associée à l'électron ayant un moment \vec{p}_i .

Pour deux particules le résultat final donne

$$\hat{\mathbf{H}}^{D\acute{e}coupl\acute{e}} = \boldsymbol{\beta}\hat{E}_i + \hat{A}_i \left(\hat{V} + \vec{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \vec{P}_i \hat{V} \vec{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \vec{P}_i\right) \hat{A}_i - \boldsymbol{\beta} \left(\hat{W}_1 \hat{E}_i \hat{W}_1 + \frac{1}{2} \left[\hat{W}_1^2, \hat{E}_i\right]_+\right)$$

La généralisation pour le cas à N électrons amène à l'hamiltonien de Douglas-Kroll-Hess [47, 48] correct au second ordre de l'énergie potentielle, il appartient à la famille des opérateurs *no-pair* relativistes.

En utilisant la relation de Dirac : $(\vec{\sigma}.\vec{u})$ $(\vec{\sigma}.\vec{v}) = \vec{u}.\vec{v} + i\vec{\sigma}(\vec{u} \times \vec{v})$, l'hamiltonien de DKH peut être divisé en des termes indépendants du spin (scalaires) et des termes dépendants du spin (partie spin-orbite) permettant ainsi la formulation d'un hamiltonien relativiste scalaire à une composante ('spin-averaged 1-component many electron no-pair hamiltonian') :

$$\hat{H}^{SF} = \sum_{i} \hat{E}_{i} + \sum_{i} \hat{V}_{eff}^{SF}(i) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$$
$$\hat{V}_{eff}(i) = -\hat{A}_{i} \left[V(i) + \vec{P}_{i}V(i)\vec{P}_{i} \right] \hat{A}_{i} - \hat{W}_{1}(i)\hat{E}_{i}\hat{W}_{1}(i) - \frac{1}{2} \left[\hat{W}_{1}^{2}(i), \hat{E}_{i} \right]$$
$$V(i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$$

avec

Remarque : ici, seuls les termes à un électron ont été modifiés. En effet, la transformation des termes à 2 électrons est en général négligée et ces termes sont donc dans la plupart des programmes inchangés par rapport au cas non relativiste.

Les fonctions propres de cet hamiltonien qui constitue un '*spin-free no-pair operator*' peuvent être obtenues avec les méthodes usuelles de la chimie quantique, notamment celles présentées dans le chapitre 2. Dans le cas de la méthode DFT, la forme du potentiel externe est modifiée de façon à rendre compte des effets relativistes scalaires sur le terme d'interaction électron-noyau.

Le couplage spin-orbite (SO) peut être traité variationnellement dans une seconde étape avec l'hamiltonien spin-orbite :

$$\hat{H}^{SO} = \alpha \hbar c \left\{ \sum_{i} \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \frac{\hat{A}_{i}}{\hat{E}_{i} + m_{e}c^{2}} \vec{\sigma}_{i} (\frac{\vec{r}_{i\alpha}}{r_{i\alpha}^{3}} \wedge \vec{p}_{i}) \frac{\hat{A}_{i}}{\hat{E}_{i} + m_{e}c^{2}} - \sum_{i \neq j} \frac{\hat{A}_{i}\hat{A}_{j}}{\hat{E}_{i} + m_{e}c^{2}} \cdot (\vec{\sigma}_{i} (\frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^{3}} \wedge \vec{p}_{i}) \frac{\hat{A}_{i}\hat{A}_{j}}{\hat{E}_{i} + m_{e}c^{2}} - 2\vec{\sigma}_{i} (\frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^{3}} \wedge \vec{p}_{j}) \frac{\hat{A}_{i}\hat{A}_{j}}{\hat{E}_{j} + m_{e}c^{2}}) \right\}$$
(3.10)

Cet hamiltonien est appelé communément le 'no-pair spin-orbit hamiltonian' qui comprend les termes linéaires en $\vec{\sigma}$, ainsi les termes spin-spin ne sont pas pris en compte, seules les interactions spin-orbit sont considérées, celles-ci comprennent les termes 'Spin-Same orbit' et 'Spin-Other orbit'. Pour accélérer le calcul de ces termes, une approximation envisageable [49] est de remplacer le terme $2\vec{\sigma}_i \frac{\hat{A}_i \hat{A}_j}{\hat{E}_j + m_e c^2}$ par $2\vec{\sigma}_i \frac{\hat{A}_i \hat{A}_j}{\hat{E}_i + m_e c^2}$.

Et maintenant? Développement actuel...

Les méthodes à deux composantes reposent sur un découplage des grandes et petites composantes. Le développement perturbatif est arrêté lorsque les éléments de couplage sont suffisamment faibles devant les énergies des états associées aux grandes composantes. Ce découplage est donc seulement approximatif et il est possible a priori de poursuivre le développement à des ordres supérieurs de manière à obtenir un hamiltonien reproduisant de manière encore plus précise les énergies des états électroniques obtenues par la résolution de l'équation de Dirac. Dans le cadre de l'approche de Douglas et Kroll, de nouveaux hamiltoniens issus d'un développement d'ordre supérieur à deux ont été formalisés par Nakajima et Hirao [50], van Wüllen [51]... Se basant toujours sur la démarche de Douglas et Kroll, Reiher et Wolf [52, 53] et Barysz et Sadlej [54] ont développé des hamiltoniens d'ordre arbitraire pouvant donc aboutir à un découplage exact (ordre infini). À notre connaissance, le développement le plus récent est celui d'Ilias et Saue [55] qui, s'inspirant des méthodes citées précédemment basées sur des transformations unitaires, ont développé un hamiltonien à deux composantes issu d'un découplage exact des grandes et petites composantes, INFINITE-ORDER TWO-COMPONENT RELATIVISTIC HAMILTONIAN (IOTC). Ils ont appliqué leur méthode au calcul d'énergies de transition et d'ionisation du Radon et ont comparé les résultats obtenus avec les méthodes citées précédemment (ZORA, DKH). Ceux-ci montrent que les déviations par rapport à l'équation de Dirac sont nettement plus faibles avec cette nouvelle méthode dans le cas des énergies d'orbitales qu'avec l'hamiltonien de DKH2 par exemple; en revanche l'amélioration est moins frappante dans le cas des énergies d'excitation ou d'ionisation.

Résumé

En partant d'une fonction d'onde à quatre composantes, nous avons vu qu'il est possible de se ramener à une fonction à une composante. La différence fondamentale entre les différents types de méthodes (une, deux ou quatre composantes) réside dans la façon dont sont générés les déterminants servant à écrire la fonction d'onde. Si ceux-ci s'expriment sur des spin-orbitales φ_i écrites sur des fonctions de base χ_{μ} à une composante, la méthode sera dite à une composante par opposition aux cas où les fonctions de base ont deux ou quatre composantes (spineurs). Autrement dit si les déterminants ont été créés lors d'un calcul incluant le couplage spin-orbite, la fonction d'onde s'écrit sous la forme d'un quadri-spineur (calculs à quatre composantes) ou d'un bi-spineur (si les grandes et petites composantes ont été découplées). Par contre s'ils ont été créés par un calcul HF ou MCSCF relativiste scalaire, la fonction d'onde s'exprime sous la forme d'une fonction à une composante sans spin (*spin free*) avec un jeu de spin orbitales commun aux électrons α et β (calcul à une composante). La suite de ce chapitre portera uniquement sur ce dernier type de méthodes.
3.2 Méthodes permettant de traiter le couplage spin-orbite

3.2.1 Généralités

Nous supposons désormais que le calcul de référence des orbitales moléculaires est un calcul relativiste scalaire de type HF ou MCSCF. Il existe deux grandes classes de méthodes permettant de prendre en compte le couplage spin-orbite :

- les méthodes DGCI (DOUBLE GROUP CONFIGURATION INTERACTION) [56] où la corrélation électronique est traitée en même temps que le couplage spin-orbite. Cette approche permet d'étudier les systèmes où la corrélation et le couplage spin-orbite sont importants (couplage j - j si l'effet spin-orbite est le plus important, couplage intermédiaire sinon). Le fait que la corrélation soit traitée en considérant les symétries du groupe double augmente considérablement la taille du calcul et empêche un traitement poussé de la corrélation électronique pour lequel les di-excitations sont les plus importantes.
- les méthodes CI+SO où, dans un premier temps, seule la corrélation électronique est estimée, et le couplage spin-orbite est introduit ensuite. L'avantage de ce type de méthodes est qu'il est possible d'utiliser les programmes usuels dans la première étape du calcul et donc de traiter la corrélation électronique de façon très précise. L'inconvénient de ces méthodes à une composante est qu'elles ne permettent de traiter que les cas où le couplage spin-orbite est faible devant la corrélation électronique. Ces situations sont regroupées sous la dénomination de couplage LS ou de RUSSEL-SAUNDERS. Dans ce type d'approche, la matrice SO est construite sur la base des états LS (ou SF comme Spin Free). Les déterminants ne figurant pas dans cette base d'états ne seront pas pris en compte lors du calcul du couplage SO. Or il peut arriver que certains déterminants soient importants pour le couplage SO mais pas pour la corrélation électronique. Le seul moyen de prendre en compte ces effets manquants est d'augmenter la base des états SF, le problème étant de pouvoir anticiper quels sont les états à prendre en compte [57].

Ces deux classes de méthodes sont parfois appelées respectivement méthode en une étape et méthode en deux étapes. Par convention, une méthode en une étape traite nécessairement la corrélation électronique et le couplage spin-orbite dans une seule et même étape. Lorsque les deux effets (corrélation et spin-orbite) ne sont pas traités en même temps, il s'agit d'une méthode conventionnelle en deux étapes.

La méthode EPCISO [57] fait formellement partie de cette dernière catégorie vu que dans la première étape seule la corrélation électronique est considérée, mais elle permet de tenir compte de la repolarisation de la fonction d'onde par le couplage spin-orbite et donc de traiter aussi les cas où les deux interactions sont d'égale importance (couplage intermédiaire). Les systèmes étudiés rentrant dans cette catégorie [58, 59, 60], la méthode EPCISO est celle qui a été utilisée pour traiter les effets spin-orbite.

3.2.2 EPCISO (EFFECTIVE AND POLARIZED CI-SO)

Comme dans les méthodes conventionnelles à deux étapes, l'hamiltonien est divisé en deux : un terme indépendant du spin \hat{H}^{SF} (Spin Free) et un terme dépendant du spin \hat{H}^{SO} .

La repolarisation de la fonction d'onde liée au couplage spin-orbite est prise en compte par le biais de mono-excitations par rapport aux configurations de référence permettant de décrire les états recherchés.

L'hamiltonien SF sert à calculer les énergies corrélées $E_{\sf m}$ lors de la première étape.

$$\hat{H}^{SF}\left|\psi_{\mathrm{m}}^{SF}\right\rangle = E_{\mathrm{m}}\left|\psi_{\mathrm{m}}^{SF}\right\rangle$$

Dans la seconde étape un espace modèle S est défini, sur lequel l'hamiltonien total est diagonalisé. L'espace modèle inclut toutes les configurations importantes pour l'interaction spin-orbite. Il contient les déterminants de l'espace de référence $|\Phi_I\rangle$ auxquels il est possible d'ajouter des déterminants mono-excités $|\Phi_K\rangle$. Si le déterminant issu d'une mono-excitation sur l'espace de référence entraîne une contribution (interaction spin-orbite avec déterminants de l'espace de référence) supérieure à un seuil fixé par l'utilisateur, il est inclus dans l'espace modèle :

$$\mathrm{Si} \ \frac{\left< \Phi_K \left| \hat{H}^{SO} \right| \Phi_I \right>}{E_I - E_K} \geq \tau_{SO} \ \mathrm{alors} \ |\Phi_K\rangle \in S$$

L'espace de référence est ici construit directement sur les déterminants $|\Phi_I\rangle$ et non pas sur les fonctions $\psi^{SF} = c_I |\Phi_I\rangle$ avec les coefficients c_I qui sont figés comme c'est le cas pour les autres méthodes conventionnelles à deux étapes d'où la dénomination de méthode noncontractée.

Dans nos calculs l'espace de référence est construit à partir d'un espace actif (CAS) qui permet de décrire les effets de corrélation statique (typiquement ici les 5f dans le cas d'U⁴⁺).

La corrélation est introduite par l'intermédiaire d'un hamiltonien effectif lors de la seconde étape.

Concept d'hamiltonien effectif

On définit un espace modèle S qui contient tous les déterminants $|\Phi_I\rangle$ les plus significatifs pour la description des n états qui nous intéressent.

Soit \hat{P} le projecteur sur cet espace $\hat{P} = \sum_{I \in S} |\Phi_I\rangle \langle \Phi_I|$ et \hat{Q} le projecteur sur l'espace complémentaire de l'espace modèle tel que $\hat{P} + \hat{Q} = 1$.

Dans l'espace total défini par les n états qui nous intéressent on a :

$$\hat{H}\left|\psi_{\mathsf{m}}^{SF}\right\rangle = E_{\mathsf{m}}\left|\psi_{\mathsf{m}}^{SF}\right\rangle$$

L'hamiltonien effectif \hat{H} qui permet de travailler dans le petit espace est construit de telle sorte que la projection de la fonction propre de l'état **m** sur l'espace modèle soit associée à la même valeur propre :

$$\widetilde{H}\hat{P}\left|\psi_{\mathsf{m}}^{SF}\right\rangle = E_{\mathsf{m}}\hat{P}\left|\psi_{\mathsf{m}}^{SF}\right\rangle$$

Le projecteur \hat{P} permet de passer de l'espace total à l'espace modèle :

$$\left|\widetilde{\psi}_{\mathsf{m}}^{SF}\right\rangle = \hat{P}\left|\psi_{\mathsf{m}}^{SF}\right\rangle$$

L'opérateur d'onde $\hat{\Omega}$ est utilisé pour la transformation inverse :

$$\psi_{\rm m}^{SF} = \hat{\Omega} \left| \tilde{\psi}_{\rm m}^{SF} \right\rangle$$

Application au cas d'EPCISO [57]

Avant de calculer le couplage spin-orbite, l'hamiltonien SF est diagonalisé dans la base des déterminants définissant l'espace de référence. Les valeurs propres E_m^0 n'incluent pas la corrélation dynamique. Celle-ci est prise en compte par une correction des éléments diagonaux de la matrice SO:

$$\widetilde{H}^{SF} = H_0^{SF} + \sum_{\mathbf{m}} \sum_{I,J \in CAS} c_{\mathbf{m},I}^0 c_{\mathbf{m},J}^{0*} \left| \Phi_I \right\rangle \left(\Delta E_{\mathbf{m},1} - \Delta E_{\mathbf{m},1}^0 \right) \left\langle \Phi_J \right|$$

 $\Delta E_{m,1}$ et $\Delta E_{m,1}^0$ sont respectivement les différences d'énergie entre l'état fondamental et les états excités au niveau corrélé et au niveau CASSCF.

3.2.3 L'approximation de champ moyen (MEAN FIELD APPROXIMATION)

Le but de cette approximation appliquée à l'hamiltonien spin-orbite de Douglas-Kroll-Hess est d'obtenir un opérateur effectif permettant de réduire cet hamiltonien à un opérateur mono-électronique, ceci limitant la perturbation aux déterminants mono-excités par rapport à la fonction d'onde de référence dans la fonction d'onde finale. Même si le couplage spin-orbite est traité séparément des effets de corrélation électronique, les éléments de la matrice *SO* reste couteux à calculer, il semble donc intéressant de restreindre la taille de celle-ci en ne faisant qu'une IC des déterminants mono-excités.

L'opérateur spin-orbite (eq (3.10)) contenant des termes mono-électronique et biélectroniques, seuls les déterminants résultants de mono et di-excitations sur des déterminants du CAS interagiront avec ces derniers par l'intermédiaire de l'hamiltonien *SO*. Hess *et al.* [61] ont montré qu'il est possible de négliger les contributions des déterminants résultants de di-excitations si en contre partie, les éléments de matrice de l'opérateur spin-orbite entre deux déterminants de *Slater* qui diffèrent d'une mono-excitation de la spin-orbitale i vers la spin-orbitale j sont modifiées de façon à définir un opérateur monoélectronique effectif moyen :

$$\hat{H}^{SO} = \left\langle \varphi_{\mathbf{i}}(1) | \hat{h}^{SO}(1) | \varphi_{\mathbf{j}}(2) \right\rangle +$$

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \left\{ \left\langle \varphi_{\mathbf{i}}(1) | \widetilde{H}^{SO}_{(\mathbf{kk})}(1) | \varphi_{\mathbf{j}}(1) \right\rangle - \left\langle \varphi_{\mathbf{i}}(1) | \widetilde{H}^{SO}_{(\mathbf{kj})}(1) | \varphi_{\mathbf{k}}(1) \right\rangle - \left\langle \varphi_{\mathbf{k}}(1) | \widetilde{H}^{SO}_{(\mathbf{ik})}(1) | \varphi_{\mathbf{j}}(1) \right\rangle \right\}$$

$$(3.11)$$

avec \widetilde{H}^{SO} défini tel que :

$$\left\langle \varphi_{\mathbf{i}}(1) | \widetilde{H}_{(\mathbf{k}\mathbf{k})}^{SO}(1) | \varphi_{\mathbf{j}}(1) \right\rangle = \left\langle \varphi_{\mathbf{i}}(1) [\varphi_{\mathbf{k}}(2) | \widehat{H}^{SO}(1,2) | \varphi_{\mathbf{k}}(2)] \varphi_{\mathbf{j}}(1) \right\rangle$$

$$\left\langle \varphi_{\mathbf{i}}(1) | \widetilde{H}_{(\mathbf{k}\mathbf{j})}^{SO}(1) | \varphi_{\mathbf{k}}(1) \right\rangle = \left\langle \varphi_{\mathbf{i}}(1) [\varphi_{\mathbf{k}}(2) | \widehat{H}^{SO}(1,2) | \varphi_{\mathbf{j}}(2)] \varphi_{\mathbf{k}}(1) \right\rangle$$

$$\left\langle \varphi_{\mathbf{k}}(1) | \widetilde{H}_{(\mathbf{i}\mathbf{k})}^{SO}(1) | \varphi_{\mathbf{j}}(1) \right\rangle = \left\langle \varphi_{\mathbf{k}}(1) [\varphi_{\mathbf{i}}(2) | \widehat{H}^{SO}(1,2) | \varphi_{\mathbf{k}}(2)] \varphi_{\mathbf{j}}(1) \right\rangle$$

$$\begin{split} \hat{h}^{SO}(1) &= \alpha \hbar c \bigg\{ \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \frac{\hat{A}_{1}}{\hat{E}_{1} + m_{e}c^{2}} \vec{\sigma}_{1} (\frac{\vec{r}_{1\alpha}}{r_{1\alpha}^{3}} \wedge \vec{p}_{1}) \frac{\hat{A}_{1}}{\hat{E}_{1} + m_{e}c^{2}} \bigg\} \\ \hat{H}^{SO}(1,2) &= \alpha \hbar c \bigg\{ -\frac{\hat{A}_{1}\hat{A}_{2}}{\hat{E}_{1} + m_{e}c^{2}} . (\vec{\sigma}_{1} \frac{\hat{A}_{1}\hat{A}_{2}}{\hat{E}_{1} + m_{e}c^{2}} - 2\vec{\sigma}_{1} (\frac{\vec{r}_{12}}{r_{12}^{3}} \wedge \vec{p}_{2}) \frac{\hat{A}_{1}\hat{A}_{2}}{\hat{E}_{1} + m_{e}c^{2}}) \bigg\} \end{split}$$

 $n_{\mathbf{k}}$ est l'occupation de la spin-orbitale \mathbf{k} dans le déterminant de référence; $\varphi_{\mathbf{i}}$ est une orbitale occupée et $\varphi_{\mathbf{i}}$ une orbitale virtuelle.

L'équation (3.11) décrit les électrons de valence évoluant dans le champ créé par les électrons dans les orbitales $\mathbf{k} \neq \mathbf{i}$. Pour cette raison, $\varphi_{\mathbf{k}}$ doit avoir un sens physique et il est indispensable d'utiliser une base d'ANO (ATOMIC NATURAL ORBITALS).

L'approximation de champ moyen repose sur l'idée qu'il est raisonnable de supposer que les nombres d'occupation des orbitales k diffèrent peu suivant le déterminant de *Slater* considéré et que par conséquent il est légitime de le fixer une fois pour toutes. La validité de cette simplification est due au fait que l'opérateur spin-orbite est à courte portée or les nombres d'occupation des orbitales varient peu à proximité du noyau selon le déterminant considéré. Typiquement les nombres d'occupation n_k sont égaux à p/m (p est le nombre d'électrons de valence répartis dans les m orbitales).

Pour réduire encore le nombre d'intégrales à calculer, une solution est de négliger les termes multicentriques, approximation reposant sur la propriété de courte portée de l'opérateur spin-orbite. Cette approche formalisée par Hess *et al.* [61] a été mise en œuvre par Schimmelpfennig dans le programme AMFI où seules sont prises en compte les intégrales à 1 électron-1 centre (interaction du spin de l'électron i avec le moment magnétique induit par le mouvement de cet électron dans le champ électrostatique dû au noyau auquel il est rattaché) et 2 électrons-1 centre, qui regroupe les contributions *Spin-Other-Orbit interaction* (couplage du moment magnétique de spin de l'électron i avec le moment magnétique orbitalaire de l'électron j-appartenant au même atome que i) et *Spin-Same-Orbit interaction* (interaction de l'électron j). Le programme de calcul d'intégrales AMFI a été intégré à plusieurs programmes de chimie quantique dont MOLCAS qui est interfacé avec EPCISO, programme utilisé pour les calculs prenant en compte le couplage spin-orbite réalisés dans le cadre de cette thèse.

Remarque : Il est aussi possible de traiter les effets relativistes à l'aide de potentiels effectifs de cœur. Ceux-ci seront abordés au chapitre 4.

3.3 Et dans la pratique?

Les effets relativistes scalaires sont classés en deux catégories :

les effets directs

La vitesse des électrons proches du noyau augmentant proportionnellement avec la charge Z de l'atome, les électrons dans les atomes lourds subissent une augmentation relativiste de leur masse qui entraîne une contraction des orbitales. La contraction des orbitales internes (s et p) est communément appelée 'effet relativiste direct'.

• les effets indirects

Les électrons internes étant plus proches du noyau que dans le cas non relativiste, ils écrantent plus efficacement la charge du noyau. Diminuant la charge ressentie par les électron externes, la contraction des orbitales internes provoquent une déstabilisation des orbitales externes (orbitales d et f), d'où la dénomination d'effets indirects.



FIG. 3.1: énergies des spineurs de U⁴⁺. Calculs tous électrons quatre composantes avec DIRAC [62] (de gauche à droite : calcul Non Relativiste -hamiltonien de Lévy Leblond-, calcul relativiste scalaire (Spin Free) et calcul Spin Orbite). Noyau modélisé avec une distribution de charges gaussienne.

Les deux premières colonnes de la figure 3.1 permettent de visualiser ces différents effets dans le cas de l'ion U⁴⁺. Les calculs tous électrons Open-shell Dirac HARTREE-FOCK quatre composantes réalisés avec le programme DIRAC [62] avec des bases non contractées de qualité Double-Zeta : (26s23p17d13f2g)/[26s23p17d13f2g] pour les grandes composantes et (23s43p36d19f13g2h)/[23s43p36d19f13g2h] pour les

petites composantes montrent clairement que les orbitales 1s, 2s et 3s-en bleu- voient leurs énergies fortement diminuées sous l'effet de la relativité. Il en est de même pour les orbitales 2p et 3p-en violet. Les orbitales 4s, 5s, 6s et 4p, 5p, 6p sont quant à elles légèrement stabilisées.

La déstabilisation qui affecte les orbitales (3-4-5)d -en orange- et (4-5)f -en rose- est de moindre ampleur.

Les niveaux énergétiques des orbitales lorsque le couplage spin-orbite est pris en compte sont aussi tracés sur la figure (colonne à droite). La levée de dégénérescence créée par le couplage spin-orbite diminue les effets relativistes scalaires pour les couches $p_{3/2}$, $d_{3/2}$ et $f_{5/2}$ et les accentuent pour les couches $p_{1/2}$, $d_{5/2}$ et $f_{7/2}$. On peut aussi voir que les électrons s ne sont pas affectés par le couplage SO.

Chapitre 4

LES POTENTIELS EFFECTIFS DE CŒUR

Les propriétés physico-chimiques des atomes ou molécules étant liées aux électrons de valence, il est intéressant de ne considérer que ceux-ci dans les calculs *ab initio*. Les effets des électrons de cœur peuvent être reproduits par l'intermédiaire d'un potentiel effectif de cœur (ECP, EFFECTIVE CORE POTENTIAL) et ainsi ne pas figurer explicitement dans les calculs. Cette approche est la base de l'approximation de cœur gelé sur laquelle reposent toutes les méthodes ECP (Une méthode ECP est une méthode qui utilise un ECP pour tenir compte des électrons de cœur) : les effets des électrons de cœur sont les mêmes dans tous les systèmes.

Du point de vue de la mécanique quantique il n'est pas possible de séparer les électrons de cœur, de ceux de valence vu que les électrons sont indiscernables. Cependant dans le cadre de l'approximation orbitalaire (où une spin-orbitale est associée à un électron), il est possible de définir des orbitales de cœur et de valence à partir de considérations énergétiques ou spatiales ou selon les nombres quantiques principaux des orbitales. Toutes les approches ECP reposent sur la définition d'un hamiltonien effectif polyatomique qui n'agit que sur les électrons de valence (v) et prend implicitement en compte les électrons de cœur (c):

$$\hat{H}_{v} = \sum_{i}^{N_{v}} h_{v}(i) + \sum_{i < j}^{N_{v}} g_{v}(i, j) + V_{cpp} + V_{cc}$$

$$(4.1)$$

avec

 N_c le nombre d'électrons de cœur

N le nombre d'électrons total dans le système

 N_v le nombre d'électrons de valence traités explicitement

 Z_{α} le numéro atomique de l'atome α

 Q_{α} la charge du cœur de l'atome α (la charge effective de l'atome α)

 $h_v(i)$ l'opérateur monoélectronique

 $V_{cv}(i)$ décrit l'interaction d'un électron de valence avec tous les autres noyaux et électrons de cœur présents dans le système

 $g_v(i,j)$ l'opérateur bi-électronique

 $V_{cc}(\alpha,\beta)$ représente la répulsion entre tous les cœurs et les noyaux

 V_{cpp} est un potentiel de polarisation du cœur (CPP, CORE POLARIZATION POTENTIAL)

ainsi

$$Q_{\alpha} = Z_{\alpha} - N_{c\alpha}$$
$$N_{v} = N - N_{c} = N - \sum_{\alpha}^{\nu} (Z_{\alpha} - Q_{\alpha})$$
$$h_{v}(i) = -\frac{1}{2} \Delta_{i} + V_{cv}(i)$$

$$V_{cv}(i) = \sum_{\alpha} \frac{Q_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{\alpha} W_{\alpha}(r_{i\alpha})$$

La présence du terme $W_{\alpha}(r_{i\alpha})$ est dû au fait qu'il existe une probabilité non nulle que les électrons de valence soient plus proches du noyau que les électrons de cœur, ce terme prend aussi en compte le principe d'exclusion de *Pauli*.

$$g_v(i,j) = \frac{1}{r_{ij}}$$
$$V_{cc}(\alpha,\beta) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Q_{\alpha} Q_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}$$

Les méthodes ECP diffèrent dans la définition de V_{cc} , V_{cv} et dans la prise en compte ou pas d'un potentiel de polarisation de cœur. Ces méthodes sont divisées en deux catégories : les potentiels modèles et les pseudopotentiels. Les potentiels effectifs de cœur ayant principalement été utilisés ici pour des optimisations de géométrie, le propos portera sur les différences conceptuelles entre les deux catégories plutôt que sur le formalisme de chaque approche (pour plus de détails se référer à [63, 64]).

Tous les ECP ont été construits pour reproduire des données atomiques et l'ECP ainsi développé est utilisé sans modification dans des systèmes moléculaires. On suppose la transférabilité de l'ECP atomique aux molécules de sorte que le potentiel moléculaire est une superposition de potentiels atomiques.

4.1 Potentiels modèles (MP, MODEL POTENTIAL)

Les paramètres d'un potentiel modèle sont optimisés de façon à reproduire l'énergie et la forme des orbitales de valence résultant d'un calcul tous-électrons. La structure nodale des orbitales de valence dans la région de cœur est donc inchangée par rapport au cas tous-électrons. Ceci permet un éventuel traitement explicite des effets relativistes sur les orbitales de valence. Aucune information concernant les orbitales de valence n'est utilisée lors de la paramétrisation des potentiels. Les paramètres du pseudo-potentiel n'étant pas optimisés afin de reproduire des données atomiques, ce sont des potentiels *ab initio* (AIMP, AB INITIO MODEL POTENTIAL).

4.2 Pseudo-potentiels (PP, PSEUDO POTENTIAL)

Les paramètres de l'ECP sont calculés avec une procédure de paramétrisation ayant pour but de reproduire les propriétés de valence. Il existe plusieurs variantes de méthode à pseudo-potentiels; leur point commun étant de fournir des pseudo-orbitales sans nœud dans la région de cœur, ceci afin de limiter le nombre de fonctions de base nécessaire pour les représenter.

Shape-consistent Pseudo Potential

Les PO (pseudo-orbitales) doivent avoir la même forme que les orbitales tous-électrons dans la partie externe, donc la structure nodale est conservée dans la partie de valence. L'inconvénient de ces pseudopotentiels est qu'ils sont optimisés pour reproduire une orbitale donnée correspondant à un système précis (généralement l'atome neutre) ce qui peut entraîner des problèmes de transférabilité lorsque le pseudopotentiel est utilisé dans un système où l'atome concerné est présent sous forme ionique par exemple.

Energy-consistent Pseudo Potential

Les pseudo-potentiels *ab initio* cohérents par rapport à l'énergie ont été développés pour améliorer les pseudo-potentiels semi-empiriques. Ces derniers ajustés pour reproduire des spectres atomiques expérimentaux présentaient des problèmes quant à la description des effets de corrélation de valence et dans la pratique ne pouvaient être utilisés que sur des systèmes ayant au plus un électron de valence. Cependant l'idée d'ajuster l'ECP exclusivement sur un observable quantique telle que l'énergie totale à la place de quantités telles que les orbitales et leurs énergies a attiré beaucoup d'attention. Par ailleurs, l'idée d'obtenir un PP qui donne la même forme d'orbitale qu'un calcul tous-électrons est abandonnée. À la place, les paramètres du potentiel sont ajustés de manière à obtenir le même spectre théorique que dans le cas atomique (au moins pour les états les plus bas en énergie). L'avantage de cette approche est qu'il est possible de prendre en compte plusieurs formes (ioniques-neutres) de l'atome concerné lors de la procédure d'optimisation, afin d'assurer la transférabilité du pseudo-potentiel et de décrire une grande partie des spectres atomiques et ioniques.

4.3 RELATIVISTIC EFFECTIVE CORE POTENTIAL (RECP)

Les effets relativistes sont introduits de manière implicite dans les ECP : l'opérateur d'énergie cinétique est laissé dans sa forme non relativiste, les contributions relativistes (scalaires) sont seulement prises en compte dans la paramétrisation du potentiel effectif de cœur V_{cv} . Il est néanmoins possible de prendre en compte explicitement les effets relativistes spin-orbite sur les électrons de valence par le biais d'hamiltoniens effectifs. Si les données servant de référence lors de la paramétrisation du potentiel ont été obtenues par respectivement un calcul une composante ou deux composantes, l'ECP est dit quasi-relativiste scalaire ou quasi-relativiste. Les potentiels modèles incluant les effets relativistes les plus utilisés sont CG-AIMP (ajusté sur des calculs HF tous-électrons basés sur l'hamiltonien relativiste de Cowan-Griffin) et WB-AIMP (ajusté sur des données obtenues avec l'hamiltonien de Wood-Boring) qui sont respectivement des ECP quasi-relativiste scalaire et quasi-relativiste. Dans le cas des pseudo-potentiels, la contribution relativiste au potentiel cœur-valence V_{cv} peut être divisée en deux termes : un pseudo-potentiel moyen (AREP, AVE-RAGED RELATIVISTIC EFFECTIVE POTENTIAL) et un pseudo-potentiel spin-orbite (SOREP, SPIN-ORBIT RELATIVISTIC EFFECTIVE POTENTIAL). L'AREP est utilisable dans les calculs relativistes scalaires à une composante et le SOREP est utilisé dans les calculs à deux composantes. Tout comme pour les potentiels modèles, les pseudo-potentiels quasi-relativistes sont généralement du type WB-PP. Les données de référence pour l'optimisation des pseudo-potentiels relativistes proviennent de calculs Dirac-FOCK.

4.4 CORE POLARIZATION POTENTIAL (CPP)

Dans les potentiels mentionnés jusqu'à présent le terme V_{cpp} , le potentiel de polarisation de cœur, de l'équation (4.1) n'était pas considéré. Ceci peut poser problème lorsque l'atome est très polarisable et/ou si le nombre d'électrons de cœur traités par le pseudo-potentiel est important. Certains potentiels cités précédemment présentent la possibilité d'y ajouter un potentiel de polarisation de cœur pour tenir compte des effets de la polarisation des électrons de cœur par les électrons de valence et de la polarisation du cœur provoquée par l'environnement quand l'atome est dans une molécule par exemple.

Chapitre 5

MODÈLES DE SOLVANTS

Modèle du solvant : explicite ou implicite ? [38]

De nombreuses expériences étant réalisées en phase liquide (aqueuse ou non-aqueuse) (cf. la séparation des actinides mineurs des actinides majeurs par extraction avant retraitement des déchets dans l'industrie nucléaire ou avant stockage dans les couches géologiques profondes) il est nécessaire de tenir compte des effets de solvant dans les calculs visant à reproduire ou à interpréter des résultats expérimentaux obtenus en phase solvatée. Il existe deux façons de modéliser un solvant :

- 1) la première est de traiter un grand nombre de molécules du solvant explicitement (par dynamique moléculaire classique ou quantique), l'intérêt de ce modèle est qu'il rend compte d'éventuelles interactions solvant-soluté, l'inconvénient est qu'il est nécessaire d'avoir un nombre important de molécules pour obtenir une description réaliste du système, ce qui limite le choix de la méthode utilisable. Pour cette raison un nouveau type d'approche dit hybride a été développé : elle mélange les approches quantique et classique. Le coeur du système est traité au niveau quantique, alors que la partie externe est traitée par l'intermédiaire d'un champ de force, ce qui permet de modéliser le solvant avec un nombre réaliste de molécules. Mais se pose alors la question de la validité d'une approche statique, quelle configuration des molécules du solvant choisir?
- 2) la seconde est d'utiliser un modèle de continuum [65, 66] : à la place de molécules discrètes, on a un milieu continu infini et sans structure qui est polarisé par le soluté placé dans une cavité de forme appropriée. Évidemment les modèles de continuum ne sont pas capables de reproduire les interactions chimiques entre le soluté et le solvant comme les liaisons hydrogènes. Pour tenir compte de ces interactions spécifiques, il faut au moins inclure explicitement les molécules du solvant de la première sphère de coordination.

Les deux approches sont donc complémentaires. Les résultats des études en phase aqueuse présentés dans la deuxième partie ont été obtenus en combinant ces deux modèles : autour de la première sphère de coordination est ajouté un continuum modélisant le reste du solvant. Les caractéristiques (structure géométrique, nombre de molécules) de la première sphère de coordination autour du soluté sont spécifiques à chaque système étudié. Par conséquent la suite de ce chapitre portera exclusivement sur l'approche du continuum. On suppose ici que le milieu modélisé est isotrope.

Approche implicite : modèle du champ de réaction

Dans la cavité, le milieu a une constante diélectrique de 1 (vide) et à l'extérieur de la cavité la constante diélectrique est celle du solvant. Si les molécules de la première sphère de coordination sont ajoutées explicitement, elles sont aussi incluses dans la cavité et appartiennent donc au soluté. Celui-ci est traité avec les méthodes de chimie quantique usuelles (cf. chapitres 1 à 4) et les effets de solvant sont décrits par le biais d'un opérateur ajouté à l'hamiltonien électronique, d'où le nom de méthodes à hamiltonien effectif donné à cette approche.

La distribution électronique de la molécule va induire un champ électrique qui agit sur le milieu diélectrique. La polarisation du continuum par le soluté crée en retour un champ électrique dans la cavité qui affecte l'énergie, la structure et les propriétés du soluté. Le champ électrique appelé aussi champ de réaction (REACTION FIELD, RF) induit par la molécule a donné son nom à ce type de modèle.

Les paramètres critiques de ce type d'approche sont la taille et la forme de la cavité du soluté; il existe plusieurs façons de les définir.

5.1 Modèles de Born, d'Onsager et de Kirkwood

Le modèle de solvant le plus ancien est celui de *Born*. Dans ce modèle, les interactions soluté-solvant dépendent uniquement de la charge du soluté et de la constante diélectrique du milieu diélectrique. Onsager a affiné le modèle de Born en utilisant le moment dipolaire du soluté (et non pas sa charge) lors du calcul de l'énergie de solvatation. Dans ces deux modèles, le soluté dans son ensemble est placé dans une cavité sphérique.

Le modèle de *Kirkwood* est une extension du modèle d'*Onsager*. L'interaction du champ de réaction avec le soluté est exprimée sous forme d'un développement multipolaire et est ajoutée à l'hamiltonien mono-électronique. La différence avec le modèle d'*Onsager* est qu'il est ici possible d'y inclure un potentiel répulsif représentant l'interaction d'échange entre le soluté et le solvant, ce qui permet de confiner la densité électronique à l'intérieur de la cavité.

5.2 Modèle PCM

Le modèle précédent repose sur l'hypothèse que toute la charge électronique du soluté est comprise dans la cavité, le modèle PCM (Polarizable Continuum Model)¹ permet de tenir compte de la fraction de la charge électronique du soluté se trouvant à l'extérieur de la cavité. Celle-ci est constituée de sphères qui se pénètrent partiellement et qui sont centrées sur des atomes ou groupes d'atomes du soluté. Cette procédure garantit que la cavité suit la forme réelle du complexe. Les rayons des sphères sont des paramètres importants car les énergies calculées dépendent de la taille de la cavité. Les calculs PCM effectués dans le cadre de la thèse suivent l'approche du modèle topologique de l'atome unifié (United Atom Topological Model, UATM). Dans ce modèle les atomes d'Hydrogène sont inclus dans la sphère de l'atome auquel ils sont liés. Le rayon de la sphère dépend du numéro atomique, de la charge et de l'hybridation de l'atome. La cavité est ensuite lissée en ajoutant d'autres sphères non centrées sur des atomes pour corriger les parties rentrantes de la cavité, définissant une surface excluant le solvant (solvent excluding surface). La surface de la cavité est divisée en petits éléments, des tessères, au sein desquelles sont placées des charges ponctuelles polarisables. La limite entre la cavité et le continuum est ainsi une surface fermée sur laquelle se trouvent de petites tessères. Si on suppose ces dernières suffisament petites, une densité de charge de solvatation peut être définie. Le champ de réaction du solvant est alors caractérisé par deux distributions de charge de polarisation : une à la surface de la cavité et une dans le continuum.

 $^{^{1}}$ Bien que le modèle de Kirkwood soit aussi un modèle de continuum polarisable, il est d'usage de ne pas l'inclure dans les méthodes PCM.

Dans le cas de solvants très polaires, il est possible de faire une approximation supplémentaire en considérant que le solvant est conducteur (la permittivité relative tend vers l'infini). En principe moins précises, les méthodes dites C-PCM (*Conductor- Polarizable Continuum Model*) permettent de simplifier le calcul des densités de charge à la surface de la cavité. Cette approximation est valable tant que la constante diélectrique est supérieure à 5.

Dans toutes les approches PCM, les charges de solvatation sont obtenues par la résolution d'un système linéaire de N équations couplées (N étant le nombre de tessères) :

$$\mathbf{D}\mathbf{q} = -\mathbf{b}$$

- **D** est une matrice qui dépend de la constante diélectrique du solvant et des paramètres géométriques de la cavité,
- q est un vecteur colonne constitué des charges de solvatation de chaque tessère,
- **b** est un vecteur colonne constitué des valeurs du champ électrique ou du potentiel électrostatique du soluté pour respectivement le modèle PCM ou le modèle C-PCM.

Le modèle C-PCM étant celui qui a été utilisé pour les calculs incluant les effets de solvant dans le cadre de ce travail, seules les expressions pour les éléments de la matrices \mathbf{D} , des vecteurs \mathbf{q} et \mathbf{b} dans le cas du formalisme C-PCM sont spécifiées ici :

$$\begin{cases} D_{\mathbf{i}\mathbf{i}} = \frac{\epsilon_r}{\epsilon_r - 1} 1.07 \sqrt{\frac{4\pi}{a_{\mathbf{i}}}}\\ D_{\mathbf{i}\mathbf{j}} = \frac{\epsilon_r}{\epsilon_r - 1} \frac{1}{|r_{\mathbf{i}} - r_{\mathbf{j}}|}\\ q_{\mathbf{i}} = a_{\mathbf{i}}\sigma(\vec{r}_{\mathbf{i}})\\ b_{\mathbf{i}} = V(\vec{r}_{\mathbf{i}}) \end{cases}$$

où a_i et $\sigma(\vec{r}_i)$ sont l'aire et la densité de charge de la tessère i; $V(\vec{r}_i)$ est le potentiel électrostatique généré par le soluté dans la tessère i.

L'énergie d'interaction entre le soluté et le solvant s'écrit :

$$E_{int} = \sum_{\mathbf{i}}^{N} V(\vec{r_{\mathbf{i}}}) q_{\mathbf{i}}$$

L'effet des charges de solvatation sur le soluté est décrit par un opérateur exprimant le potentiel électrostatique dû à ces charges :

$$\hat{V}_{\sigma} = \sum_{i}^{N} \frac{q_{i}}{|r - r_{i}|}$$

L'hamiltonien en solution est :

$$\hat{H}_{sol} = \hat{H} + \hat{V}_{\sigma}$$

où \hat{H} est l'hamiltonien du soluté seul.

Un reproche souvent formulé envers les méthodes de continuum est leur incapacité à rendre compte des effets dynamiques de solvatation. Pour remédier à cette lacune des approches "non équilibre" ont été développées.

5.3 Effets de non-équilibre

La prise en compte des effets de non équilibre [67] est nécessaire lorsqu'au cours du processus étudié se produit un changement rapide de la distribution électronique, c'est notamment le cas lors de l'absorption ou l'émission de photon, de transferts d'électrons, de vibrations nucléaires.

Les calculs en phase aqueuse présentés dans la seconde partie visent tous à reproduire des spectres d'absorption ou d'émission. Les transitions de ces spectres sont des transitions verticales qui entraînent un changement quasi-instantané de l'état électronique du soluté et donc un changement de l'interaction entre le solvant et le nouvel état électronique du soluté. Suite à l'absorption de photons par le soluté, par exemple, le solvant qui était initialement en équilibre avec l'état fondamental du soluté est dans un état de non équilibre et va se relaxer pour atteindre un nouvel état d'équilibre avec le soluté. Cette relaxation qui vise à minimiser l'énergie d'interaction solvant-soluté est guidée par la polarisation électrique du solvant. Celle-ci peut être divisée en deux contributions : la réorientation des atomes et la polarisation électronique du solvant s'adapte immédiatement au changement soudain de la distribution électronique du soluté. En effet d'après le principe de *Franck-Condon*, une transition électronique entre deux états a lieu si rapidement que la molécule n'a pas le temps de modifier sa distance interatomique. Il faut donc distinguer une relaxation rapide qui concerne la polarisation électronique du solvant et une relaxation lente, celle de la polarisation nucléaire. Il est par conséquent nécessaire de tenir compte dans nos calculs de la relaxation lente de la partie nucléaire pour reproduire au mieux les résultats expérimentaux.

L'interaction soluté-solvant est décrite en terme d'un ensemble de charges apparentes de solvatation réparties sur la surface de la cavité qui contient le soluté. Pour traiter les effets de non-équilibre liés au temps de relaxation des molécules de solvant, les charges de solvatation, qui représentent le solvant, sont divisées en deux composantes :

$q_i = q_{i,f} + q_{i,s}$ pour chaque tessère i

où $q_{i,f}$ est la composante rapide (*fast*) capable de suivre les changements subis par le soluté et $q_{i,s}$ la composante lente, retardée (*slow*).

Sous forme vectorielle on a

$$\mathbf{q}_f = \frac{\epsilon_f - 1}{\epsilon_r - 1} \mathbf{q}$$
 et $\mathbf{q}_s = \frac{\epsilon_r - \epsilon_f}{\epsilon_r - 1} \mathbf{q}$

 ϵ_f est une nouvelle constante diélectrique qui décrit la polarisation rapide; ϵ_r est la constante diélectrique statique utilisée précédemment.

L'ensemble des charges de solvation $q_{i,f}$ sera en équilibre à tout instant t avec le soluté : elles s'adapteront au changement subi par celui-ci. Le reste des charges de solvatation $q_{i,s}$ restera dans l'état initial c'est à dire celui avant la perturbation soit respectivement l'état fondamental dans le cas d'un spectre d'absorption et l'état excité émetteur dans le cas d'un spectre d'émission; dans le cas de l'émission on suppose en effet que tout le solvant a eu le temps de se réadapter au changement qui a suivi l'absorption. Ainsi pour calculer une transition verticale entre un état i d'un système et les $\{n\} - i$ autres états, il est nécessaire d'effectuer un calcul sur l'état i où les deux composantes sont optimisées pour cet état, et ensuite un calcul sur les $\{n\} - i$ états où seule la composante rapide est optimisée, l'autre provenant du calcul sur l'état i. Ainsi pendant tout le calcul le champ de réaction est en équilibre avec l'état de départ et seulement avec cet état. Dans le cas du spectre d'émission, on suppose que le solvant a eu le temps de se réadapter au changement qui a suivi l'absorption et le champ de réaction est donc optimisé pour l'état émetteur.

Le module CASSCF du programme MOLCAS permet de mettre en œuvre cette approche. Celle-ci implique d'effectuer autant de calculs CASSCF qu'il y a d'états recherchés. Cette procédure peut donc devenir très coûteuse en temps de calcul. De plus seule la méthode CASPT2 peut ensuite être utilisée pour traiter la corrélation dynamique et tout comme au niveau CASSCF il faut effectuer autant de calculs CASPT2 qu'il y a d'états. Cette approche rigoureuse élimine donc la possibilité de réaliser un calcul CASPT2-MULTISTATE (cf. chapitre 2). Pour toutes ces raisons, il est d'usage de regrouper les calculs des $\{n\}$ – i états en un seul lorsque tout un spectre est recherché. Voici plusieurs façons de procéder au niveau CASSCF, la première étant celle qui vient d'être abordée :

a) \mathbf{q}_s , \mathbf{q}_f pour l'état i puis \mathbf{q}_f pour chacun des $\{\mathbf{n}\}$ – i états

- \rightarrow calcul ss-casscf pour optimiser le champ de réaction total pour l'état i,
- $\label{eq:alcul_sa-casscf} \rightarrow \qquad \mbox{calcul sa-casscf sur les } \{n\} i \mbox{ états restant où la composante rapide est optimisée pour chaque état et la composante lente est issue du calcul sur l'état i.}$
 - b) \mathbf{q}_s pour l'état i puis \mathbf{q}_f pour les n états
- \rightarrow calcul ss-casscf pour optimiser le champ de réaction total pour l'état i,
- \rightarrow calcul SA-CASSCF sur les n états où la composante rapide est optimisée pour l'ensemble des états et la composante lente est issue du calcul précédent.

Dans ce cas, les états sont calculés dans un champ de réaction dont la composante lente est celle de l'état i et la composante rapide est moyennée sur tous les états. Malheureusement cette procédure n'est pas possible avec MOLCAS et n'a donc pas été appliquée aux systèmes étudiés ici.

c) \mathbf{q}_s , \mathbf{q}_f pour l'état i parmis n états

 \rightarrow calcul SA-CASSCF sur les n états où les deux composantes sont optimisées pour l'état i.

Dans les trois cas, la composante lente du champ de réaction est optimisée pour l'état dont provient l'excitation mais ces trois approches diffèrent par le jeu d'orbitales utilisé pour calculer $q_{i,s}$ (dans les deux premiers cas, la composante lente est calculée avec des orbitales optimisées pour l'état i et dans le dernier la composante lente est calculée avec des orbitales moyennées sur les n états). Dans la pratique les première et dernière approches donnent des résultats très semblables (cf. tests effectués sur U⁴⁺(H₂O)₈ § 8.1.1.2 page 81). La dernière est celle qui a été adoptée pour les calculs présentés dans la seconde partie.

Remarque : il a été implicitement supposé dans ce chapitre que le solvant était polaire ce qui correspond aux situations les plus étudiées théoriquement et expérimentalement. Il existe cependant des théories dédiées à la description de solvatation en milieu non polaire [66]. Dans le cas de solvant non polaire, les forces électrostatiques ne sont plus les forces principales en présence et la réponse dynamique du solvant n'est pas formulée en terme d'interactions électrostatiques mais en terme de ré-équilibrage du solvant lié à un changement de volume du soluté. L'hypothèse sous jacente est qu'un changement de la taille du soluté suite à une excitation électronique est l'interaction principale qui régit la solvatation non polaire. Le solvant doit être capable de se déplacer pour laisser la possibilité à la cavité du soluté de s'étendre. Le solvant n'est pas traité ici comme un continuum ayant une constante diélectrique fixée mais comme un continuum viscoélastique.

Chapitre 6

APPROCHE THÉORIQUE DE LA RELAXIVITÉ MAGNÉTIQUE

Introduction : le magnétisme dans les atomes

Revenons à l'équation de départ : l'équation de Schrödinger dépendante du temps (eq (1.1) page 11). Le but du projet étant d'étudier la structure électronique de différents systèmes, nous avons restreint notre étude aux états stationnaires de ces systèmes en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Le recours à l'équation de Schrödinger pour étudier un système entraîne une simplification du problème initial : seules les interactions électrostatiques sont considérées (chapitres 1 à 2). Effectuer un traitement plus rigoureux implique de résoudre l'équation de Dirac et d'introduire une propriété intrinsèque des électrons, le spin, afin de considérer les divers couplages magnétiques existant entre les électrons (chapitre 3).

Les protons et les neutrons tout comme les électrons possèdent un spin ce qui confère au noyau atomique un moment cinétique de spin \vec{I} caractérisé par un nombre quantique de spin nucléaire I ainsi qu'un moment magnétique $\vec{\mu}_I$:

$$\vec{\mu}_I = \gamma_I \vec{I} = \frac{\mathbf{g}_I \mu_N}{\hbar} \vec{I} = \frac{\mathbf{g}_I^p \mu_N}{\hbar} \vec{I_p} + \frac{\mathbf{g}_I^n \mu_N}{\hbar} \vec{I_n} \tag{6.1}$$

avec :

 μ_N le magnéton nucléaire $\mu_N \simeq 5.051 \cdot 10^{-27} \text{ J.T}^{-1}$ (Nuclear magneton) [68].

 γ_I le rapport gyromagnétique du noyau (en s⁻¹.T⁻¹.rad).

 $\vec{I}, \vec{I_p}$ et $\vec{I_n}$ le moment cinétique de spin nucléaire total, celui des protons et celui des neutrons (en J.s.rad⁻¹).

 g_I, g_I^p et g_I^n les facteur-g du noyau, des protons et des neutrons (sans unité).

Dans le cas des électrons¹, les moments cinétiques de spin et orbitalaire contribuent au moment magnétique :

$$\vec{\mu}_{LS} = \gamma_l^e \vec{L} + \gamma_s^e \vec{S} = \frac{g_l^e \mu_B}{\hbar} \sum_i \vec{l}_i + \frac{g_s^e \mu_B}{\hbar} \sum_i \vec{s}_i$$
(6.2)

avec :

 $\begin{array}{ll} \mu_B & \text{le magnéton de Bohr } \mu_B \simeq 9.274 \cdot 10^{-24} \text{J.T}^{-1} \; (Bohr magneton). \\ \gamma_l \text{ et } \gamma_s & \text{les rapports gyromagnétiques orbitalaire et de spin de l'électron.} \\ \vec{l}_i \text{ et } \vec{s}_i & \text{les moments cinétiques orbitalaire et de spin de l'électron } i. \\ g_l^e \text{ et } g_s^e & \text{les facteurs g orbitalaire et de spin de l'électron.} \end{array}$

¹Dans le cas du proton, le moment magnétique orbitalaire peut être négligé [69].

Pour écrire l'équation (6.2) en fonction du moment cinétique électronique total, on introduit le facteur g_J :

$$\vec{\mu}_J = \gamma_J^e \vec{J} = \frac{g_J^e \mu_B}{\hbar} \sum_i \vec{j}_i$$

 γ_J le rapport gyromagnétique du système électronique.

 \vec{j}_i le moment cinétique total de l'électron i.

 g_J^e le facteur g du système électronique.

Les ordres de grandeur sont [68] :

• pour un proton :

$$\mathbf{g}_I^p \simeq 5.586$$

$$\mu_p \simeq 2.8\mu_N \simeq 14 \cdot 10^{-27} \mathrm{J.T}^{-1}$$

• pour un neutron :

$$g_I^n \simeq -3.826$$

 $\mu_n \simeq -1.9\mu_N \simeq -9.5 \cdot 10^{-27} J.T^{-1}$

• pour un électron :

$$\begin{split} g_l &= -1 & (electron \ orbital \ g - factor) \\ g_s &\simeq -2.002 & (electron \ spin \ g - factor) \\ \mu_e &\simeq -\mu_B \simeq -9 \cdot 10^{-24} \ J.T^{-1} \end{split}$$

 μ_B et μ_N sont des quanta de moments magnétiques électronique et nucléaire. Étant proportionnel au moment cinétique, un moment magnétique est quantifié.

Les ordres de grandeur des moments cinétiques de spin des protons, neutrons et électrons étant proches, les moments magnétiques des protons et neutrons sont environ 1000 fois plus faibles que celui d'un électron. Par conséquent le magnétisme nucléaire est beaucoup plus faible que le magnétisme électronique et il peut être négligé si seule la structure électronique est étudiée. Cependant, il existe des situations où le couplage entre le système nucléaire et le système électronique résultant de l'interaction entre le moment magnétique nucléaire et les moments magnétiques orbitalaire et de spin électronique doit être pris en compte. De façon générale, en présence d'une perturbation extérieure, l'hamiltonien du système s'écrit :

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{H}_{\acute{e}lec}^{potentielle} + \hat{H}_{\acute{e}lec}^{cin\acute{e}tique}}_{\acute{H}_{\acute{e}lec} - ext} + \underbrace{\hat{H}_{nuc}^{potentielle} + \hat{H}_{nuc}^{cin\acute{e}tique}}_{\acute{H}_{nucl\acute{e}aire}} + \hat{H}_{nuc-\acute{e}lec}^{potentielle} + \underbrace{\hat{H}_{\acute{e}lec-ext}^{potentielle} + \hat{H}_{\acute{e}lec-ext-nuc}^{potentielle}}_{\acute{H}_{externe}} + \underbrace{\hat{H}_{\acute{e}lec-ext-nuc}^{potentielle}}_{\acute{H}_{externe}}$$
(6.3)

L'adjectif externe se rapporte aux perturbations qui sont appliquées au système composé de l'ensemble des électrons et des noyaux, comme par exemple l'application d'un champ magnétique, \vec{H} , à l'aide de bobine d'Helmholtz. Une méthode spectroscopique donnée vise l'étude du système électronique ou nucléaire. Dans le premier cas (celui traité jusqu'à présent), l'approximation de Born-Oppenheimer permet de se ramener à un hamiltonien électronique, ce qui n'exclut pas la possibilité de rajouter un terme de couplage dit "hyperfin", $\hat{H}_{nuc-élec}^{potentielle}$, qui permet de considérer les éventuelles interactions entre les deux systèmes. Lorsque l'étude porte sur les noyaux il est aussi possible de se ramener à un hamiltonien nucléaire si les interactions magnétiques sont négligées. Dès que celles-ci sont considérées des termes de couplage apparaissent.

6.1. INTERACTIONS MAGNÉTIQUES

Ce texte est une introduction à la spectroscopie NMRD (NUCLEAR MAGNETIC RELAXATION DISPER-SION). Dans ce type d'expérience, l'échantillon étudié est placé dans un champ magnétique. L'interaction entre un champ magnétique extérieur et un moment magnétique (nucléaire ou électronique) donne lieu à deux phénomènes, l'effet Zeeman et la précession de Larmor, décrits ci-dessous.

6.1 Interactions magnétiques

6.1.1 L'effet Zeeman

Lorsqu'un objet possédant un moment magnétique, $\vec{\mu}$ est placé dans un champ magnétique, \vec{H} , ils interagissent et l'énergie d'interaction est² :

$$E = -\vec{\mu}.\vec{B}_0$$

 \vec{B}_0 est l'induction magnétique dans le vide, liée à la force du champ magnétique appliqué \vec{H} par :

$$\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H}$$

L'induction magnétique effective \vec{B} est :

$$\vec{B} = \mu_0 (1 + \chi_V) \vec{H}$$

 μ_0 est la constante magnétique ou perméabilité du vide $(4\pi \cdot 10^{-7} \text{H.m}^{-1})$.

 χ_V est la susceptibilité magnétique par unité de volume.

Dans le domaine de la RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE (RMN), il est d'usage d'écrire toutes les équations en fonction de l'induction magnétique dans le vide, donc nous oublierons dans la suite l'induction magnétique effective.

En mécanique quantique l'interaction Zeeman est décrite par l'hamiltonien :

$$\hat{H} = -\vec{\mu}.\vec{B}_0$$

or $\vec{\mu} = \gamma_J \vec{J}$, donc :

$$\hat{H} = -\gamma_J \hat{J} \cdot \vec{B}_0$$

 γ_J est le facteur gyromagnétique.

 \hat{J} est l'opérateur de moment cinétique total.

Par convention la direction du champ \vec{B}_0 définit l'axe z du repère de sorte que

$$\hat{H} = -\gamma_J B_0 \hat{J}_z \tag{6.4}$$

 B_0 est le module de \vec{B}_0 .

 \hat{J}_z est la projection suivant z de l'opérateur de moment cinétique total.

Si, avant l'application du champ magnétique, un état atomique est dégénéré et caractérisé par un nombre quantique J, l'interaction du moment magnétique avec le champ va lever la dégénérescence des 2J + 1niveaux caractérisés par les nombres quantiques $m_J(-J \leq m_J \leq +J)$ valeurs propres de l'hamiltonien de Zeeman. Cette levée de dégénérescence est la réponse de l'atome à la perturbation et porte le nom d'effet Zeeman. La différence d'énergie entre deux niveaux (appelés composantes Zeeman) est

$$\Delta E_{m_J,m_J-1} = \gamma_J \hbar B_0 = g_J \mu_{N/B} B_0$$

 $\Delta E_{m_J,m_J-1}$ est l'énergie nécessaire à un photon pour faire passer le système de l'état $m_J - 1$ à l'état m_J . La fréquence de ce photon est $\nu = \frac{\gamma_J B_0}{2\pi}$.

 $^{^2 \}mathrm{Toutes}$ les équations de ce chapitre sont écrites dans les unités du Système International.

est le facteur g déjà mentionné auparavant. Il est défini comme :

$$\mathbf{g}_J = \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{J}}{\left\| \vec{J} \right\|}$$

Lorsque le facteur g est attribué à un état électronique, il porte le nom de facteur de Landé de l'état J. L'effet Zeeman se produit simultanément pour les moments magnétiques électronique et nucléaire.

Effet Zeeman électronique

On distingue l'effet Zeeman normal de l'effet Zeeman anormal. Le premier fait référence au cas où il n'y a pas de contribution de spin (nombre quantique de spin nul S = 0). L'effet Zeeman est appelé anormal lorsque les moments cinétiques orbitalaire et de spin contribuent au moment magnétique électronique.

Effet Zeeman nucléaire

Bien que les protons et les neutrons possèdent aussi un moment cinétique orbitalaire, sa contribution au magnétisme nucléaire est absolument négligeable [69]. Seul le moment cinétique de spin intervient dans l'effet Zeeman nucléaire. Dans le cas d'un noyau d'Hydrogène ¹H, le nombre quantique de spin est I = 1/2, l'hamiltonien Zeeman a donc deux valeurs propres : $E_{1/2} = -\frac{1}{2}\hbar\gamma_I B_0$ et $E_{-1/2} = \frac{1}{2}\hbar\gamma_I B_0$. Le signe du rapport gyromagnétique, γ_I , détermine l'état de plus basse énergie. Pour l'atome d'Hydrogène, l'état de $m_I = 1/2$, nommé l'état $|\alpha\rangle$ est le plus stable étant donné que le facteur gyromagnétique du proton est positif. L'éclatement de l'état initial en deux niveaux n'implique pas que le noyau se trouve nécessairement dans un des deux états propres, ce n'est vrai qu'à 0 K. À température ambiante, le champ magnétique a induit une polarisation des moments cinétiques de spin nucléaire dont la résultante est parallèle au champ $\overrightarrow{B_0}$. L'orientation dépend du signe du rapport gyromagnétique, dans le cas du proton, la résultante du moment cinétique de spin est de même sens que le champ magnétique.

6.1.2 La précession de Larmor

La notion d'alignement utilisée ci-dessus pour décrire l'état des spins par rapport au champ magnétique n'est pas rigoureusement exacte. En effet comme nous allons le voir ci-dessous, à l'équilibre, les moments cinétiques de spin ne sont pas colinéaires au champ magnétique.

Le théorème du moment cinétique appliqué à un système ayant un moment cinétique total \vec{J} s'écrit :

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\Gamma} \tag{6.5}$$

Γ

est le moment résultant des forces s'exerçant sur le système. Dans le cas d'un champ magnétique :

$$\vec{\Gamma} = \vec{\mu}_J \wedge \vec{B}_0 \tag{6.6}$$

Le système en question peut être une particule (proton, neutron ou électron) tout comme un ensemble de particules (noyau ou ensemble des électrons). Des relations (6.5) et (6.6), on déduit :

$$\frac{d\vec{\mu}_J}{dt} = \gamma_J \vec{\mu}_J \wedge \vec{B}_0 = -\gamma_J \vec{B}_0 \wedge \vec{\mu}_J = \vec{\omega}_J \wedge \vec{\mu}_J$$

 $\vec{\omega}_J$ est le vecteur rotation.

La dérivée du vecteur moment magnétique par rapport au temps est perpendiculaire au champ magnétique et au vecteur $\vec{\mu}_J$. Le vecteur $\vec{\mu}_J$ se déplace parallèlement à l'effort qu'exerce sur lui le moment $\vec{\Gamma}$ et donc perpendiculairement au champ magnétique. Le moment magnétique décrit un cône d'axe \vec{B}_0 , ce mouvement est appelé précession de Larmor. La fréquence de rotation de Larmor est :

 g_J

$$\nu_J = \frac{\left|\omega_J\right|}{2\pi} = \frac{\left|\gamma_J\right|}{2\pi}B_0$$

 ν_J est la fréquence de rotation de Larmor.

 ω_J est la fréquence angulaire de Larmor.

La fréquence de rotation de *Larmor* est égale à la fréquence nécessaire à un photon pour faire passer le système d'une composante Zeeman à une autre. Si l'échantillon étudié est irradié par une onde magnétique dont la fréquence est égale à la fréquence de *Larmor*, l'onde induira des transitions entre les composantes Zeeman. Le système est alors dit en résonance. La condition de résonance pour un moment magnétique nucléaire s'écrit :

$$\Delta E_{photons} = h\nu_{photons} = \hbar\omega_{photons} = g_I \mu_N B_0$$

Remarques :

- Le cône est aussi utilisé pour illustrer les possibles mais imprédictibles localisations du moment cinétique $(J_x, J_y \text{ et } J_z \text{ ne pouvant être déterminés simultanément vu que leurs opérateurs associés ne commutent pas) ce n'est que l'application du champ magnétique externe qui entraîne un mouvement de précession des moments cinétiques.$
- Le mouvement de précession concerne tous les moments cinétiques présents dans le système (électrons + noyaux). Cependant les fréquences de *Larmor* des moments cinétiques électroniques et nucléaires n'étant pas du même ordre de grandeur, le phénomène de résonance ne se produira pas simultanément pour le système électronique et nucléaire. Pour un champ magnétique statique de 10 T, la condition de résonance pour un électron sans moment cinétique orbitalaire implique l'utilisation d'un champ magnétique oscillant à une fréquence de 280 GHz alors que pour un proton la fréquence nécessaire est de 426 MHz.

La spectroscopie RMN et relaxation RMN sont basées sur ces deux phénomènes.

6.2 Principe de la relaxation en RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

Les méthodes de RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE (spectroscopie RMN et relaxation RMN) utilisent deux champs magnétiques. Le premier champ, statique, a pour but d'entraîner une levée de dégénérescence des niveaux de Zeeman (électroniques et nucléaires) et définit l'état de référence et d'équilibre. Le second champ magnétique oscille à une fréquence ajustée à la fréquence de précession de *Larmor* d'un des moments magnétiques nucléaires afin de créer le phénomène de résonance, d'où le nom de RÉSO-NANCE... MAGNÉTIQUE... NUCLÉAIRE... La fréquence spécifique à laquelle est ajustée le champ oscillant est caractéristique d'un type d'atomes présents dans l'échantillon, ce qui assure que seuls les nucléons d'un isotope précis sont excités. En spectroscopie RMN, on s'intéresse à la position et à l'amplitude du signal émis immédiatement après l'arrêt du champ oscillant, ici c'est l'évolution vers l'état d'équilibre (relaxation) qui nous intéresse.

6.2.1 Concept de population

Le système qui nous intéresse est le moment magnétique nucléaire d'un isotope précis (par exemple l'Hydrogène). Un échantillon étudié par une technique RMN est composé d'un grand nombre de molécules et donc de moments magnétiques nucléaires. Par conséquent, il est approprié d'utiliser la description statistique pour calculer la population des états de ces systèmes. Le terme de population est utilisé pour décrire le nombre de noyaux se trouvant dans un état ou niveau de Zeeman caractérisé par un moment magnétique donné.

À l'équilibre, la probabilité p_I qu'un spin soit dans un état propre caractérisé par le nombre quantique m_I (noté m_J précédemment) de dégénérescence g_{m_I} , d'énergie E_{m_I} est donné par la distribution de Boltzmann [70] :

$$p_I = \frac{g_{m_I} \exp(-E_I/k_B T)}{\sum_i g_{m_I} \exp(-E_I/k_B T)}$$

 k_B est la constante de Boltzmann ~ $1.38 \cdot 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$.

Dans le cas de l'atome d'Hydrogène, le noyau peut se trouver dans deux états différents d'énergie $\pm \frac{1}{2}\hbar\omega_I$ (ω_I est la fréquence angulaire de *Larmor* du moment cinétique du proton de l'Hydrogène notée précédemment ω_{Larmor}). En RMN le champ statique B_0 est tel que $\hbar\omega_I << kT$, dès lors l'exponentielle peut se simplifier selon l'approximation $\exp(x) \approx 1 + x$. La probabilité pour un spin d'être dans l'état α de projection de spin $\frac{1}{2}\hbar$ est alors :

$$p_{\alpha} = \frac{n_{\alpha}}{\mathcal{N}} \approx \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\hbar\omega_I}{2k_B T} \right)$$

Par analogie pour l'état β de projection de spin $-\frac{1}{2}\hbar$ on a :

$$p_{\beta} = \frac{n_{\beta}}{\mathcal{N}} \approx \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\hbar \omega_I}{2k_B T} \right)$$

 $n_{\alpha}(n_{\beta})$ est le nombre de spins dans l'état $\alpha(\beta)$ appelé aussi population.

 \mathcal{N} est le nombre de noyaux étudiés présents dans l'échantillon, soit le nombre total de spins nucléaires rentrant en résonance.

Le rapport gyromagnétique du proton vaut $2.68 \cdot 10^8 \,\mathrm{s}^{-1}.\mathrm{T}^{-1}$. Pour un champ magnétique de 10 T et une température de 300 K, $n_{\alpha}/\mathcal{N} = 0.50003$ et $n_{\beta}/\mathcal{N} = 0.49997$. Les populations des deux niveaux sont presque égales à température ambiante. Les expériences de résonance magnétique sont basées sur ces petites différences de population car elles suffisent à faire apparaître une aimantation macroscopique.

6.2.2 Aimantation longitudinale

Reprenons le cas de l'Hydrogène ; si les deux niveaux de Zeeman avaient strictement les mêmes probabilités d'être occupés, le moment cinétique de spin nucléaire total aurait une projection nulle sur l'axe z. Or à l'équilibre, nous venons de voir que l'état α est légèrement plus peuplé que l'état β . Cette différence est à l'origine d'une aimantation macroscopique parallèle au champ statique. Toute aimantation parallèle au champ \vec{B}_0 est appelée longitudinale, cette aimantation est proportionnelle à la différence de population entre les niveaux de Zeeman :

$$M_z \sim (n_\alpha - n_\beta)$$

6.2.3 Équation de Bloch

La relaxation étant un phénomène dépendant du temps, son étude implique de déterminer les équations décrivant l'évolution des populations au cours du temps. Si l'échantillon étudié est constitué de molécules d'eau dont les atomes d'Hydrogène sont les seuls à posséder un moment magnétique, la variation de la population de l'état α est :

$$\frac{dn_{\alpha}}{dt} = n_{\beta}W_{\beta\alpha} - n_{\alpha}W_{\alpha\beta}$$

 $W_{\alpha\beta}$ est la probabilité par seconde d'induire une transition de l'état α à l'état β et

 $W_{\beta\alpha}$ est la probabilité inverse.

Dans l'hypothèse où la seule perturbation est le champ magnétique oscillant, les probabilités de transition $W_{\alpha\beta}$ et $W_{\beta\alpha}$ sont égales. Ceci amène aux équations d'évolution suivantes :

$$\frac{dn_{\alpha}}{dt} = (n_{\beta} - n_{\alpha})W$$
$$\frac{dn_{\beta}}{dt} = (-n_{\beta} + n_{\alpha})W$$

En posant $n = n_{\alpha} - n_{\beta}$, on a :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn_{\alpha}}{dt} - \frac{dn_{\beta}}{dt} = 2(n_{\beta} - n_{\alpha})W = -2nW$$

La solution de cette équation différentielle est une exponentielle décroissante :

$$n(t) = n(0) \exp(-2Wt)$$
(6.7)

L'aimantation longitudinale étant proportionnelle à n, son évolution suit elle aussi une loi exponentielle et tend vers zéro pour des temps assez longs.

6.2.4 L'expérience de relaxation de RMN

Le rôle du champ magnétique statique \vec{B}_0 est de faire apparaître une aimantation macroscopique liée à une différence de population entre les niveaux de Zeeman et le rôle du champ magnétique oscillant \vec{B}_1 , appliqué perpendiculairement à \vec{B}_0 , est de perturber les populations de ces niveaux en fournissant l'énergie nécessaire pour provoquer le passage de nucléons d'un niveau à un autre. En l'absence totale d'interactions dans l'échantillon, ce champ \vec{B}_1 tendrait, au bout d'un certain temps, à amener à égalité les populations des différents états nucléaires cf. équation (6.7), situation qui se manifesterait par l'absence d'absorption (saturation). Cette situation ne correspond pas à la réalité : les interactions entre les différents moments magnétiques présents dans l'échantillon, qui contrôlent le phénomène de retour à l'équilibre (relaxation), se produisent simultanément à l'application de \vec{B}_1 . Pour contrôler les populations respectives des niveaux Zeeman, on joue sur le temps d'application d du champ magnétique oscillant, appelée aussi impulsion (*pulse*) :

$$\theta = \omega_I d$$

 θ est l'angle de basculement de l'aimantation initiale.

Si la durée de l'impulsion est telle que l'angle θ est de π , l'aimantation se retrouve colinéaire à l'axe -z, elle a été inversée par rapport à la situation initiale. Si l'angle θ est de $\frac{\pi}{2}$, l'aimantation a été basculée dans le plan xy, elle est alors appelée transversale.

6.2.5 Aimantation transversale et cohérence

L'aimantation dans le plan xy ne peut pas être analysée en terme de populations étant donné que le concept de population ne peut être défini qu'à l'équilibre³ et qu'il n'y a alors pas d'aimantation dans le plan xy. Cependant, comme nous venons de le voir, la perturbation que constitue le champ magnétique oscillant peut créer une aimantation dans le plan xy dite transversale, le système est alors dans un état de cohérence : son évolution dépend du temps contrairement à une situation d'équilibre.

6.2.6 Description du phénomène de relaxation

Après absorption de l'énergie électromagnétique fournie par le champ oscillant, les noyaux tendent à retrouver la distribution d'équilibre de *Boltzmann* par relaxation. La relaxation est le processus par lequel l'état du système retourne à l'équilibre. L'étude de la relaxation peut se faire en suivant l'évolution au cours du temps de l'aimantation selon z ou dans le plan xy.

 $^{^{3}}$ le terme d'équilibre se réfère toujours à la situation où seul le champ magnétique statique est appliqué.

Remarque : Le champ magnétique oscillant est appliqué dans une direction perpendiculaire au champ statique, soit dans le plan xy. La bobine servant à lire l'aimantation étant la même que celle provoquant l'impulsion initiale, si on s'intéresse à l'évolution de l'aimantation longitudinale, il est nécessaire de basculer l'aimantation dans le plan xy pour pouvoir la lire (impulsion de lecture à $\frac{\pi}{2}$).

Pour décrire le processus de retour à l'équilibre, le recours au concept de fonction d'autocorrélation et temps de corrélation est nécessaire.

6.2.6.1 Temps de corrélation et Taux de relaxation

Une fonction d'autocorrélation C(t, t') établit une corrélation entre les valeurs à deux temps différents d'une grandeur variant de façon aléatoire. Ici la grandeur étudiée est l'aimantation :

$$C(t, t') = \langle M(t)M(t') \rangle$$

Lors du retour à l'équilibre, les interactions mettant en jeu les moments cinétiques de spin responsables de l'aimantation varient de façon aléatoire en raison des différents mouvements présents dans le système : rotation, vibration, collision des molécules, déplacement des électrons.

Dans l'hypothèse où les interactions responsables du processus de retour à l'équilibre ont la même probabilité de se produire quel que soit l'instant t, la valeur de la fonction d'autocorrélation ne dépend que de l'écart τ entre les temps t et t':

$$C(\tau) = M(0)M(\tau)$$

Il est généralement admis [71] que la fonction d'auto-corrélation suit une décroissance exponentielle⁴ :

$$C(\tau) = C(0) \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_c}\right)$$

C(0) est la valeur de la fonction d'autocorrélation à l'instant initial qui correspond au moment où le champ oscillant n'est plus appliqué.

 τ_c est le temps de corrélation. Il est défini comme le temps caractéristique de la décroissance de la fonction d'auto corrélation. C'est une mesure de la persistance de la corrélation entre les valeurs de l'aimantation à l'instant initial et à un temps τ .

Lorsque la grandeur mesurée expérimentalement est l'aimantation longitudinale, τ_c est appelé temps de relaxation longitudinale, noté T_1 . Dans le cas où l'évolution de l'aimantation transversale est le phénomène étudié, τ_c est le temps de relaxation transversale, T_2 . T_1 et T_2 sont obtenus à partir des fits des courbes d'aimantation respectivement longitudinale et transversale. Les taux de relaxation longitudinale R_1 , et transversale R_2 , sont définis comme :

$$R_1 = 1/T_1$$

 $R_2 = 1/T_2$

6.2.6.2 Densité spectrale

Dans le domaine de la RMN, les densités spectrales, définies comme étant les transformées de *Fourier* des fonctions d'autocorrélation sont souvent utilisées pour décrire les processus physico-chimiques mis en jeu :

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(\tau) \exp\left(-i\omega\tau\right) d\tau = 2 \int_{0}^{+\infty} C(\tau) \exp\left(-i\omega\tau\right) d\tau$$

La transformée de Fourier d'une exponentielle décroissante est une Lorentzienne :

⁴la décroissance de la fonction d'autocorrélation n'est pas strictement exponentielle pour des temps $\tau \ll \tau_c$ mais pour des temps plus longs, $C(\tau)$ suit bien une loi exponentielle.

$$J(\omega) = C(0) \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}$$

Cette fonction donne l'intensité des diverses fréquences disponibles dans le milieu liées aux fluctuations auxquelles τ_c est relié. Le moment magnétique nucléaire prend la fréquence ω dont il a besoin pour sa relaxation. La probabilité que cela se produise dépend de la densité spectrale à cette fréquence (donc du temps de corrélation). Chaque processus physique permettant la relaxation des spins nucléaires est caractérisé par un temps de corrélation. Les développements mathématiques en RMN utilisent le concept de densité spectrale. Ceux-ci ne seront pas exposés ici, seuls les résultats finaux seront donnés. Pour plus de détails se référer à [70].

6.2.6.3 Relaxivité

L'étude du phénomène de relaxation implique d'avoir au préalable créé un état de non-équilibre. Le champ magnétique oscillant est la perturbation qui crée cet état de non-équilibre en faisant entrer en résonance les moments magnétiques nucléaires. Ceci implique évidemment qu'au moins un des isotopes des atomes de l'échantillon étudié dispose d'un moment magnétique nucléaire non nul. Dans la pratique les isotopes les plus utilisés en RMN sont ¹H, ¹⁷O, ¹³C... La fréquence du champ magnétique oscillant est ajustée à la fréquence de *Larmor* nucléaire d'un de ces isotopes, de sorte qu'un seul type de noyau entre en résonance. Le noyau dont le moment magnétique entre en résonance sera appelé noyau magnétique. Le retour à l'équilibre du moment magnétique de ce noyau est le phénomène physique étudié en relaxation RMN. Les diverses interactions mettant en jeu ce moment magnétique vont influencer le processus de relaxation. L'objectif de la relaxation RMN est de comprendre et d'analyser l'influence de ces interactions sur le moment magnétique nucléaire responsable du phénomène de relaxation. À cette fin, divers modèles et équations ont été proposés (cf. section 6.4) pour rendre compte de la dépendance des taux de relaxation (longitudinale ou transversale) à la fréquence de rotation de *Larmor* du noyau magnétique (donc avec l'intensité du champ magnétique statique). Un graphique rendant compte de cette dépendance est appelée courbe NMRD (NUCLEAR MAGNETIC RELAXATION DISPERSION)[72, 73].

Cette thèse n'étant qu'indirectement liée avec la méthode RMN, seul sera traité le cas en rapport avec le sujet de la thèse : la RMN en phase liquide et plus spécifiquement en phase aqueuse. Dans ce cas le moment magnétique nucléaire qui entre en résonance avec le champ magnétique oscillant est celui d'un noyau d'une molécule du solvant.

Dans le cas particulier où le composé étudié est paramagnétique (ayant au moins un électron non apparié), le taux de relaxation observé $1/T_i^{obs}$ est divisé en deux contributions additives [74] :

$$\frac{1}{T_i^{obs}} = \frac{1}{T_i^d} + \frac{1}{T_i^p}$$
(6.8)

i = 1, 2 Les indices 1 et 2 se réfèrent respectivement à l'aimantation longitudinale et transversale.

 $1/T_i^d$ est le taux de relaxation diamagnétique du solvant en l'absence du composé paramagnétique.

 ${}^{1}/T_{i}^{p}$ est la contribution paramagnétique au taux de relaxation du solvant liée à la présence du composé paramagnétique (parfois noté ${}^{1}/T_{i}^{r}$, taux de relaxation réduit).

En l'absence d'interactions soluté-soluté, les taux de relaxation paramagnétiques sont proportionnels à la concentration de la substance paramagnétique M. Le coefficient traduisant cette dépendance est la relaxivité :

$$r_i[M] = \frac{1}{T_i^p} = \frac{1}{T_i^{obs}} - \frac{1}{T_i^d}$$
(6.9)

 $[M] \qquad \text{est la concentration de la substance paramagnétique. L'unité usuelle est le millimolaire (1 mM = 0.001 mol.dm⁻³).}$

$$r_i$$
 est la relaxivité en mM⁻¹.s⁻¹.

L'absence d'interactions entre les atomes paramagnétiques correspond à une solution diluée, ce qui d'un point de vue pratique implique d'accumuler les mesures.

Le tracé de $1/T_i^{obs}$ en fonction de la concentration en M est une droite de pente égale à la relaxivité. Dans le cadre de l'étude d'un composé paramagnétique, ce n'est pas le temps de relaxation observé qu'on cherche à modéliser mais seulement la contribution liée à la substance paramagnétique, soit r_i ou $1/T_i^p$.

La présence d'un composé paramagnétique offre de nouvelles possibilités de relaxation au moment magnétique nucléaire, ce qui entraîne des temps de relaxation plus faibles, la relaxivité est donc toujours positive et à la place du terme de relaxivité, le terme de PRE (PROTON RELAXATION ENHANCEMENT) est parfois utilisé [72, 74].

L'origine de l'augmentation du taux de relaxation est généralement divisée en deux contributions [75] :

$$r_i = r_i^{is} + r_i^{os} \tag{6.10}$$

- r^{is} est la relaxivité induite par les interactions entre la substance M qui est souvent un cation métallique et les molécules de solvant directement coordonnées à M (inner-sphere relaxivity).
- r^{os} désigne l'augmentation du taux de relaxation d'une molécule du solvant dans la seconde sphère de coordination ou au-delà (*outer-sphere relaxivity*) et inclut les éventuelles interactions résultant d'une liaison hydrogène entre un ligand de M et une molécule d'eau [74].

La relation (6.10) peut aussi s'écrire en fonction des temps de relaxation :

$$\frac{1}{T_i^p} = \frac{1}{T_i^{is}} + \frac{1}{T_i^{os}}$$

L'importance de la contribution *outer-sphere* a été discutée pour le cas de complexes d'ions lanthanides [76]. Elle dépend du nombre de molécules d'eau dans la première sphère. Si celui-ci est faible, le terme r^{os} ne peut être négligé. Dans le cas contraire, tel que par exemple un ion totalement solvaté, il est souvent négligé. La théorie développée pour expliquer l'augmentation du taux de relaxation des molécules de solvant appartenant à la première sphère s'applique également au cas des molécules d'eau autour du composé paramagnétique : il est totalement hydraté.

La contribution à la relaxivité longitudinale des molécules de solvant appartenant à la première sphère de coordination est donnée par [77] :

$$\frac{1}{T_1^{is}} = \frac{q}{T_{1M} + \tau_M} \frac{\mathsf{N}_p}{\mathsf{N}} = \frac{P_M}{T_{1M} + \tau_M}$$
(6.11)

Dans la relation ci-dessus l'indice M se rapporte à une molécule de solvant dans la première sphère de coordination du composé M.

- q nombre de molécules de solvant appartenant à la première sphère de coordination de l'ion paramagnétique.
- N concentration molaire en molécules du solvant.
- N_p concentration molaire en composé paramagnétique $N_p = [M]$.
- P_M fraction molaire de noyaux de solvant lié au composé M (mole fraction of bound solvent nuclei).
- τ_M temps de vie d'une molécule de solvant dans la première sphère (*residence lifetime of the bound water*)
- T_{1M} temps de relaxation longitudinale pour les molécules d'eau liées au centre paramagnétique (= temps de relaxation dans la première sphère de coordination).

La relation (6.11) est valable lorsque $\frac{qN_p}{N} \ll 1$ et $T_1^{obs} > \tau_M$. Cette dernière condition est nécessaire pour avoir un système homogène et ne pas avoir à considérer différents groupes de protons avec différents temps de relaxation.

Lorsque le moment magnétique entrant en résonance est celui des noyaux des atomes d'Hydrogène des molécules d'eau, la relaxivité est :

$$r_1^{is} = \left(\frac{q}{1000 \times 55.5}\right) \frac{1}{T_{1M} + \tau_M}$$

Les résultats NMRD à l'origine du sujet de la thèse correspondent à des mesures de temps de relaxation longitudinale, par conséquent, les équations correspondant au temps de relaxation nucléaire transversale ne seront pas mentionnées ici.

Il existe plusieurs formules pour exprimer T_{1M} qui diffèrent selon le type d'interactions et d'approximations considérées. Avant d'entrer dans ces détails, il est indispensable d'établir un bilan de toutes les interactions présentes dans le système.

6.3 L'hamiltonien total et liste des interactions en présence

Comme cela a été mentionné dans l'introduction de ce chapitre, l'hamiltonien total peut se décomposer en plusieurs termes faisant apparaître les interactions mises en jeu (cf. équation (6.3)). Nous nous plaçons dans le cas où les moments cinétiques de spin nucléaire ont un nombre quantique de spin 1/2, ce qui permet de négliger les interactions quadrupolaires [78].

6.3.1 $\hat{H}_{\acute{e}lectronique}$

Les spins n'apparaissent pas dans l'équation de Schrödinger, il est donc nécessaire de partir de l'équation de Dirac. Comme cela a été mentionné (cf. § 3.1.4.1, page 29), il est possible de formuler un hamiltonien poly-électronique du même type que l'hamiltonien de Pauli en partant de l'hamiltonien de Dirac-Coulomb-Breit [39].Cet hamiltonien ne peut convenir à la description de la structure électronique d'atomes lourds, mais il présente l'avantage de s'écrire sous une forme 'simple' où chaque terme peut être associé à un effet physique. Il ne s'agit pas ici de calculer ces termes mais de discuter l'origine physique de la relaxation, l'hamiltonien de Breit-Pauli est donc suffisant. Pour plus de clarté l'hamiltonien d'énergie potentielle est divisé en deux contributions, une indépendante des moments magnétiques (mm-free) et une dépendant des moments magnétiques (mm).

$$\hat{H}_{\acute{e}lec}^{cin\acute{e}tique} = \sum_{i}^{N} \left(\underbrace{\frac{\vec{p_i}^2}{2m_e}}_{\hat{T}_i} - \underbrace{\frac{\vec{p_i}^4}{8m_e^3 c^2}}_{\hat{R}_i^{MV}} \right)$$
(6.12)

$$\hat{H}_{\acute{e}lec}^{mm\,free} = -\sum_{\alpha}^{\nu} \sum_{i}^{N} \frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}} \left(\underbrace{\frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}}}_{\hat{V}_{\alpha i}} + \underbrace{\frac{\pi\hbar^{2}Z_{\alpha}}{2m_{e}^{2}c^{2}}\delta(\vec{r}_{\alpha i})}_{\hat{R}_{\alpha i}^{Darwin}} \right) + \sum_{i < j} \sum_{i < j}^{N} \frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}} \left(\underbrace{\frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ij}} + \underbrace{\frac{\pi\hbar^{2}}{2m_{e}^{2}c^{2}}\delta(\vec{r}_{ij})}_{\hat{R}_{ij}^{Darwin}} \right)$$

$$\begin{split} \hat{H}_{elec}^{mm} &= \sum_{i}^{N} \frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}} \frac{1}{m_{e}^{2}c^{2}} \left\{ \underbrace{\frac{Z_{\alpha}\vec{s}_{i}^{\alpha} \cdot l_{i}^{\vec{\alpha}}}{2r_{i\alpha}^{3}}}_{(\hat{s}\hat{L})_{i}^{SO}} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^{N} \left[\frac{1}{2} \left(\underbrace{\frac{\vec{p}_{i} \cdot \vec{p}_{j}}{r_{ij}} + \frac{\vec{r}_{ij} \cdot (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{p}_{j}) \cdot \vec{p}_{i}}{r_{ij}^{3}}}_{(\hat{L}\hat{L})_{ij}^{SO}} \right) \right] \\ & \underbrace{-\frac{(\vec{s}_{i} + 2\vec{s}_{j})}{r_{ij}^{3}} \cdot (\vec{r}_{ij} \wedge \vec{p}_{i}) + \frac{\vec{s}_{i} \cdot \vec{s}_{j}}{r_{ij}^{3}} - 3\frac{(\vec{s}_{i} \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{s}_{j} \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^{5}}}_{(\hat{S}\hat{L})_{ij}^{SO}} - \underbrace{\frac{8\pi}{(\hat{S}\hat{S})_{ij}^{FC}}}_{(\hat{S}\hat{S})_{ij}^{D}} - \underbrace{\frac{8\pi}{(\hat{S}\hat{S})_{ij}^{FC}}}_{(\hat{S}\hat{S})_{ij}^{FC}}} \right] \end{split}$$
(6.13)

Tous les symboles ont leur signification habituelle (se reporter aux chapitres précédents et à l'introduction de ce chapitre).

- $\hat{H}_{\acute{e}lec}^{cin\acute{e}tique}$ l'hamiltonien d'énergie cinétique des électrons inclut le terme de masse-vitesse, correction relativiste à l'énergie cinétique non relativiste (cf. § 3.1.4.1, page 29).
- $\hat{H}_{\acute{e}lec}^{mm\,free} \quad \mbox{l'hamiltonien d'énergie potentielle indépendant des moments magnétiques comprend les termes d'interaction électrostatique ainsi que leurs corrections relativistes (termes de Darwin).$
- $\hat{H}_{\acute{elec}}^{mm}$ l'hamiltonien d'énergie potentielle dépendant des moments magnétiques prend en compte l'interaction entre les moments magnétiques électroniques. Le premier terme $(\hat{S}\hat{L})_i^{SO}$ représente l'interaction entre le spin d'un électron et son propre mouvement orbitalaire autour du noyau auquel il est rattaché, le deuxième $(\hat{L}\hat{L})_{ij}^{OO}$ est le terme d'interaction orbite-orbite, le troisième $(\hat{S}\hat{L})_{ij}^{SO}$ comprend l'interaction du spin d'un électron avec son propre moment cinétique orbitalaire autour des autres électrons (*Spin-Same-Orbit interaction*) et l'interaction du spin d'un électron avec le moment cinétique orbitalaire d'un autre électron (*Spin-Other-Orbit interaction*). Le quatrième représente le couplage spin-spin composé de l'interaction dipole-dipole $(\hat{S}\hat{S})_{ij}^{DD}$ et de l'interaction de contact de Fermi $(\hat{S}\hat{S})_{ij}^{FC}$.

6.3.2 $\hat{H}_{nucléaire}$

$$\hat{H}_{nuc}^{cinétique} = \sum_{\alpha}^{\nu} \underbrace{\frac{\vec{p}_{\alpha}^{2}}{2m_{\alpha}}}_{\hat{T}_{\alpha}}$$

$$\hat{H}_{nuc}^{mm \ free} = \sum_{\alpha < \beta} \underbrace{\sum_{\alpha < \beta}^{\nu} \underbrace{\frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0} R_{\alpha\beta}}}_{\hat{V}_{\alpha\beta}}$$

$$\hat{H}_{nuc}^{mm} = \sum_{\alpha} \underbrace{\sum_{\alpha < \beta}^{\nu} \underbrace{\frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}} \frac{g_{I_{\alpha}} g_{I_{\beta}}}{4m_{p}^{2}c^{2}}}_{(\hat{I}_{\alpha} \cdot \vec{I}_{\beta}} - 3 \underbrace{\frac{(\vec{I}_{\alpha} \cdot \vec{r}_{\alpha\beta})(\vec{I}_{\beta} \cdot \vec{r}_{\alpha\beta})}{(\hat{I}_{\alpha\beta})}}_{(\hat{I}_{\alpha\beta})} \right]$$

$$(6.14)$$

 m_p la masse du proton.

- $\hat{H}_{nuc}^{cinétique}$ l'hamiltonien d'énergie cinétique des noyaux. Par la suite, on se placera dans le cas de l'approximation de Born-Oppenheimer : $\hat{T}_{\alpha} = 0$.
- $\hat{H}_{nuc}^{mm\,free}$ l'hamiltonien d'énergie potentielle indépendant des moments magnétiques comprend l'interaction électrostatique entre les noyaux.

 \hat{H}_{nuc}^{mm} l'hamiltonien d'énergie potentielle dépendant des moments magnétiques prend en compte l'interaction entre les moments magnétiques nucléaires. Cette interaction est représentée par le terme de couplage entre les moments cinétiques de spin nucléaires $(\hat{I}\hat{I})_{\alpha\beta}^{DD}$.

6.3.3 $\hat{H}_{nuc-\acute{e}lec}$ et $\hat{H}_{externe}$

Pour tenir compte des termes de couplage noyau-électron-champ magnétique, il faut remplacer $\vec{p_i}$, dans le terme d'énergie cinétique non relativiste des électrons $\hat{T_i}$ de l'hamiltonien de Dirac-Coulomb-Breit (eq (6.12)), par $\vec{p_i} - e\vec{A}$ où \vec{A} est le potentiel vecteur total auquel est soumis l'électron *i*. Ce potentiel est la somme :

- du potentiel vecteur dû aux noyaux : $\sum_{\alpha}^{\nu} \vec{A}_{i}^{\alpha}$, avec \vec{A}_{i}^{α} le potentiel vecteur produit à l'emplacement \vec{r}_{i} de l'électron i par le moment nucléaire \vec{I}_{α}

$$\vec{A}_{i}^{\alpha} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_{0}c^{2}}\gamma_{I_{\alpha}}\left(\frac{\vec{I}_{\alpha}\wedge\vec{r}_{\alpha i}}{r_{\alpha i}^{3}}\right), \text{ avec } \gamma_{I_{\alpha}} = \frac{g_{I_{\alpha}}\mu_{N}}{\hbar}.$$

- du potentiel vecteur du champ magnétique extérieur \vec{B}_0 à l'emplacement de l'électron $i: \vec{A}_i^0$

$$\vec{A}_i^0 = \frac{1}{2} (\vec{B}_0 \wedge \vec{r}_i).$$

Cette substitution fait apparaître les termes suivants :

$$\hat{H}_{nuc-\acute{e}lec}^{potentielle} = \sum_{i}^{N} \sum_{\alpha}^{\nu} \frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}} \frac{g_{I_{\alpha}}}{2m_{p}m_{e}c^{2}} \left[-\frac{\vec{I}_{\alpha} \cdot \vec{I}_{\alpha i}}{\underbrace{(\hat{I}\hat{L})_{\alpha i}^{P_{SO}}}}_{(\hat{I}\hat{L})_{\alpha i}^{P_{SO}}} \right] + \frac{e^{2}}{2m_{e}} \sum_{\alpha}^{N} \sum_{\alpha}^{\nu} \sum_{\beta}^{\nu} \underbrace{\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_{0}c^{2}}\right)^{2} \gamma_{I_{\alpha}}\gamma_{I_{\beta}}}_{(\hat{I}\hat{I})_{\alpha \beta}^{ind}} \cdot \frac{(\vec{I}_{\beta} \wedge \vec{r}_{\beta i})}{r_{\beta i}^{3}}}_{(\hat{I}\hat{I})_{\alpha \beta}^{ind}}$$

$$(6.15)$$

$$\hat{H}_{\acute{e}lec-ext}^{potentielle} = -\underbrace{\sum_{i}^{N} \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{B}_0 \cdot \vec{l}_i}_{Z_L} + \frac{e^2}{2m_e} \sum_{i}^{N} \left(\underbrace{\frac{1}{2}(\vec{B}_0 \wedge \vec{r}_i)}_{D_i}\right)^2 \tag{6.16}$$

$$\hat{H}_{\acute{e}lec-nuc-ext}^{potentielle} = \frac{e^2}{m_e} \sum_{i}^{N} \sum_{\alpha}^{\nu} \underbrace{\frac{1}{4\pi\varepsilon_0 c^2} \gamma_{I_{\alpha}} \frac{(\vec{B}_0 \wedge \vec{r}_i)}{2} \cdot \frac{(\vec{I}_{\alpha} \wedge \vec{r}_{\alpha i})}{r_{\alpha i}^3}}_{D_{\alpha i}}$$
(6.17)

auxquels il faut rajouter les termes de couplage entre les moments cinétiques de spin nucléaires et électroniques, l'interaction entre les moments cinétiques de spin électroniques et le champ extérieur et l'interaction entre les moments magnétiques nucléaires et le champ magnétique extérieur :

$$\hat{H}_{nuc-\acute{e}lec}^{potentielle} = \sum_{\alpha}^{\nu} \sum_{i}^{N} \frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}} \frac{g_{I_{\alpha}}g_{s}^{e}}{4m_{p}m_{e}c^{2}} \left[\underbrace{\frac{\vec{I}_{\alpha} \cdot \vec{s}_{i}}{r_{i\alpha}^{3}} - 3\frac{(\vec{I}_{\alpha} \cdot \vec{r}_{\alpha i})(\vec{s}_{i} \cdot \vec{r}_{\alpha i})}{r_{i\alpha}^{5}} - \underbrace{\frac{8\pi}{3}\vec{I}_{\alpha} \cdot \vec{s}_{i}\delta(\vec{r}_{\alpha i})}{(\hat{I}\hat{S})_{\alpha i}^{FC}} \right]$$
(6.18)

$$\hat{H}_{\acute{e}lec-ext}^{potentielle} = \underbrace{-\sum_{i}^{N} \frac{\mathbf{g}_{s}^{e} \mu_{B}}{\hbar} \vec{B_{0}} \cdot \vec{s_{i}}}_{Z_{S}} \tag{6.19}$$

$$\hat{H}_{nuc-ext}^{potentielle} = \underbrace{-\sum_{\alpha}^{\nu} \frac{\mathbf{g}_{I_{\alpha}} \mu_{N}}{\hbar} \vec{B}_{0} \cdot \vec{I}_{\alpha}}_{Z_{I}} \tag{6.20}$$

Bilan des interactions

- Interaction électrons-champ magnétique
- $Z_S \text{ et } Z_L$ sont les énergies Zeeman représentant les couplages des moments magnétiques de spins et orbitalaires avec le champ appliqué (cf. eq (6.16) et (6.20)).
- D_i est l'énergie diamagnétique des électrons. Ce terme traduit l'apparition d'un moment magnétique induit par le champ extérieur dans le système moléculaire (eq (6.16)).
 - Interaction noyau-champ magnétique
- Z_I est le couplage Zeeman des moments magnétiques nucléaires avec le champ appliqué (eq (6.20)).
 - Interaction magnétique électrons-noyaux
- $(\hat{I}\hat{L})^{PSO}_{\alpha i}$ représente l'interaction Spin-Orbite Paramagnétique entre un moment magnétique nucléaire et le champ magnétique créé par le mouvement orbitalaire d'un électron (eq (6.15)).
- $(\hat{I}\hat{S})^{DD}_{\alpha i}$ représente l'interaction dipole-dipole entre les moments magnétiques de spin nucléaire et électronique (eq (6.18)).
- $(\hat{I}\hat{S})^{FC}_{\alpha i}$ appelé terme de contact de *Fermi* est dû à la singularité à r = 0 du champ créé par le moment magnétique du noyau (eq (6.18)).
- $(\hat{I}\hat{I})^{ind}_{\alpha\beta}$ représente le couplage indirect entre deux moments magnétiques nucléaires par l'intermédiaire d'un électron (eq (6.15)).

La somme des termes $(\hat{I}\hat{L})^{PSO}_{\alpha i}$, $(\hat{I}\hat{S})^{DD}_{\alpha i}$ et $(\hat{I}\hat{S})^{FC}_{\alpha i}$ constitue l'interaction hyperfine.

- Interaction noyau-électron-champ magnétique
- $D_{\alpha i}$ représente le couplage des moments magnétiques nucléaires avec le champ magnétique produit par le courant électronique résultant de la précession de *Larmor* des électrons dans le champ appliqué. $D_{\alpha i}$ représente une interaction indirecte entre le champ extérieur et les moments magnétiques nucléaires par le biais des électrons (eq (6.17)).

6.3.4 L'interaction hyperfine

Comprendre les phénomènes physico-chimiques responsables de l'augmentation du taux de relaxation nucléaire en présence d'un composé paramagnétique M implique d'identifier les interactions faisant intervenir le spin nucléaire et n'existant pas en l'absence de M. Ces interactions sont les seules à contribuer à la relaxivité. Dans l'hypothèse où le composé paramagnétique ne dispose pas d'un moment magnétique nucléaire, l'ensemble de ces interactions inclut les termes $(\hat{I}\hat{L})^{PSO}_{\alpha i}, (\hat{I}\hat{S})^{DD}_{\alpha i}, (\hat{I}\hat{I})^{ind}_{\alpha\beta}$ et $D_{\alpha i}$.

Comme à l'accoutumée, on a recours à un traitement perturbatif pour comprendre le rôle de ces interactions. L'hamiltonien total est partagé en deux : un hamiltonien d'ordre zéro et une perturbation. Afin d'obtenir un hamiltonien de perturbation ne dépendant que des moments magnétiques nucléaires et électroniques, il est d'usage en RMN, de regrouper les termes linéaires en $\vec{B_0}$ et I dans l'hamiltonien Zeeman nucléaire : $Z'_I = Z_I + D_{\alpha i}$. Z'_I représente l'interaction des spins nucléaires avec le champ magnétique. La constante d'écran a pour but de rendre compte des interactions indirectes représentées par $D_{\alpha i}$.

En relaxation RMN, l'interaction indirecte $(\hat{I}\hat{I})^{ind}_{\alpha\beta}$ (nommée couplage J) entre deux moments magnétiques nucléaires est quant à elle négligée. L'hamiltonien de perturbation est donc égal à l'interaction hyperfine.

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{H}_{\acute{e}lec} + \hat{H}_{nuc} + Z_S + Z_L + D_i + Z'_I}_{\hat{H}^0} + \underbrace{(\hat{I}\hat{L})_{PSO} + (\hat{I}\hat{S})_{DD} + (\hat{I}\hat{S})_{FO}}_{\hat{V}}$$

6.3.5 Concept d'hamiltonien de spin

Comme Abragam l'a mentionné [69], il est toujours possible de réduire l'hamiltonien d'interaction hyperfine à un hamiltonien ne dépendant que des moments cinétiques de spin. S'il existe un moment cinétique électronique orbitalaire, son effet peut être paramétré de façon à en tenir compte dans l'hamiltonien de spin; le moment cinétique de spin électronique, \vec{S} , devient alors un moment cinétique effectif. Dans ce formalisme, l'interaction hyperfine est uniquement constituée des interactions dipolaire $(\hat{I}\hat{S})_{\alpha i}^{DD}$, et scalaire $(\hat{I}\hat{S})_{\alpha i}^{FC}$ (due au terme de contact de *Fermi*, appelé aussi interaction de contact ou d'échange de spin - *spin exchange*) entre un moment magnétique nucléaire et un moment magnétique de spin électronique. Pour deux spins en interactions, elle s'écrit :

$$\hat{V} = \underbrace{\frac{1}{4\pi\varepsilon_0 c^2 r_{Is}^3}}_{C_{HF}} \gamma_I \gamma_s \left(\underbrace{\vec{I} \cdot \vec{s} - 3\frac{(\vec{I} \cdot \vec{r}_{Is})(\vec{s} \cdot \vec{r}_{Is})}{r_{Is}^2}}_{dipolaire} - \underbrace{\frac{8\pi r_{Is}^3}{3}\vec{I} \cdot \vec{s}\delta(\vec{r}_{Is})}_{scalaire} \right) = \vec{I} \mathbf{A} \vec{s}$$
(6.21)

A est le tenseur de l'interaction hyperfine.

6.4 Mécanismes de relaxation

La relaxation des spins des noyaux magnétiques (noyaux entrés en résonance) est due aux fluctuations du champ magnétique qu'ils ressentent. La présence dans le voisinage de ces noyaux d'un composé disposant d'un moment magnétique électronique va entraîner de nouvelles variations du champ magnétique et faciliter la relaxation des moments magnétiques nucléaires. L'augmentation du taux de relaxation des protons en présence d'une substance paramagnétique est donc liée aux interactions entre les moments magnétiques nucléaires et électroniques.

Les taux de relaxation des molécules d'eau liées au composé paramagnétique, $1/T_{iM}$, cf. équation (6.11) sont divisés en deux contributions, chacune rattachée à un type d'interaction donné avec le composé paramagnétique :

$$\frac{1}{T_{iM}} = \frac{1}{T_{id}} + \frac{1}{T_{iSc}}$$
(6.22)

- $\frac{1}{T_{id}}$ taux de relaxation liée à l'interaction dipolaire entre le moment magnétique nucléaire et le moment magnétique électronique du composé paramagnétique.
- $\frac{1}{T_{iSc}}$ taux de relaxation liée à l'interaction scalaire entre le moment magnétique nucléaire et le moment magnétique électronique du composé paramagnétique.
- Remarque : Un noyau de spin > 1/2 présente un moment électrique quadripolaire [78] qui interagit avec les gradients de champ électrique présents dans le noyau. Il est alors nécessaire de rajouter un terme, $1/T_{iq}$, rendant compte de cette interaction dite quadripolaire, aux deux termes de l'équation (6.22). Dans le cadre de la thèse nous ne considérons que des expériences RMN sur ¹H.

Les interactions entre la densité électronique du composé paramagnétique et le moment magnétique de spin nucléaire de l'Hydrogène sont modulées par des processus dynamiques se produisant à l'échelle moléculaire. Ceux-ci entraînent des fluctuations du champ magnétique ressenti par chaque moment magnétique nucléaire. Ces fluctuations, en induisant des transitions entre les niveaux d'énergie Zeeman nucléaires, sont responsables de la relaxation. Comme cela a déjà été mentionné (cf. § 6.2.6.2, page 56), chaque processus est caractérisé par un temps de corrélation. Ces processus se divisent en trois catégories :

• La première comprend la réorientation par **rotation** du composé paramagnétique caractérisée par un temps de corrélation rotationnel τ_R .

- Le second type de mouvement est relatif aux échanges chimiques, migration de molécules ou d'atomes. Il est caractérisé par τ_M le temps de résidence d'une molécule d'eau dans la première sphère de coordination du composé paramagnétique. Dans la littérature τ_M est parfois noté τ_m .
- La dernière catégorie de processus regroupe les phénomènes affectant les électrons. En effet, même si la fréquence du champ magnétique oscillant est ajustée sur la fréquence de *Larmor* d'un moment magnétique nucléaire donné, des changements de population des niveaux de *Zeeman* électroniques se produisent suite aux fluctuations du champ magnétique qu'ils ressentent eux aussi. La relaxation des moments magnétiques électroniques, caractérisée par un temps de **relaxation électronique** noté T_e ou τ_S , va libérer de l'énergie dont les moments magnétiques nucléaires vont pouvoir disposer pour se relaxer à leur tour.

Selon le mécanisme considéré (relaxation scalaire, dipolaire), un ou plusieurs des processus dynamiques mentionnés ci-dessus seront responsables des fluctuations du champ magnétique ressenti par le moment magnétique nucléaire de 1 H.

6.4.1 Interaction Scalaire

L'interaction scalaire (eq (6.21)) ou terme de Contact de *Fermi* entre un moment magnétique nucléaire et un moment magnétique de spin électronique est non nulle si la densité électronique du composé portant le moment magnétique électronique est non nulle sur le noyau. En première approximation, on peut considérer que les atomes d'Hydrogène des molécules d'eau ne sont pas concernés par cette interaction [75, 79].

6.4.2 Interaction Dipolaire

La théorie développée par Solomon, Morgan et Bloembergen est basée sur l'évolution des populations des niveaux de Zeeman (dont un aperçu a été donné au § 6.2.3).

6.4.2.1 Interaction Dipolaire entre deux spins - Théorie de Solomon & Morgan

Solomon [80] a établi en 1955 la relation donnant les temps de relaxation longitudinale et transversale d'un spin \vec{I} , de nombre quantique de spin 1/2, lorsque \vec{I} est uniquement en interaction dipolaire avec un spin \vec{s} de nature différente de \vec{I} mais aussi de nombre quantique de spin 1/2:

$$\frac{1}{T_1} = \left[\frac{1}{10}C_{HF}^2\hbar^2\gamma_I^2\gamma_s^2\right] \left[\frac{\tau_c}{1+(\omega_I-\omega_s)^2\tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1+\omega_I^2\tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1+(\omega_I+\omega_s)^2\tau_c^2}\right]$$
(6.23)

$$\frac{1}{T_2} = \left[\frac{1}{20}C_{HF}^2\hbar^2\gamma_I^2\gamma_s^2\right] \left[4\tau_c + \frac{\tau_c}{1 + (\omega_I - \omega_s)^2\tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1 + \omega_I^2\tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1 + \omega_s^2\tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1 + (\omega_I + \omega_s)^2\tau_c^2}\right] \quad (6.24)$$

Ces équations ont été établies en partant de l'hypothèse que $|\omega_I - \omega_s| \gg 1/T_{1/2}$.

De façon analogue, Solomon a établi les équations donnant les taux de relaxation pour deux spins \vec{s} de nombre quantique de spin 1/2 et de même nature :

$$\left(\frac{1}{T_1}\right) = \frac{6}{20} C_{HF}^2 \hbar^2 \gamma_s^4 \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_s^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_s^2 \tau_c^2}\right)$$
(6.25)

$$\left(\frac{1}{T_2}\right) = \frac{3}{20} C_{HF}^2 \hbar^2 \gamma_s^4 \left(3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1 + \omega_s^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_s^2 \tau_c^2}\right)$$
(6.26)

6.4.2.2 Théorie de Solomon, Bloembergen et Morgan (SBM)

Dans le paragraphe précédent nous avons mentionné la relation donnant le taux de relaxation dans le cas d'une interaction dipole-dipole entre deux spins différents. Dans le cas d'un échantillon macroscopique où plus de deux spins sont en interaction dipolaire, les équations (6.23) et (6.24) deviennent [77] :

$$\frac{1}{T_{1M}} = \frac{1}{T_1} = \left[\frac{2}{5}C_{HF}^2\hbar^2\gamma_I^2\gamma_S^2\frac{S\left(S+1\right)}{3}\right] \left[\underbrace{\frac{\tau_c}{1+(\omega_S-\omega_I)^2\tau_c^2}}_{C} + \underbrace{\frac{3\tau_c}{1+\omega_I^2\tau_c^2}}_{D} + \underbrace{\frac{6\tau_c}{1+(\omega_S+\omega_I)^2\tau_c^2}}_{F}\right]$$
(6.27)

$$\frac{1}{T_2} = \left[\frac{1}{5}C_{HF}^2\hbar^2\gamma_I^2\gamma_S^2\frac{S\left(S+1\right)}{3}\right] \left[\underbrace{4\tau_c}_B + \underbrace{\frac{\tau_c}{1+(\omega_I - \omega_S)^2\tau_c^2}}_C + \underbrace{\frac{3\tau_c}{1+\omega_I^2\tau_c^2}}_D + \underbrace{\frac{6\tau_c}{1+\omega_S^2\tau_c^2}}_E + \underbrace{\frac{6\tau_c}{1+(\omega_I + \omega_S)^2\tau_c^2}}_F\right]$$
(6.28)

Le terme S(S+1) dans l'équation ci-dessus est dû au fait que le champ magnétique que ressentent les moments cinétiques de spin \vec{I} est proportionnel au moment magnétique du composé portant le spin \vec{S} . Historiquement les équations exprimant les temps de relaxation en RMN ont été écrites dans l'hypothèse où les moments cinétiques de spin étaient de bons nombres quantiques. Lorsque cette hypothèse n'est pas vérifiée, (notamment dans le cas d'un fort couplage SO) le terme $\gamma_S^2 S(S+1)$ doit être remplacé par $\gamma_J^2 J(J+1)$ [72].

Ces équations donnent les taux de relaxation des moments \vec{I} lorsque les interactions entre les spins \vec{I} sont négligeables et seule l'interaction dipolaire entre les spins \vec{I} et \vec{S} influence le temps de relaxation de \vec{I} .

Dans les équations (6.27) et (6.28) ne figure qu'un seul temps de corrélation. Il est nécessaire d'introduire de nouveaux temps de corrélation pour prendre en compte les différents processus influençant l'interaction dipolaire c'est à dire la rotation (τ_R), l'échange chimique (τ_M) et la relaxation électronique (τ_S). Ces trois processus participent à la décroissance de la fonction de corrélation. Si on suppose ces trois processus non-corrélés, la fonction d'autocorrélation globale est le produit des fonctions d'autocorrélation associée à chacun des ces processus [72] :

$$C(\tau) \propto \exp\left(-\tau/\tau_S\right) \exp\left(-\tau/\tau_R\right) \exp\left(-\tau/\tau_M\right) = \exp\left[-\tau\left(\tau_S^{-1} + \tau_R^{-1} + \tau_M^{-1}\right)\right]$$

Le temps de corrélation global est donc :

$$\left(\frac{1}{\tau_c}\right)^{dip} = \frac{1}{\tau_S} + \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_M}$$
(6.29)

Le processus associé au temps de corrélation le plus petit sera le facteur déterminant pour le temps de corrélation dipolaire et donc la relaxivité. Augmenter la relaxivité implique de 'jouer' sur le processus associé au temps de corrélation le plus faible : par exemple, si celui-ci est τ_S , remplacer le composé paramagnétique M par un composé paramagnétique M' ayant un temps de relaxation électronique plus élevé permettra de diminuer le temps de relaxation nucléaire et donc d'augmenter la relaxivité. On peut aussi imaginer jouer sur τ_R le temps de corrélation rotationnel du composé paramagnétique en y ajoutant des ligands pour ralentir la rotation du composé. C'est ce qui est fait pour les agents de contraste en Imagerie par Résonance Magnétique nucléaire (IRM). Le temps d'échange des molécules d'eau n'est un facteur limitant que s'il est plus faible que le temps de relaxation électronique et le temps de rotation. Cette dernière situation ne se rencontre que lorsque la rotation du composé paramagnétique est bloquée par des ligands.

Remarques :

• Les temps de relaxation longitudinale et transversale sont communément appelés temps de relaxation spin-réseau pour le premier et spin-spin pour le second. Cette appellation sous entend que les mécanismes responsables de la relaxation de l'aimantation longitudinale et transversale font respectivement appel à des échanges d'énergie avec le réseau (*i.e.* l'environnement) et à des échanges d'énergie entre spins. Certes, les deux processus sont disjoints/ indépendants mais la relaxation transversale résulte aussi de l'interaction du spin nucléaire avec l'environnement et non pas d'interaction entre spins nucléaires. Ce sont, en effet, les mêmes mécanismes de relaxation qui interviennent, comme le montre la relation (6.29) qui exprime le temps de corrélation de l'aimantation longitudinale et transversale en fonction des temps de corrélation rotationnel, d'échange et électronique.

• Connick *et al.* [81] ont écrit qu'il faut utiliser deux temps de corrélation différents τ_{c1} et τ_{c2} dans les différents termes de l'équation (6.28), soit respectivement τ_{c1} dans les termes *B*, *D* et τ_{c2} dans *C*, *E*, *F*. Les indices 1 et 2 de τ_{c1} et τ_{c2} se réfèrent au temps de corrélation électronique de l'équation (6.29); dans le premier figure le temps de corrélation électronique longitudinale et dans le second le temps de corrélation électronique transversale. Se référent à l'article de Connick *et al.*, Reuben *et al.* [82] expliquent qu'il en est de même pour le temps de relaxation nucléaire longitudinale, ainsi :

$$\frac{1}{T_{1M}} = \frac{1}{T_1} = \left[\frac{2}{15}C_{HF}^2\hbar^2\gamma_I^2\gamma_S^2S\left(S+1\right)\right] \left[\frac{\tau_{c2}}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau_{c2}^2} + \frac{3\tau_{c1}}{1+\omega_I^2\tau_{c1}^2} + \frac{6\tau_{c2}}{1+(\omega_I+\omega_S)^2\tau_{c2}^2}\right] \quad (6.30)$$

Lorsque I est un spin nucléaire et S un spin électronique, $\omega_I \ll \omega_S$ l'équation ci-dessus peut se simplifier : (la constante C_{HF}^2 de l'interaction hyperfine est réécrite explicitement) [77] :

$$\frac{1}{T_1} = \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\mu_0}{4\pi r_{IS}^3}\right)^2 \hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 S\left(S+1\right)\right] \left[\frac{3\tau_{c1}}{1+\omega_I^2 \tau_{c1}^2} + \frac{7\tau_{c2}}{1+\omega_S^2 \tau_{c2}^2}\right]$$
(6.31)

Dans la limite de rétrécissement extrême (extreme narrowing region), $\omega_{I/S}^2 \tau_{c1/2}^2 \ll 1$, les taux de relaxation nucléaire longitudinale et transversale sont égaux :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\mu_0}{4\pi r_{IS}^3}\right)^2 \hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 S\left(S+1\right)\right] [20\tau_c]$$

Les taux de relaxation sont alors indépendants du champ magnétique appliqué.

6.4.3 Paramètres influençant la relaxivité

6.4.3.1 Relaxation électronique

Les équations (6.25) et (6.26) donnent les taux de relaxation d'un spin \vec{S} en interaction dipolaire avec un spin \vec{S} identique. McLachlan [83] a déterminé l'expression des temps de relaxation électronique moyens, lorsque plusieurs spins identiques sont en interaction dipolaire. L'hamiltonien utilisé est composé d'un terme statique, \hat{H}_0 , et d'un terme fluctuant dans le temps, $\hat{H}(t)$:

$$\hat{H} = \underbrace{\omega_0 S_z}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\mathbf{D}}_{\hat{H}(t)}$$
(6.32)

D est le tenseur de l'interaction spin-spin.

La relaxation des spins se fait par l'intermédiaire de l'interaction spin-spin, modulée par les collisions avec les molécules de solvant. Les temps de relaxation électroniques sont :

$$\left(\frac{1}{T_{1e}}\right) = \underbrace{\frac{1}{25}\Delta^2 \left[4S\left(S+1\right)-3\right]}_{D} \left(\frac{\tau_v}{1+\omega_s^2 \tau_v^2} + \frac{4\tau_v}{1+4\omega_s^2 \tau_v^2}\right)$$
(6.33)
$$\frac{1}{T_{2e}}\right) = \frac{1}{100}\Delta^2 \left[4S\left(S+1\right)-3\right] \left(6\tau_v + \frac{10\tau_v}{1+\omega_s^2 \tau_v^2} + \frac{4\tau_v}{1+4\omega_s^2 \tau_v^2}\right)$$

 Δ^2 est la trace du carré du tenseur de couplage spin-spin.

 τ_v temps de corrélation caractérisant les fluctuations liées aux collisions avec les molécules de solvant de l'interaction spin-spin .

La théorie développée par McLachlan n'est valide que si $T_{2e} \gg \tau_v$ et les équations donnant les taux de relaxation ne sont valables qu'au temps $\tau = 0$. Dans la limite d' "agitation désordonnée rapide" (*rapid tumbling*), appelée aussi condition de *Redfield*, quand $\omega_s \tau_v \ll 1$, il est possible d'obtenir une équation valable que que soit le temps τ :

$$\left(\frac{1}{T_{1e}}\right) = \left(\frac{1}{T_{2e}}\right) = \frac{1}{10}\Delta^2 \left[4S\left(S+1\right) - 3\right](2\tau_v) = 5D \tag{6.34}$$

Le temps de corrélation, τ_v , est supposé suivre une loi d'Arrhenius [75] :

$$\frac{1}{\tau_v} = \frac{1}{\tau_v^0} \exp\left[-\frac{E_v}{RT}\right] \tag{6.35}$$

R est la constante des gaz parfaits ($R \approx 8.314 \text{ J.mol}^{-1}$.K⁻¹).

 E_v est l'énergie d'activation du mouvement caractérisé par le temps de corrélation τ_v .

 τ_v^0 tient compte de la fréquence des collisions et des effets stériques.

L'équation (6.35) est souvent écrite en fonction de τ_v^{298} , la valeur que prend τ_v à 298.15 K :

$$\tau_v = \tau_v^{298} \exp\left[\frac{E_v}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right]$$

Les temps de relaxation électronique sont évalués grâce aux expériences de EPR (ELECTRONIC PA-RAMAGNETIC RESONANCE appelée aussi ELECTRONIC SPIN RESONANCE) qui est l'équivalent de la RMN pour le spin électronique : la fréquence du champ magnétique oscillant est ici ajustée sur la fréquence de *Larmor* du moment magnétique électronique de la substance paramagnétique à la place du moment magnétique nucléaire d'un atome d'une molécule du solvant.

Les autres paramètres influençant le taux de relaxation nucléaire de l'équation (6.30) sont le temps de corrélation rotationnel et le temps de vie d'une molécule de solvant dans la première sphère de coordination du composé paramagnétique.

6.4.3.2 Échange de molécules d'eau

Les taux d'échange des molécules d'eau sont généralement estimés par le biais d'une expérience de RMN sur l'Oxygène 17 [84]. Le taux de relaxation transversale nucléaire dépend du temps d'échange des molécules d'eau et du temps de relaxation électronique, ce qui implique de connaître le temps de relaxation électronique pour pouvoir déterminer τ_M .

La théorie du complexe activé d'Eyring relie la constante de temps d'une réaction à la température :

$$k_{ex} = \frac{k_B T}{h} \exp\left[-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right] = \frac{k_B T}{h} \exp\left[\frac{\Delta S^{\neq}}{R} - \frac{\Delta H^{\neq}}{RT}\right]$$

$$\frac{1}{\tau_M} = k_{ex} = \frac{k_{ex}^{298}T}{298.15} \exp\left[\frac{\Delta H^{\neq}}{R} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{T}\right)\right]$$
(6.36)

 ΔG^{\neq} enthalpie libre d'activation.

 ΔS^{\neq} entropie d'activation.

 ΔH^{\neq} enthalpie d'activation pour le processus d'échange.

 k_{ex}^{298} constante de temps ou taux d'échange à 298.15 K.

6.4.3.3 Rotation

Le temps de corrélation rotationnel, τ_R , est indépendant du champ magnétique appliqué [72], il dépend de la taille du composé, de la viscosité de la solution et de la température. Une estimation du temps de corrélation rotationnel est donnée par la relation [85] :

$$\tau_R = \frac{4\pi\eta a^3}{3k_B T} \tag{6.37}$$

 η est la viscosité du milieu.

a est le rayon de la molécule (modélisée par une sphère).

La présence au numérateur du facteur a^3 illustre l'augmentation attendue du temps de corrélation avec la taille de la molécule. La dépendance de τ_R à la température se fait par l'intermédiaire du facteur 1/Tet de la viscosité. Les deux contribuent à la diminution du temps de corrélation rotationnel lorsque la température augmente. La dépendance de la viscosité à la température est communément décrite par une loi de type Arrhenius :

$$\tau_R = \tau_R^{298} \exp\left[\frac{E_R}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right]$$
(6.38)

 E_R énergie d'activation.

 τ_R temps de corrélation rotationnel du vecteur M^{-1} H.

Étant donné l'interdépendance des différents paramètres influençant la relaxivité, une seule expérience de RMN ne permet pas de les évaluer. Il est souhaitable voire nécessaire de disposer de plusieurs types de résultats expérimentaux. Pour chaque expérience de RMN ou RPE, il existe des modèles ou théories exprimant les temps de relaxation en fonction des paramètres mentionnés ci-dessus. Un traitement simultané des courbes expérimentales avec un ajustement à ces relations permet d'évaluer les paramètres intervenant dans les modèles [73, 75, 84, 86].

Toutes les équations présentées ici dérivent de la théorie de Solomon, Bloembergen et Morgan, elles sont pour cette raison communément appelées équations modifiées de Solomon-Bloembergen. Celles-ci reposent sur plusieurs hypothèses dont voici un résumé :

- La relaxation électronique est non corrélée aux réorientations moléculaires (decomposition approximation)
- Le système électronique est dominé par l'interaction Zeeman.

Ce sont les plus importantes, les autres sont :

- Le spin électronique est supposé être un dipole centré sur le composé paramagnétique.
- Le tenseur électronique g est supposé isotrope.
- La réorientation du vecteur joignant les spins électronique et nucléaire peut être décrite par un seul temps de corrélation, τ_R . Cela revient à négliger les mouvements intramoléculaires.
- L'échange des molécules d'eau est non corrélé aux autres mouvements du milieu.

6.4.4 Amélioration de la théorie SBM

Les hypothèses mentionnées ci-dessus ne sont pas systématiquement vérifiées dans toutes les expériences. Pour cette raison d'autres approches ont été développées, en particulier la théorie de relaxation de *Redfield* qui présente l'avantage d'être applicable à tout système. Cette théorie utilise l'opérateur densité et non pas une analyse de population comme la théorie *SBM*. L'approche de la relaxation par *Redfield* est basée sur un formalisme plus complexe que celui dont sont issues les équations mentionnées ici. Par ailleurs, des améliorations ont été apportées à la théorie *SBM* permettant de garder un formalisme simple tout en améliorant la description des phénomènes physiques mis en jeu.

6.4.4.1 Relaxation électronique

Une amélioration notable de cette théorie concerne la description du temps de relaxation électronique. Celui-ci peut être interprété en terme d'interaction à champ nul (*Zero Field Splitting*) composée de contribution transitoire (T) et statique (S) et d'un mécanisme de rotation de spin (SR) [75] :
$$\frac{1}{T_{ie}} = \left(\frac{1}{T_{ie}}\right)_T^{ZFS} + \left(\frac{1}{T_{ie}}\right)_S^{ZFS} + \left(\frac{1}{T_{ie}}\right)^{SR}$$

La prise en compte des contributions ZFS statique et de rotation de spin est un raffinement de la théorie SBM et implique de rester dans le cadre où cette théorie est valable. La théorie classique de SBM n'est applicable que si l'effet Zeeman est beaucoup plus important que la levée de dégénérescence due aux interactions électroniques à champ nul (cf. les différents termes de l'équation (6.13)). En effet, on peut considérer que l'hamiltonien Zeeman cf. eq (6.4) constitue l'hamiltonien non perturbé et que seules les interactions électrostatiques, dipole-dipole et spin-orbite, qui sont responsables de l'éclatement à champ nul, varient dans le temps et fournissent ainsi un mécanisme physique à la relaxation du moment magnétique électronique. Cette approximation est justifiée lorsque le champ magnétique statique est élevé, situation appelée : limite de champ fort (*high field limit* ou Zeeman limit [73]). Dans le cas d'expériences RMN sur ¹H cela correspond à une fréquence de Larmor de 270-300 MHz. Dans le cas contraire (low field limit ou ZFS limit), lorsque le champ magnétique est faible, cette approche n'est plus correcte et il est nécessaire d'utiliser la théorie de Redfield appelée aussi slow motion theory.

Éclatement à champ nul (ZFS) Jusqu'à présent seule la contribution transitoire au terme d'éclatement à champ nul a été mentionnée. Au temps de relaxation donné par la relation (6.33) il faut rajouter une contribution statique [72]. La partie statique correspond à une moyenne sur les oscillations rapides dues au mouvement du composé paramagnétique (collisions avec les molécules de solvant...). L'éclatement transitoire à champ nul correspond aux déviations instantanées par rapport à cette moyenne [87]. La contribution statique est nulle pour les systèmes à haute symétrie. La théorie classique de *SBM* se place dans ce cas là.

Interaction de spin-rotation (SR) Si l'on se place à la limite de champ fort où l'hamiltonien ZFS est considéré comme une perturbation de l'hamiltonien Zeeman, il peut s'avérer nécessaire de rajouter une contribution de rotation de spin au terme de ZFS due au couplage entre le moment magnétique électronique et le mouvement de rotation du composé paramagnétique (dans le cas d'une molécule) [75, 88, 89].

$$\left(\frac{1}{T_{1e}}\right)^{SR} = \frac{\delta g_s^2}{9\tau_R}$$

 $\delta g_s^2 = \sum\limits_i \delta g_{si}^2$ déviations par rapport à la valeur de g_s pour l'électron libre.

Le mécanisme de rotation de spin étant indépendant du champ magnétique appliqué, il est en général invoqué pour expliquer une baisse du taux de relaxation électronique plus faible que celle attendue lorsque le champ magnétique est augmenté.

Remarque : L'hamiltonien établi dans la section 6.3 bien que qualifié de "total" ne tient pas compte des mouvements de rotation et de vibration des atomes du système. Par conséquent les couplages entre moments cinétiques rotationnels et moments cinétique de spin n'y apparaissent pas.

6.4.4.2 Interaction dite de spin de Curie

Les contributions aux temps de relaxation nucléaire provenant de l'interaction dipolaire ont été calculées sans tenir compte de la petite différence de population des niveaux électroniques liés à l'effet Zeeman. Cette différence est responsable d'un moment magnétique électronique permanent $\langle \mu \rangle$ relié à $\langle S_z \rangle$. L'interaction des spins nucléaires des ¹H avec ce moment magnétique fournit un autre mécanisme de relaxation. Une telle interaction ne peut pas être modulée par le temps de relaxation électronique puisque $\langle S_z \rangle$ est déjà une moyenne sur les différents états de Zeeman de spin électronique. Le temps de corrélation τ_D pour cette interaction n'est déterminé que par le temps de corrélation rotationnel et le temps de corrélation d'échange. Ce mécanisme de relaxation est appelé relaxation de susceptibilité magnétique ou de spin de *Curie*. La contribution dipolaire apportée par ce mécanisme au taux de relaxation longitudinale est :

$$\frac{1}{T_1} = \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\mu_0}{4\pi r_{IS}^3}\right)^2 \hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \langle S_z \rangle^2\right] \left[\frac{\tau_D}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_D^2} + \frac{3\tau_D}{1 + \omega_I^2 \tau_D^2} + \frac{6\tau_D}{1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau_D^2}\right]$$

où :

$$\begin{split} \langle S_z \rangle &= \frac{\mathrm{g}^e \mu_B S(S+1) B_0}{3 k_B T} \\ &\frac{1}{\tau_D} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_M} \end{split}$$

La prise en compte de cette contribution implique de réécrire la contribution apportée par l'interaction dipolaire formulée au §6.4.2. Au terme S(S+1)/3 de l'équation (6.30) doit être soustrait $\langle S_z \rangle$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{1M}} &= \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\mu_0}{4\pi r_{IS}^3} \right)^2 \hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \right] & \left\{ \langle S_z \rangle^2 \left[\frac{\tau_D}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_D^2} + \frac{3\tau_D}{1 + \omega_I^2 \tau_D^2} + \frac{6\tau_D}{1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau_D^2} \right] \right. \\ & + \left. \left(\frac{S(S+1)}{3} - \langle S_z \rangle^2 \right) & \left[\frac{\tau_{c2}}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_{c2}^2} + \frac{3\tau_{c1}}{1 + \omega_I^2 \tau_{c1}^2} + \frac{6\tau_{c2}}{1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau_{c2}^2} \right] \right\} \end{aligned}$$

Bien que la valeur de $\langle S_z \rangle$ soit plus faible que la valeur de S(S+1)/3 qui apparaît dans les équations de Solomon, Bloembergen et Morgan, la relaxation de spin de Curie peut être importante lorsque l'interaction dipolaire décrite par les équations de SBM est régie par le temps de relaxation électronique, c'est à dire lorsque celui est beaucoup plus faible que le temps de rotation du composé paramagnétique et que le temps d'échange de molécules d'eau. Par ailleurs comme $\langle S_z \rangle^2$ dépend du champ magnétique extérieur, si celui-ci est élevé, la contribution de spin de Curie est non négligeable.

Ce chapitre, destiné à présenter les phénomènes physiques mis en jeu lors de la relaxation, ne se veut pas exhaustif mais introductif; pour cette raison seule la théorie classique de *Solomon*, *Bloembergen* et *Morgan* y a été exposée. Elle permet néanmoins d'appréhender la complexité de l'analyse des mécanismes controlant la relaxation nucléaire et la difficulté de l'interprétation de résultats expérimentaux si ceux-ci ne peuvent être étudiés coinjointement à d'autres résultats. Deuxième partie

Résultats

Chapitre 7

INTRODUCTION AUX RÉSULTATS THÉORIQUES

7.1 Présentation générale des projets

Le cadre de la thèse est l'interprétation d'expériences de relaxation RMN effectuées sur les ions U^{4+} , NpO_2^+ et PuO_2^{2+} isoélectroniques de configuration $(5f^2)$. Le but initial de l'étude de ces systèmes par des méthodes de chimie quantique est de connaître la nature et l'ordre de l'état fondamental et des états excités les plus bas de ces trois ions actinides en phase aqueuse. Ces points seront discutés dans le chapitre 8. Cependant la première étape de ce projet consiste à obtenir ces spectres en phase gazeuse afin de se comparer avec les résultats déjà publiés. Dans le cas d'U⁴⁺, le spectre des états de configuration électronique $(5f^16d^1)$ a aussi été calculé pour connaître le positionnement de ces états par rapport aux états $(5f^2)$, positionnement qui est déterminant pour les propriétés de luminescence. Le problème de l'interprétation des expériences RMN sera évoqué au chapitre 11.

En chimie quantique, la précision des calculs étant fortement influencée par la base utilisée, une étude préalable sur l'ion U^{5+} a été réalisée afin de déterminer la base optimale pour les calculs ultérieurs (cf. section 7.2).

En parallèle à ce projet deux autres études ont été menées. La première porte sur l'échange de molécules d'eau autour de l'ion UO_2^{2+} dans l'état fondamental et dans le premier état excité fluorescent. L'étude présentée ici ne vise pas à déterminer quel mécanisme prévaut dans les deux états électroniques étudiés mais a pour objectif de connaître la précision et la fiabilité de différentes fonctionnelles d'échange et corrélation utilisées en DFT. Ceci implique de comparer les résultats donnés par ces fonctionnelles avec ceux obtenus avec des méthodes plus précises telles que CCSD(T) (COUPLED-CLUSTER SINGLES AND DOUBLES AND NON-ITERATIVE TRIPLES CORRECTIONS) et MP2 pour l'état fondamental et CASPT2 pour l'état excité (cf. chapitre 9). La seconde étude concerne la spectroscopie de l'Uranyle(V) complexé (UO_2^+) . Cet ion, de configuration électronique $(5f^1)$, présente la spectroscopie la plus simple de tous les ions actinides. Il est néanmoins expérimentalement difficile à étudier car le degré d'oxydation V est instable et l'Uranyle(V) se dismute en Uranium(IV) et Uranyle(VI). Cependant, le groupe d'expérimentateurs du Prof. Ikeda de l'Institut de Technologie de Tokyo a récemment été capable de stabiliser l'Uranyle(V) en utilisant des cellules électrochimiques et a pu mesurer le spectre d'absorption de cet ion entouré de différents ligands dont des ions carbonates. Ils ont attribué la première bande étroite du spectre située dans la région du proche infra-rouge / visible aux transitions f-f au sein des orbitales non liantes de l'Uranyle pour les transitions les plus basses en énergie (4800-7600 cm⁻¹). L'attribution des bandes situées entre 7600-17200 cm^{-1} fut plus incertaine car aucune donnée théorique n'était disponible pour l'ion Uranyle(V) au moment de l'interprétation du spectre. Ils se sont donc appuyés sur le spectre de l'ion NpO_2^{2+} isoélectronique de UO_2^{+} [7]. Toutefois, une étude théorique est nécessaire sur cet ion afin de déterminer à quels états correspondent les transitions observées (cf. chapitre 10).

7.2 Calculs préliminaires sur U⁵⁺

La base utilisée est la base d'ANO (ATOMIC NATURAL ORBITALS) développée par Roos et Widmark [90] (26s23p17d13f5g3h). Les contractions testées sont de qualité Quadruple Zeta (*Quadruple Zeta with Polarization*, avec et sans fonctions h) et Triple Zeta (TZP, avec et sans h).

QZP [10s9p7d5f3g2h]

TZP [9s8p6d4f2g1h]

Par ailleurs la possibilité d'utiliser un potentiel effectif de cœur ayant été envisagée, certains calculs ont aussi été effectués en utilisant un Pseudo-Potentiel Relativiste cohérent par rapport à l'énergie développé par Küchle *et al.* [91] et sa base associée [92] :

QZP (14s13p10d8f6g)/[6s6p5d4f3g]-32e-ANO

TZP (14s13p10d8f6g)/[5s5p4d3f2g]-32e-ANO

Dans les calculs utilisant un Potentiel Effectif de Cœur, 60 électrons de cœur sont représentés par l'ECP et les électrons traités explicitement proviennent des orbitales 5s, 5p, 5d, 6s, 6p et 5f. Ces ECP ont été optimisés sur des calculs relativistes à une composante obtenus avec l'hamiltonien de Wood-Boring.

Cette étude préliminaire ne visant qu'à comparer différentes bases et la fiabilité des Potentiels Effectifs de Cœur alors disponibles, il n'a pas été jugé nécessaire d'effectuer les calculs au niveau SO. Seules les énergies corrélées *Spin Free* des états ${}^{2}F$ ($5f^{1}$), ${}^{2}D$ ($6d^{1}$) et ${}^{2}S$ ($7s^{1}$) ont été calculées. La méthode utilisée pour cette étude est ACPF (AVERAGED COUPLED PAIR FUNCTIONAL), variante *size-consistent* de la méthode MRCI. La méthode CASPT2 a été utilisée afin de voir l'influence de l'espace actif, deux CAS ont été utilisés pendant le calcul CASSCF :

-un CAS minimal constitué des orbitales 5f ou 6d ou 6d+7s.

-un CAS plus important constitué des orbitales $5f\!+\!6d\!+\!7s.$

Les calculs ont été effectués en ne corrélant que les électrons 6s et 6p (en plus de l'électron non apparié).

La configuration électronique¹ de l'ion U⁵⁺ est ([Rn] 5 f^1). Les premiers états excités sont de configuration électronique (6 d^1) et (7 s^1). Les états correspondant à ces trois configurations électroniques sont ${}^2F_{5/2}$, ${}^2F_{7/2}$, ${}^2D_{3/2}$, ${}^2D_{5/2}$ et ${}^2S_{1/2}$. Ces états ne peuvent se coupler et il n'existe pas non plus d'autres états excités proches ayant la symétrie et la valeur de J identique à un de ces cinq états. On peut donc supposer que les écarts énergétiques entre multiplets issus d'un même terme suivent la règle de *Landé*. À partir des niveaux d'énergie expérimentaux [93], il est donc possible d'évaluer les positions des états SF.

Règle de Landé

En substituant $\vec{\sigma}$ par $2\vec{s}$ dans l'équation (3.9) (page 30), le terme \hat{H}^{SO} de l'hamiltonien de Pauli s'écrit en considérant le cas où le noyau est assimilé à un point ² :

$$\hat{H}^{SO} = \frac{Z}{2m_e^2 c^2 r^3} \vec{s} \cdot \vec{l} = \zeta(r) \vec{s} \cdot \vec{l}$$
(7.1)

L'équation (7.1) se réécrit en fonction du moment cinétique total, $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$:

$$\hat{H}^{SO} = \zeta(r) \frac{1}{2} \left(\vec{j}^2 - \vec{l}^2 - \vec{s}^2 \right)$$

 $\zeta(r)$ est appelée constante spin-orbite.

Un terme étant caractérisé par la valeur des moments cinétiques orbitalaire et de spin, les multiplets venant d'un terme donné ne diffèrent que par la valeur du moment cinétique total, et l'écart énergétique entre eux ne dépend que de la valeur de j. Dans le cas d'un système à N électrons, on a :

¹Par la suite, seule la configuration électronique de l'électron célibataire sera spécifiée.

 $^{^{2}}$ La convention utilisée concernant les unités des équations de ce chapitre est celle du chapitre 3.

$$E_{J+1} - E_J = A(J+1)$$

L'énergie d'un terme en fonction des énergies des multiplets est donnée par :

$$E_{L,S}^{SF} = \frac{\sum_{J} (2J+1)E_J}{\sum_{J} (2J+1)} , |L-S| \le J \le |L+S|$$

Configuration	Multiplet	E_{exp} [94]	E_{exp}^{SF}
$(5f^1)$	${}^{2}\mathrm{F}_{5/2}$	0	0
	${}^{2}\mathrm{F}_{7/2}$	7609	
$(6d^{1})$	$^{2}\mathrm{D}_{3/2}$	$91\ 000$	$92\ 359$
	$^{2}\mathrm{D}_{5/2}$	$100 \ 511$	
$(7s^{1})$	$^{2}S_{1/2}$	141 448	137 100

TAB. 7.1: U^{5+} - Énergies 'expérimentales' Spin Free en cm^{-1} .

Les énergies moyennes des multiplets calculées en fonction des énergies expérimentales sont données dans le tableau 7.1 et sont comparées dans les tableaux 7.2 et 7.3 aux énergies calculées aux niveaux ACPF et CASPT2. Nous nous appuyons sur ces résultats pour discuter l'influence de plusieurs paramètres du calcul, tels que le choix de la base atomique et la taille du CAS.

	QZP	QZP (sans h)	TZP	TZP (sans h)	QZP	TZP	E_{exp}^{SF}
CAS	5f ou $6d$	5f ou $6d$	5f ou $6d$	5f ou $6d$	5f ou $6d$	5f ou $6d$	
	AE	AE	AE	AE	ECP	ECP	'exp'
$(5f^1)$ - $(6d^1)$	88 501	88 482	88 722	88 713	89 907	90549	$92 \ 359$

TAB. 7.2: U^{5+} - Tests de bases avec ACPF (énergies de transition en cm⁻¹).

• Effet des fonctions de base h

L'inclusion de fonctions de base de caractère h n'a que très peu d'influence sur l'énergie de transition $(5f^1)$ - $(6d^1)$: celle-ci varie respectivement de 19 et 9 cm⁻¹ avec la base QZP et TZP lorsque les fonctions de polarisation h sont supprimées de la base. Il est donc suffisant de garder seulement les fonctions de polarisation g.

• Influence de la base

La réduction de la qualité de la base de QZP à TZP modifie les énergies de transition de 220 à 230 cm⁻¹. Bien que ces valeurs soient faibles compte tenue de la valeur de l'énergie de transition, nous choisissons d'effectuer tous les calculs avec une base QZP sur l'actinide afin de s'assurer d'être au plus proche des résultats que l'on pourrait obtenir si la base était complète.

• Approche Tous électrons (ALL ELECTRON) vs ECP

Le fait de modéliser les électrons de cœur par un Potentiel Effectif de Cœur altère l'énergie de transition de 1424 et 1836 cm^{-1} pour respectivement la base QZP et TZP. Ces valeurs étant plus grandes que la précision attendue des calculs, les potentiels effectifs de cœur ne seront pas utilisés pour calculer des énergies de transition dans le cadre de cette thèse.

• Effet de la taille du CAS

Les énergies de transition sont déplacées d'environ 500 cm⁻¹ selon que les 6d sont ou non incluses dans l'espace actif lors du calcul des états $(5f^{1})$ (et vice versa). Cet effet, bien que peu important, donne un aperçu de l'influence du CAS sur l'énergie de corrélation obtenue par un calcul CASPT2. Ce point a été spécifiquement étudié dans le cas d'U⁴⁺ et sera plus longuement discuté dans la section 8.1 (page 77) qui lui est consacrée (cf. aussi article publié [60]).

	QZP	QZP	E_{exp}^{SF}
CAS	$5f \;/\; 6d + 7s$	5f+6d+7s	
	AE	AE	'exp'
$(5f^1)$ - $(6d^1)$	89 260	$90\ 117$	92 359
$(5f^1) - (7s^1)$	$134 \ 960$	135 515	$137 \ 100$

TAB. 7.3: U^{5+} - Tests sur le CAS avec CASPT2 (énergies en cm^{-1}).

Conclusion Cette étude préliminaire sur U^{5+} montre que les fonctions de base h ne sont pas indispensables. Eu égard aux résultats obtenus avec la base TZP, on aurait pu conclure que cette base était suffisante, cependant la base QZP sera utilisée pour la suite des calculs afin de limiter les sources d'erreur. La différence restante d'environ 4000 cm⁻¹ avec les résultats expérimentaux illustre la difficulté à rendre compte de l'énergie de corrélation différentielle entre états, et ce, en particulier entre états issus de configurations électroniques différentes. Les résultats obtenus avec les Potentiels Effectifs de Cœur testés présentant des différences importantes avec les résultats issus de calculs 'tous électrons', cette dernière approche est celle qui a été retenue. Le rôle de la corrélation électronique n'a pas été examiné dans le cas d'U⁵⁺ mais le sera pour U⁴⁺, tout comme l'influence de la taille du CAS qui a été brièvement mentionnée ici.

Chapitre 8

LA SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE D'ACTINIDES DE CONFIGURATION $(5f^2)$

8.1 La spectroscopie de l'ion U^{4+}

Le spectre électronique en phase gazeuse de U⁴⁺ a été l'objet d'une investigation approfondie, pour plusieurs raisons : d'une part, il existe des résultats expérimentaux en phase gazeuse [93] auxquels les résultats théoriques peuvent être comparés et, d'autre part, étant de configuration électronique $(5f^2)$, la fonction d'onde d'U⁴⁺ est multi-configurationnelle par nature mais ne requiert pas un traitement trop lourd. Cet ion est donc un bon candidat pour tester différentes méthodes de chimie quantique et peut servir de système test pour les actinides et actinyles ayant une fonction d'onde multi-configurationnelle.

8.1.1 États de configuration $(5f^2)$

8.1.1.1 Phase gazeuse

État de l'art théorique La première étude théorique de la spectroscopie d'U⁴⁺ a été réalisée en 1995 par Eliav *et al.* [95] qui ont utilisé la méthode FOCK SPACE COUPLED-CLUSTER relativiste pour calculer les états électroniques de configuration (f^2) de U⁴⁺ et Pr³⁺. Les orbitales corrélées dans le calcul du spectre d'U⁴⁺ étaient les 4f5spdf6sp et les excitations vers les orbitales virtuelles étaient limitées à celles ayant une énergie inférieure à 100 H_{∞} . L'erreur moyenne avec l'expérience était respectivement de 114 et 202 cm⁻¹ avec et sans la correction de Breit, respectivement. Ces valeurs ont été calculées sans prendre en compte le singulet ${}^{1}S_{0}$ qui se trouvait au dessus de la valeur expérimentale d'environ 2500 cm⁻¹. Si cet état est pris en compte, l'erreur moyenne est de 308 et 403 cm⁻¹.

En 2001, Seth *et al.* [96] ont appliqué la méthode MULTICONFIGURATION D*irac*-FOCK CONFIGU-RATION INTERACTION (MCDF-CI) à la détermination du spectre électronique d'U⁴⁺. Les électrons des orbitales 5spdf 6sp ont été corrélés. L'erreur moyenne obtenue variait grandement selon le type d'excitation considérée dans le calcul : de 386 à 1955 cm⁻¹, soulignant ainsi la dépendance des résultats au traitement de la corrélation électronique. L'effet de la correction de *Breit* n'était que de quelques centaines de cm⁻¹.

Le point faible de cette dernière étude, réalisée à l'aide de calculs quatre composantes, réside dans le traitement limité de la corrélation électronique. La nécessité de représenter chaque composante (ou spineur) par des fonctions de base appropriées a pour conséquence de limiter le nombre de fonctions de base servant à décrire les spineurs virtuels et donc de restreindre le traitement de la corrélation électronique.

Dans le cadre d'une analyse de la spectroscopie de l'ion U⁴⁺ comme impureté dans la matrice Cs₂ZrCl₆, Barandiarán et Seijo [11] ont calculé les états issus de la configuration (f^2) de l'ion U⁴⁺ en appliquant une méthode conventionnelle en deux étapes (cf. § 3.2.1) et en utilisant un AIMP pour les électrons 1s2sp3spd4spdf5spd. Les électrons des orbitales 6s, 6p et 5f ont été corrélés lors de la première étape (calcul MS-CASPT2) avec un CAS constitué des orbitales 5f et 6d. Les effets spin-orbite ont été traités grâce au *Spin-Free-State-Shifted Wood-Boring (WB) Hamiltonian*. L'erreur moyenne avec l'expérience était de 180 cm⁻¹ après avoir appliqué un facteur d'échelle réduisant de 10% la force du couplage spin-orbite et un abaissement de 1000 cm⁻¹ des énergies de transition vers les états ${}^{3}P$ et ${}^{1}I$ de façon à reproduire au mieux les résultats expérimentaux pour ensuite suivre la même démarche lors d'études des états électroniques de l'ion U⁴⁺ inséré dans une matrice cristalline.

Dans le cadre d'une approche à une composante, l'absence de résultats concernant l'influence de la taille de l'espace actif, de la méthode utilisée pour traiter la corrélation électronique, de la relaxation spinorbite et scalaire a motivé l'investigation du spectre électronique de l'ion Uranium(IV) par la méthode EPCISO (EFFECTIVE AND POLARISED CI-SO). De plus la nécessité de corriger l'énergie de certains états électroniques (³P et ¹I) laissait penser que les effets de corrélation électronique sont différents pour ces états et qu'il est difficile d'en rendre compte.

État de l'art expérimental Wyart *et al.* [93] ont observé expérimentalement 12 des 13 états de configuration électronique $(5f^2)$. Wyart *et al.* ont estimé la position de l'état manquant, ${}^{1}S_0$, à 45 812 cm⁻¹. Goldschmidt [97] a réévalué la position du singulet ${}^{1}S_0$ en ajoutant les interactions magnétiques à l'analyse faite par Wyart *et al.* et a placé cet état à 45 153 cm⁻¹. Par la suite, Van Deurzen *et al.* [98] ont observé expérimentalement l'état ${}^{1}S_0$ à 43 614 cm⁻¹.

Tests préliminaires Nos premiers résultats ont été publiés dans [99] (inséré page 88).

<u>Erratum de [99]</u> :

Au § 3.1 la phrase "Whereas including the first virtual orbitals, 6d+7s, does not change the results (not shown here)..." se réfère aux résultats obtenus par la méthode MRCI en gelant toutes les orbitales sauf celles du CAS. Comme il le sera prouvé par la suite cette conclusion n'est pas vraie pour la méthode perturbative CASPT2. Les conclusions concernant les résultats obtenus avec les ECP nécessitent aussi d'être rectifiées : Le tableau 2 de [99] montre que la différence entre les énergies de transition issues d'un calcul utilisant des ECP WB et celles provenant d'un calcul tous électrons peut atteindre 2500 cm⁻¹ et confirme la nécessité du recours à une approche tous électrons. Pour U⁴⁺, l'erreur sur la transition ${}^{3}H_{4} - {}^{3}H_{6}$ est de 7% et 15% pour respectivement le calcul tous électrons et le calcul utilisant un ECP. On peut incriminer les données qui avaient servi à l'époque à optimiser l'ECP. Celles-ci avaient été obtenues avec l'hamiltonien de *Wood Boring*. Tout récemment Cao et Dolg [100] ont extrait un nouvel ECP censé être plus précis. Ce point sera mentionné page 80.

La plupart des tests réalisés l'ont été en vue d'améliorer la valeur de l'énergie de transition ${}^{3}H_{4} - {}^{1}S_{0}$, systématiquement surestimée. Ci-dessous figure la liste des sources d'erreurs potentielles dans nos calculs, qui pourraient expliquer la non reproduction du résultat expérimental. Les résultats sont résumés dans le tableau 8.1 où figure l'effet de chaque contribution dans le cas du singulet ${}^{1}S$.

- a) relaxation. Les orbitales étant issues d'un calcul SA-CASSCF, elles décrivent de façon moyenne tous les états d'une multiplicité donnée et il est possible qu'elles soient mal adaptées au ${}^{1}S$.
- b) corrélation. L'espace des orbitales virtuelles peut être trop restreint. Pour vérifier cette hypothèse, la base complète 12s10p9d7f5g3h a été utilisée.
- c) effet de la corrélation des électrons de cœur externes (semi-core) : ajouter les 6p dans le CAS ?
- d) corrélation angulaire des électrons de la couche ouverte : ajouter les 6d dans le CAS?
- e) corrélation de cœur-valence : corréler les 5d?
- f) approximation AMFI (opérateur spin-orbite) : test réalisé en utilisant l'opérateur SO de Breit Pauli biélectronique implémenté dans le programme MOLPRO à la place d'EPCISO.

Les tests ayant été effectués avec la méthode variationnelle MRCI, les conclusions données ci-après ne concernent que cette méthode. Ces tests montrent qu'un effet donné ne peut expliquer la différence de 1456 cm⁻¹ (TABLE IV de [60]) entre le résultat théorique (MRCI+DC+SO - 6s6p/5f) et le résultat

	a	b	С	\mathbf{d}	е	f
Niveau de calcul du test	CASSCF	MRCI	MRCI+DC	MRCI+DC	MRCI+DC	ACPF+SO
Active	5f	5f	5f	5f	5f	5f
Inactive	/	-	6s, 6p	6s, 6p	6s, 6p	6s, 6p
ΔE	-600 cm^{-1}	-300 cm^{-1}	-30 cm^{-1}	$+162 \text{ cm}^{-1}$	$+1400 \text{ cm}^{-1}$	$+150 \text{ cm}^{-1}$

TAB. 8.1: U⁴⁺- Effet sur l'énergie de transition $({}^{3}H - {}^{1}S)$ en cm⁻¹. Dans chaque colonne est donné le calcul de référence. Les letres **a**, **b**, **c**, **d**, **e**, **f** se réfèrent aux différents points mentionnés ci-dessus.

expérimental. Pour atteindre une meilleure précision, il est vraisemblablement nécessaire d'inclure des excitations d'ordre supérieur lors du traitement de la corrélation électronique. À moins que l'erreur soit due à la limite de précision de la méthode utilisée (*i.e.* méthode en deux étapes) et qu'un meilleur accord avec l'expérience ne puisse être obtenu que par un traitement simultané des effets de corrélation électronique et spin-orbite.

Résumé des points importants

<u>Erratum</u> <u>de [60]</u> (inséré page 92)

- *p154310-3* Ref is not 34 (V. Kaufman and L.F. Radziemski, Jr., J. Opt. Soc. Am. 66, 599 (1976)).
- should be E. Fromager, V. Vallet, B. Schimmelpfennig, P. Macak, J. Phys. Chem. A **109**, 4957 (2005).
- p154310-4 "The comparison of the transition energies computed at the CASSCF level (not reported here) and at the MRCI level shows that the contributions of dynamic electron correlation lower all transition energies, by up to 3119 cm⁻¹, for the lowest states but by a large quantity, about 10 000 cm⁻¹, at the MRCI level and 12 200 cm⁻¹ at the CASPT2 level for the ¹S state."
- should be "The comparison of the transition energies computed at the CASSCF level (not reported here) and at the MRCI level shows that the contributions of dynamic electron correlation lower all transition energies, by up to 2790 cm⁻¹, for the lowest states but by a large quantity, about 10 000 cm⁻¹, at the MRCI level and 12 200 cm⁻¹ at the CASPT2 level for the ¹S state."
- Conclusion "The CASPT2 method yields transition energies that are systematically lower than MR-SDCI. The largest discrepancies, 1000-3000 cm⁻¹, are obtained for the ${}^{1}D, {}^{3}P$ and ${}^{1}S$."
- should be "The CASPT2 method yields transition energies that are systematically lower than MR-SDCI+DC, except for ${}^{1}D, {}^{3}P, {}^{1}I$ states. The largest discrepancies are observed for ${}^{1}D, {}^{3}P$ and ${}^{1}S$ (1000-3000 cm⁻¹)."

Les conclusions principales de cet article sont :

Calculs Spin Free : effets de la corrélation électronique

- La corrélation angulaire substantielle des orbitales de valence 5*f* nécessite l'inclusion des orbitales 6*d* dans l'espace actif si la méthode utilisée pour traiter la corrélation dynamique est perturbative.
- L'inclusion des orbitales de cœur externes, 6p, dans l'espace actif améliore sensiblement l'accord entre les résultats CASPT2 et MRCI+DC. Cependant cette amélioration n'est pas suffisamment significative pour justifier l'inclusion des orbitales 6p dans l'espace actif (lorsque la méthode CASPT2 est utilisée).
- Les énergies de transition MRCI+DC sont quasiment insensibles à la taille du CAS, ce qui confirme que les orbitales de cœur externes, 6p et virtuelles 6d, ne sont importantes que pour la corrélation dynamique.

- Les énergies de transition obtenues par la méthode CASPT2 sont généralement plus faibles que celles obtenues par la méthode variationnelle MRCI+DC.
- Lorsque l'espace actif contient les orbitales 5f et 6d, les énergies de transition obtenues avec les méthodes CASPT2 et MRCI diffèrent au plus de 526 cm⁻¹ sauf pour le triplet ³P pour lequel l'écart atteint 1252 cm⁻¹ (si les 5d sont gelées). Lorsque le CAS contenait seulement les orbitales 5f, le désaccord principal entre MRCI et CASPT2 concernait le positionnement du singulet ¹S. Augmenter l'espace actif avec les orbitales 6d a résolu ce problème mais a détérioré l'accord entre CASPT2 et MRCI sur l'énergie de transition du triplet ³P. Les énergies de transition de ces deux états sont les plus sensibles au traitement de la corrélation électronique, cela est vraisemblablement lié à l'importance de la corrélation qui règne dans ces états. Ceci s'illustre par les valeurs d'énergie de corrélation différentielle : environ 7000 cm⁻¹ pour le ³P et 12 500 cm⁻¹ pour le ¹S (cf. tableau 8.2).
- La corrélation des orbitales de cœur 5d affecte au plus les énergies de transition CASPT2 de 800 cm⁻¹ (CAS=5f+6d), alors qu'au niveau MRCI+DC l'effet atteint 1400 cm⁻¹ (CAS=5f).

Résultats spin-orbite corrélés

- L'étude sur U^{5+} a permis de voir que les effets de polarisation spin-orbite sont importants pour les deux composantes du ${}^{2}F$ (énergies absolues), cependant l'effet de la relaxation spin-orbite sur l'énergie de transition est moindre, ainsi la valeur de l'énergie de transition ${}^{2}F_{5/2} - {}^{2}F_{7/2}$ est peu affectée par l'inclusion des monoexcitations lors de l'étape de contruction de l'espace modèle. Cependant s'il est possible d'inclure les monoexcitations afin de traiter la relaxation spin-orbite, il convient d'inclure soit uniquement les excitations à partir des orbitales de valence soit à partir de toutes les orbitales de valence et proches de la valence (dites de cœur-valence).
- De même, l'effet des monoexcitations provenant des orbitales 5f, partiellement occupées, n'est pas significatif pour U⁴⁺ sauf pour l'état ${}^{3}P_{0}$ (le seul à être affecté de plus de 100 cm⁻¹). Si les monoexcitations des orbitales 5d6sp5f sont incluses lors du calcul SOCI, les états ${}^{3}P_{0}$ et ${}^{1}S_{0}$ sont systématiquement ceux dont l'énergie d'excitation est la plus perturbée (l'effet pouvant aller jusqu'à 619 cm⁻¹). L'énergie d'excitation vers ${}^{1}S_{0}$ étant celle que nos calculs ont le plus de mal à reproduire, ceci indique qu'il serait nécessaire d'aller à des excitations d'ordre supérieur pour complètement reproduire les effets de relaxation spin-orbite.
- Après un traitement variationnel de la corrélation électronique, l'erreur moyenne obtenue par rapport à l'expérience varie de 781 à 1078 cm⁻¹ suivant la taille de l'espace actif et la prise en compte de la polarisation spin-orbite.
- Les déviations les plus importantes par rapport aux valeurs expérimentales correspondent aux énergies de transition vers les états excités les plus hauts, en particulier ${}^{1}I_{6}$ et ${}^{1}S_{0}$.
- Les positions relatives des états $({}^{1}D, {}^{3}P)_{2}$ et $({}^{3}F, {}^{1}G)_{4}$ sont très sensibles à la relaxation spin-orbite. Hormis ces états qui s'intervertissent dans certains calculs, l'ordre des états est le même que dans le spectre expérimental.

Autres études théoriques récentes Deux autres études sur la spectroscopie de U^{4+} ont été menées parallèlement à la nôtre.

Infante *et al.* [43] ont utilisé des méthodes à quatre composantes pour calculer le spectre d'U⁴⁺. Les méthodes employées étaient DCB-CASPT2 et DC-XIHFSCC (Dirac-Coulomb-Breit Extrapolated Intermediate Hamiltonien FOCK SPACE COUPLED CLUSTER). Nos résultats sont en accord avec leur conclusion concernant la nécessité d'inclure les 6*d* dans le CAS si la méthode CASPT2 est utilisée pour traiter la corrélation électronique. La déviation moyenne de nos résultats avec les leurs (DCB-XIHFSCC) varie de 520 à 759 cm⁻¹ (suivant le traitement de la corrélation électronique).

Weigand *et al.* [101] ont optimisé un nouvel ECP pour l'Uranium. Cet ECP a été ajusté sur des calculs quatre composantes utilisant l'hamiltonien de Dirac-Coulomb au niveau HARTREE-FOCK et incluait la correction de Breit. Weigand *et al.* ont publié une étude comparative des résultats obtenus à différents niveaux de calculs (une et quatre composantes). Cette comparaison comprend notamment les résultats

Active	5f	5f	Weigand et al. [101]
Inactive	/	5d, 6s, 6p	
Frozen	/		
	CASSCF	MRCI+DC	IHFSCC
^{3}H	0	0	0
${}^{3}F$	4589	3040	2933
^{1}G	5594	4994	4863
^{1}D	16 482	$11\ 260$	10 507
^{3}P	$21 \ 415$	14 495	14 520
^{1}I	19 941	15 762	$15 \ 120$
^{1}S	$49\ 271$	36 780	36 995
MAD^{a}		312	

^a Déviation moyenne absolue (Mean Absolute Deviation) par rapport aux résultats FSCC.

TAB. 8.2: Énergies de transition Spin Free (cm^{-1}) .

obtenus avec l'ancien ECP Wood Boring (testé dans les calculs préliminaires, cf. page 78) et les résultats obtenus dans le cadre de ce travail de thèse. Avec l'ancien ECP, l'erreur sur l'estimation de la transition $({}^{3}H_{4} - {}^{3}H_{6})$ est de 15%, quasiment indentique à celle que nous avions obtenus lors des calculs tests.

Les conclusions de Weigand *et al.* [101] corroborent les nôtres concernant l'inclusion des monoexcitations lors du traitement du couplage spin-orbite. Ainsi que nous l'avions remarqué, le singulet ${}^{1}S$ est l'état pour lequel la correction de *Davidson* est la plus importante : estimée par la méthode MCDHF à 2112 ou 3080 cm⁻¹ suivant le traitement de la corrélation électronique, en excellent accord avec celle estimée par la méthode MRCI (3000 cm⁻¹) [60]. Weigand *et al.* [101] soulignent la sensibilité du positionnement des états $({}^{1}D, {}^{3}P)_{2}$ et $({}^{3}F, {}^{1}G)_{4}$ à la corrélation électronique en remarquant que, de façon surprenante, seul le calcul DCB IH-FSCC effectué avec la base d'orbitales atomiques contractées reproduit l'ordre expérimental des états. Les auteurs ont examiné les sources d'erreur dans leurs calculs à une composante : 40% de celle-ci serait due à un traitement insuffisant de la corrélation et les 60% restant à la relaxation spin-orbite. Dans le tableau 8.2 sont comparées les énergies de transition obtenues par un calcul MRCI et IHFSCC. La déviation moyenne absolue de 312 cm⁻¹ indique que l'erreur sur l'énergie de corrélation dans nos calculs est faible et que par conséquent l'écart par rapport aux valeurs expérimentales est due à la relaxation spin-orbite.

Conclusion La mise en parallèle des études menées par Infante *et al.* [43] et Weigand *et al.* [101] illustre la difficulté à traiter les effets de corrélation électronique et de relaxation spin-orbite. Cette difficulté rend les résultats obtenus sensibles à l'approche utilisée. La précision la meilleure pouvant être attendue d'une méthode de chimie quantique appliquée à un atome lourd est de quelques centaines de cm^{-1} (méthode quatre composantes), elle est d'environ de 1000 cm^{-1} avec une approche socci.

8.1.1.2 Phase aqueuse

État de l'art Aucune étude théorique n'a été conduite par le passé sur la spectroscopie d'Uranium(IV) en phase aqueuse. Kirishima *et al.* [102, 103] ont mesuré les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation d'U⁴⁺ en phase aqueuse. Notre étude permettra de confirmer ou d'infirmer les attributions des bandes observées.

Tests préliminaires sur le modèle de solvant L'utilisation d'un Continuum Polarisable (PCM) pour modéliser les effets de solvant implique rigoureusement d'optimiser la composante lente pour l'état émetteur et la composante rapide pour chaque état (cf. section 5.3 page 46). Cependant cette approche présente l'inconvénient d'être couteuse en temps de calcul et de plus il n'est ensuite pas possible de tenir compte des interactions entre états par un calcul MS-CASPT2 (cf. page 22). L'approche généralement utilisée est d'optimiser tout le PCM pour l'état émetteur. Pour avoir une idée de l'erreur commise, un test

au niveau CASSCF a été réalisé où les énergies de transition calculées par les deux démarches mentionnées ci-dessus ont été comparées. Les résultats sont reportés dans le tableau 8.3 où figurent dans la deuxième colonne les énergies d'absorption calculées en optimisant la composante lente pour l'état fondamental et la composante rapide pour chaque état. Dans la troisième colonne sont présentées les énergies de transition issues de calculs CASSCF où les deux composantes ont été optimisées pour l'état fondamental. Toutes les énergies sont déplacées de 900 cm⁻¹ (888 à 905 cm⁻¹) vers le bas. Ceci est dû au fait que dans le premier cas, l'état fondamental n'a pas été calculé lors d'un calcul SA-CASSCF contrairement aux autres états, il est donc nécessairement plus bas que dans le second cas où tous les états (d'une multiplicité donnée) ont été optimisés lors d'un seul et même SA-CASSCF. L'effet étant uniforme sur tout le spectre, la deuxième approche a été jugée satisfaisante.

Active	5f	5f	Active	5f	5f
PCM	État par état	État Fondamental	PCM	État par état	État Fondamental
^{3}H	0	0			
	898	2	${}^{3}F$	8146	7245
	1065	169	^{1}G	9369	8483
	1254	357	^{1}D	$17 \ 052$	16 163
	1291	395		$17 \ 135$	$16\ 240$
	1873	978		$17 \ 358$	$16\ 472$
	1875	981		17 365	$16 \ 476$
	2770	1872		$18 \ 427$	17534
	3142	2245	^{1}I	19 811	$18 \ 918$
	3145	2248		19 829	18 941
	3233	2338		20 679	$19\ 783$
${}^{3}F$	5200	4306		20 766	19 879
${}^{1}G$	5847	4955		20 793	19 893
	6579	5691		20 946	20047
${}^{3}F$	6945	6050		$22 \ 421$	21 535
${}^{1}G$	7484	6595	^{3}P	22 720	21 824
	7484	6597	^{1}I	22 739	21 854
${}^{3}F$	7507	6610		22 741	21 856
	7510	6615	^{3}P	23 520	22 619
^{1}G	7567	6683		23 527	22 628
	7695	6805	^{1}I	23 528	22 637
	7696	6811		23 637	22 745
${}^{3}F$	7743	6846		23 653	22 754
	7743	6842		23 953	23 048
${}^{1}G$	7809	6921	^{1}S	49 875	48 988

TAB. 8.3: Énergies d'absorption CASSCF (cm^{-1}) avec PCM, dont la composante rapide a été optimisée état par état ou pour l'état fondamental.



FIG. 8.1: Structure de $U^{4+}(H_2O)_8$

Résultats et conclusions La structure optimisée est présentée sur la figure 8.1. Les résultats sont présentés sous la forme d'un article (cf. page 101), dont voici les points principaux.

Le champ cristallin dû aux molécules d'eau lève la dégénérescence des états atomiques de 2000 cm⁻¹ au maximum. Pour le spectre d'absorption, l'effet du Continuum Polarisable (PCM) altère les énergies de transition de moins de 100 cm⁻¹. Par contre dans le cas du spectre d'émission, les énergies de transition sont beaucoup plus perturbées par le Continuum Polarisable (PCM). Ceci met en évidence un déplacement de Stoke (Stokes shift) électronique important. L'approche choisie ne tient pas compte de la relaxation structurale de la première sphère de coordination; par analogie avec les résultats obtenus en phase cristalline [11, 12] montrant que tous les états (f^2) ont la même géométrie d'équilibre, on s'attend à un effet négligeable. L'état fondamental de l'ion U⁴⁺ demeure ³H₄ en phase aqueuse.

8.1.2 États de configuration $(5f^16d^1)$

8.1.2.1 État de l'art

En 2007, deux études théoriques ont fait mention du calcul du spectre des états de configuration $(5f^16d^1)$: la première a été réalisée par Infante *et al.* [43] qui ont appliqué la méthode IHFSCC au calcul du bas du spectre des états de configuration $(5f^16d^1)$. Ordejón [104] a calculé le spectre des états $(5f^16d^1)$ avec une méthode conventionnelle en deux étapes : l'énergie de corrélation est d'abord calculée avec MS-CASPT2 puis les effets de corrélation sont pris en compte par un *Spin Free State Shifted Hamiltonian* lors du calcul des effets *SO*. Wyart *et al.* [93] ont mesuré le spectre d'absorption d'U⁴⁺ et ont ainsi obtenu les valeurs expérimentales du spectre des états $(5f^16d^1)$. Ils ont placé le premier état issu de cette configuration à 59 183 cm⁻¹ au dessus du ³H₄ issu de la configuration $(5f^2)$.

8.1.2.2 Détails des calculs

Les états de configuration $(5f^1 6d^1)$ ont été calculés par la même approche que celle utilisée pour les états $(5f^2)$: approche en deux étapes SOCI. La corrélation et les effets relativistes scalaires sont traités dans une première étape où l'hamiltonien de Douglas-Kroll-Hess est diagonalisé par la méthode variationnelle MRCI (avec la correction de Davidson) ou par la méthode perturbative CASPT2 (où l'hamiltonien d'ordre zéro inclut le facteur d'IPEA et les possibles couplages entre états sont pris en compte par un calcul MS-CASPT2). Les effets relativistes spin-orbite sont introduits lors de la seconde étape. La matrice de couplage spin-orbite est construite sur les déterminants de l'espace modèle. Deux espaces modèles ont été utilisés : le premier est constitué seulement des déterminants de l'espace actif (No S) et le second contient en plus, les déterminants résultant de monoexcitations des électrons 6spd5f (S-spdf) sur l'espace actif. La corrélation calculée pendant la première étape est prise en compte en habillant avant diagonalisation la matrice SO par la projection des énergies de corrélation MRCI ou CASPT2. Les calculs MRCI et CASPT2 ont été effectués avec MOLPRO et MOLCAS, respectivement. Les calculs SO ont été réalisés avec EPCISO. La base est la même que pour le calcul des états $(5f^2)$ (ANO-RCC). Les électrons dans les couches 1s2p3spd4spdf5sp n'ont pas été corrélés et ceux de la couche 5d l'ont été dans certains calculs afin de voir l'influence de la corrélation de ces électrons.

8.1.2.3 Résultats

Résultats Spin Free

Les énergies de transition au sein des états $(5f^1 6d^1)$ figurent dans le tableau 8.4. La différence maximale entre les énergies CASPT2 et MRCI+DC est de 1371 cm⁻¹ (avec les 5*d* corrélées) et de 1061 cm⁻¹ (avec les 5*d* gelées); pour les états $(5f^2)$, ces valeurs étaient respectivement de 963 et 1252 cm⁻¹ (cf. Table I de [60] inséré page 92/ CAS=5*f*, 6*d*). Les désaccords sur l'évaluation de la corrélation dynamique sont donc semblables pour ces deux configurations électroniques. Contrairement aux états $(5f^2)$ les différences dans l'évaluation des énergies de corrélation entre les approches variationnelle et perturbative entraînent des changements dans l'ordre des états : les positionnements des termes ${}^{3}F / {}^{1}D$ et ${}^{3}P / {}^{1}F$ sont sensibles au traitement de la corrélation électronique. Ces deux couples de termes comprennent chacun un des quatre états ayant une énergie de corrélation différentielle supérieure à 2500 cm⁻¹ (${}^{1}D, {}^{3}P, {}^{1}H, {}^{1}P$). Alors que

Active	5f, 6	δd	5f, 6d		
Inactive	5d, 6s	, 6p	6s, 6p		
Frozen		•	5d		
	MRCI+DC	CASPT2	MRCI+DC	CASPT2	
$^{3}H(5f^{2}) \rightarrow ^{1}G(5f^{1}6d^{1})$	$55 \ 401$	60 885	54 625	$57 \ 323$	
^{1}G	0	0	0	0	
^{3}F	2801	2621	2858	2688	
^{1}D	2803	2474	2628	3057	
^{3}H	3569	4522	3692	4563	
^{3}G	6111	5426	6143	5954	
^{3}D	8553	8444	8606	9116	
^{3}P	$11 \ 407$	$11 \ 630$	$11 \ 443$	12 504	
^{1}F	11 565	$10 \ 635$	11 766	11 254	
^{1}H	18 028	16657	18 228	17 861	
^{1}P	$20 \ 914$	$19\ 722$	$21 \ 418$	20 789	

TAB. 8.4: Énergies de transition (cm^{-1}) des termes $(5f^{1}6d^{1})$ d'U⁴⁺ au niveau corrélé. Les changements dans l'ordre des états sont indiqués en italique.

les deux autres états $({}^{3}F, {}^{1}F)$ ont tous les deux une énergie de corrélation différentielle inférieure à 1600 cm⁻¹. Les états ${}^{1}D$ et ${}^{3}P$ étant initialement situés environ 3500 cm⁻¹ au dessus respectivement des ${}^{3}F$ et ${}^{1}F$, leurs positionnements relatifs sont très influencés par le traitement de la corrélation. La prise en compte de la corrélation des 5*d* n'a que peu d'influence sur les énergies MRCI (au plus 500 cm⁻¹), l'effet est nettement plus perceptible sur les énergies CASPT2 (jusqu'à 1204 cm⁻¹). La tendance est la même quels que soient l'état et la méthode utilisée : la corrélation des électrons 5*d* abaisse l'énergie de transition (de façon plus ou moins prononcée selon l'état) alors qu'aucune tendance ne se dessinait dans le cas des états (5*f*²).

Résultats avec spin-orbite

Dans le tableau 8.5 figurent les énergies de transition calculées en prenant en compte le couplage spinorbite ainsi que les résultats théoriques et expérimentaux mentionnés au § 8.1.2.1. Toutes les énergies sont calculées en fonction du premier état excité de configuration $(5f^16d^1)$. Celui-ci provient majoritairement du multiplet ${}^{3}H_{4}$. La matrice SO a été habillée avec les énergies MRCI+DC obtenues en gelant ou en corrélant les électrons 5d. L'erreur moyenne par rapport à l'expérience est relativement faible (au plus de 512 cm^{-1}). Cependant si l'erreur moyenne est calculée sur les énergies de transition depuis l'état fondamental ${}^{3}H_{4}$ de la configuration $(5f^{2})$ l'erreur augmente de façon significative (cf. avant dernière ligne du tableau 8.5). L'erreur moyenne obtenue par Infante *et al.* [43] était de 2110 cm^{-1} pour les états $(5f^{1}6d^{1})$ six fois plus grande que celle obtenue pour le calcul des états $(5f^{2})$. Nos calculs permettent donc de reproduire de façon satisfaisante les écarts entre états au sein de la configuration $(5f^{i}6d^{i})$ mais les transitions entre les deux configurations sont systématiquement sous estimées de 2000 à 4000 cm⁻¹. Ceci met en évidence la difficulté à décrire des transitions entre états n'ayant pas la même configuration électronique. Le traitement de la corrélation angulaire et radiale d'électrons occupant les orbitales 6dnécessite des excitations différentes de celles permettant de rendre compte de la corrélation dynamique des 5f. Ceci implique de rajouter des fonctions de base et /ou d'étendre le traitement de la corrélation électronique à des orbitales plus internes et/ou d'inclure des excitations d'ordre supérieur.

L'effet des mono excitations est plus important que dans le cas des états $(5f^2)$. Les états les plus sensibles à la relaxation spin-orbite sont $({}^3F, {}^1G)_4, {}^3H_6$ et $({}^1F, {}^3D)_3$ pour lesquels les effets de polarisation spin-orbite abaissent l'énergie d'excitation de 1000 à 3000 cm⁻¹. Il serait souhaitable d'inclure des excitations d'ordre supérieur pour s'assurer que la relaxation spin-orbite est complètement traitée par les mono-excitations. Les résultats théoriques les plus proches des valeurs expérimentales sont ceux de Ordejón [104], mais il faut signaler qu'une correction empirique allant de 200 à 1400 cm⁻¹ a été appliquée aux énergies *Spin Free* des états ${}^3F, {}^3G, {}^3D, {}^3P, {}^1D, {}^1F, {}^1G$ servant à habiller la matrice *SO* et contribue

à l'excellent accord observé.

	A (*		0.1		0.1	[104]	[40]	[00]
	Active	5 <i>f</i> ,	6 <i>d</i>	5 <i>f</i> ,	6 <i>d</i>	[104]	[43]	[93]
	Inactive	6s,	6 <i>p</i>	5 <i>d</i> , t	5 <i>a</i> , 6 <i>s</i> , 6 <i>p</i>		DCB	Expt
_	Frozen	5d				CASPT2	XIHFSCC	
J	Weights of LS states ^{<i>a</i>}	No S	S-spdf	No S	S-spdf	SFSS	.	
4	$69\% \ {}^{3}H_{4} + 28\% \ {}^{1}G_{4}$	$55 \ 940^{b}$	$56 \ 167^{b}$	$56 637^{b}$	$56 843^{b}$		$57 \ 161^{b}$	$59\ 183^{b}$
4	$69\% \ {}^{3}H_{4} + \ 28\% \ {}^{1}G_{4}$	0	0	0	0	0	0	0
2	$63\% \ {}^3F_2 + 33\% \ {}^1D_2$	311	380	418	475	313	163	456
3	$79\% \ {}^3G_3 +$ 12% 1F_3	4129	4205	4161	4233	3809	4170	3869
4	$52\% \ {}^1G_4 + 29\%^3H_4 + 19 \ \% \ {}^3F_4$	6404	5634	6443	5665	6229	6175	6355
3	91 $\% {}^3F_3$	8023	7118	8053	7145	7938	7324	7849
5	$100\% {}^{3}H_{5}$	8618	7882	8582	7844	8594	8594	8423
1	$78\% \ {}^3D_1 + 13\% \ {}^1P_1$	9179	9024	9158	9009	8779		8871
2	$45\% \ ^1D_2 + \ _{35\%} \ ^3F_2 + \ _{11\%} \ ^3D_2$	10 266	9118	$10 \ 401$	9243	10 105		$10\ 094$
4	94 $\%~^3G_4$	10 939	10 395	$10 \ 992$	$10 \ 442$	10585		$10\ 517$
2	$80\% \ {}^3D_2 + 15\% \ {}^3P_2$	$13 \ 974$	13 755	$14\ 020$	13 804	$13 \ 562$		13 506
3	$61\% \ {}^3D_3 + 30\% \ {}^1F_3$	14 129	13 742	$14\ 120$	13 731	13 548		13 590
4	$74\% \ {}^3F_4 + 20\% \ {}^1G_4$	15 011	$13 \ 518$	15 052	13 554	14 777		14 661
1	$78\% \ {}^3P_1 + 17\% \ {}^3D_1$	16 010	$14 \ 915$	$16\ 034$	$14 \ 932$	$15 \ 414$		15 557
5	$87\% \ {}^3G_5 + 12\%^1H_5$	16 456	$15 \ 512$	16 490	15 546	15 936		15 825
0	$100\% {}^{3}P_{0}$	16 426	$15 \ 251$	16 476	$15 \ 297$	15 870		$16\ 024$
6	$100\% {}^{3}H_{6}$	16 450	14 978	$16 \ 413$	14 939	$16\ 266$		16 089
2	$74\% \ {}^3P_2 + 18\% \ {}^1D_2$	20 645	$19\ 615$	20731	19689	$20\ 160$		$20\ 036$
3	$58\% \ {}^1F_3 + 37\% \ {}^3D_3$	22 754	$21 \ 461$	22 702	21 407	21 842		21 814
5	$88\% \ ^1H_5 + 12\% \ ^3G_5$	25 577	24 826	25 484	24 730	$24\ 025$		$24 \ 233$
1	$82\% \ ^1P_1 + 12\% \ ^3P_1$	31 091	30057	$30\ 754$	29 727	29591		29 731
	MAE^{c}	483	512	477	474	108	294	1
	MAD^d	190	285	212	302	196		
	MAE^{e}	2799	3322	2097	2645		2110	
	MAD^{f}	1045	1195	387	496			

^{*a*} Seuls les poids du calcul (5*d*, 6*s*, 6*p*/5*f*+6*d*) avec l'espace SOCI No S supérieurs à 10% sont indiqués. ^{*b*} Énergies de transition du premier état J=4 de configuration (5 f^2) au premier état J=4 de configuration (5 f^16d^1).

c Erreur moyenne absolue (Mean Absolute Error) par rapport aux valeurs expérimentales déplacées relativement au premier état J=4 de configuration $(5f^{1}6d^{1})$.

^d Déviation moyenne absolue (Mean Absolute Deviation) par rapport aux résultats FSCC déplacés relativement au premier état J=4 de configuration $(5f^16d^1)$.

 e Erreur moyenne absolu
e $({\rm M}\mathit{ean}$ Absolute Error) par rapport aux valeurs expérimentales brutes.

 f Déviation moyenne absolue (Mean Absolute Deviation) par rapport aux résultats FSCC bruts.

TAB. 8.5: Énergies d'excitation (cm^{-1}) au sein des états de configuration $(5f^{1}6d^{1})$. Les énergies utilisées pour habiller la matrice SO viennent des calculs MRCI+DC.

8.1.3 Conclusion

L'approche SOCI permet d'obtenir une incertitude variant de quelques centaines à quelques milliers de cm^{-1} sur les énergies de transition électronique. Améliorer les résultats impliquerait d'étendre l'interaction de configuration du traitement du couplage spin-orbite et/ou de la corrélation différentielle entre les différentes configurations électroniques.

8.2 Actingles de configuration $(5f^2)$

8.2.1 État de l'art sur PuO_2^{2+}

Phase gazeuse

Dans la perspective de jauger la précision de différentes méthodes à une composante, Ismail *et al.* [5] se sont servis de $UO_2^{2^+}$ et $PuO_2^{2^+}$ comme systèmes tests. Ils ont confirmé que l'état fondamental de $PuO_2^{2^+}$ était ³H_g en accord avec la règle de *Hund*, contredisant ainsi l'étude antérieure de Craw *et al.* [4] qui avaient obtenu l'état ${}^{3}\Sigma_{g}^{-}$ comme état fondamental. Maron *et al.* [6] ont présenté les premiers spectres électroniques de $PuO_2^{2^+}$ incluant le couplage spin-orbite. Leurs résultats sur les états de configuration $(\phi \delta)^2$ sans spin-orbite montrent que les longueurs de liaison sont insensibles à la nature de l'état et que par conséquent les énergies de transition verticales et adiabatiques sont similaires. Clavaguéra-Sarrio *et al.* [8] ont appliqué les méthodes CASPT2 et DDCI pour évaluer l'énergie de corrélation dynamique des états $(\phi \delta)^2$. La prise en compte du couplage *SO* n'influence que très peu le résultat de l'optimisation de géométrie (et ce quel que soit l'état). Les énergies de transition verticale et adiabatique sont donc aussi similaires au niveau spin-orbite. Parallèlement à notre étude, Infante *et al.* [44] ont appliqué la méthode quatre composantes IHFSCC aux calculs des états de configuration $(\phi \delta)^2$. Ces résultats ont servi de référence à notre étude présentée sous forme d'article en cours de rédaction page 101. La Macchia *et al.* [105] ont calculé les premiers états excités du Plutonyle(VI) par une approche à une composante. Les effets de relaxation spin-orbite n'ont pas été considérés dans cette dernière étude.

Phase aqueuse

Eisenstein et Pryce [106] ont mesuré les spectres d'absorption du PuO_2^{2+} en phase aqueuse mais leur attribution des spectres repose sur un ajustement des paramètres du champ cristallin et du couplage spin-orbite aux résultats expérimentaux. La seule étude théorique sur le Plutonyle(VI) hydraté a été menée par Hay *et al.* [10], la méthode DFT est employée pour calculer la corrélation dynamique et le couplage spin-orbite est pris en compte de manière approchée en utilisant l'opérateur spin-orbite de *Pauli* (cf. eq (7.1), page 74). Par ailleurs, aucune étude théorique *ab initio* n'a été menée en phase aqueuse pour confirmer la nature des transitions observées, ce qui vient renforcer la nécessité d'une investigation plus approfondie du spectre du Plutonyle(VI) en phase aqueuse.

8.2.2 État de l'art sur NpO_2^+

Phase gazeuse

Matsika et Pitzer [7] ont calculé les spectres de NpO_2^+ et NpO_2^{2+} avec une méthode une composante en une étape. Ces deux composés ont également été étudiés par Infante *et al.* [44] simultanément à l'étude s'intéressant à la spectroscopie de PuO_2^{2+} (mentionnée ci-dessus).

Phase aqueuse

Matsika *et al.* [9] ont étudié la spectroscopie de NpO_2^+ et NpO_2^{2+} nus et liés à des ligands (ion chlorure ou molécule d'eau) dans le plan équatorial. Ils ont mis en évidence que la brisure de symétrie liée à la présence des ligands rendait possible des transitions initialement interdites dans l'ion nu.

8.2.3 Résultats en Phases gazeuse et aqueuse

Les résultats concernant PuO_2^{2+} et NpO_2^+ en phases gazeuse et aqueuse sont regroupés sous la forme d'un article (inséré page 101).

Le champ cristallin des molécules d'eau influence moins le spectre électronique de PuO_2^{2+} et NpO_2^+ que celui d'U⁴⁺ : la levée de dégénerescence est au plus de 100 cm⁻¹, la présence du continuum polarisable a un effet très faible sur les énergies de transition que ce soit pour le spectre d'absorption ou pour le spectre



FIG. 8.2: Structure de PuO_2^{2+}

d'émission du Plutonyle(VI) ; il n'a donc pas été pris en compte pour le Neptunyle(V). L'état fondamental de PuO_2^{2+} et NpO_2^+ en phase aqueuse est ${}^{3}H_{4g}$ sans intervention de l'état ${}^{3}\Sigma_{g}^{-}$ dans la fonction d'onde.

8.3 Annexes

- C. DANILO, P. WÅHLIN, V. VALLET, J.-P. FLAMENT AND U. WAHLGREN, The importance of electron correlation and intermediate coupling in the spectroscopy of actinides molecules, In : Recent Progress in Computational Sciences and Engineering 7A-B, 1302 (2006).
- C. DANILO, V. VALLET, J.-P. FLAMENT AND U. WAHLGREN, Spin-orbit configuration interaction study of the electronic structure of the 5f² manifold of U⁴⁺ and the 5f manifold of U⁵⁺, J. Chem. Phys. **128**, 154310 (2008).
- C. DANILO, V. VALLET, J.-P. FLAMENT AND U. WAHLGREN, Effects of the first hydration sphere and the bulk solvent on the spectra of the f^2 isoelectronic actinide compounds : U⁴⁺, NpO₂⁺, and PuO₂²⁺, submitted to Phys. Chem. Chem. Phys.

Brill Academic Publishers P.O. Box 9000, 2300 PA Leiden The Netherlands

The Importance of Electron Correlation and Intermediate Coupling in the Spectroscopy of Actinides Molecules

C. Danilo^{1,2}, P. Wåhlin², V. Vallet¹*, J.-P. Flament¹, U. Wahlgren²

¹ Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, UMR CNRS 8523, Université des Sciences et Technologies de Lille 1, F-59655 Villeneuve d'Ascq, France

² Albanova University Center, Fysikum, Stockholm University, SE-10691 Stockholm, Sweden

Received 1 August, 2006; accepted in revised form 12 August, 2006

Abstract: Relativistic correlated spin-orbit calculations have been performed on the $5t^2$ iso-electronic actinyl ions NpO₂⁺ and PuO₂²⁺ and U⁴⁺ to discuss their electronic spectra. We have compared results obtained with relativistic all-electron basis sets and relativistic effective core potentials. The ordering of the low-lying excited states and the transition energies vary with the correlation method used. The perturbative CASPT2 method yields energies systematically lower than that obtained with multi-reference configuration interaction methods. The reasons of this discrepancy are not understood yet. This study is the first step towards the investigation of the magnetic properties of these iso-electronic solvated ions.

Keywords: Actinides, electronic spectra, electron correlation, spin-orbit, intermediate coupling

1. Introduction

NMRD (Nuclear Magnetic Relaxation Dispersion) relaxivity properties of actinide ions are very sensitive to the paramagnetic properties of their electronic ground state. Recent measurements on the two 5f² iso-electronic actinyl ions, NpO₂⁺ and PuO₂²⁺ have shown that the longitudinal nuclear relaxation times are much faster than what would be expected if their ground states were pure ³H₄ states. One interpretation is that there could be a contribution from states of higher energies such as ${}^{3}\Sigma_{0}$ for which there is a poor coupling with the surrounded matrix because of the zero value of the total orbital momentum. This observation raises the question of the nature and the ordering of the low-lying electronic states originating from the $5f^2$ configuration. In this preliminary study, we address this problem by investigating the electronic spectra of the $5f^2$ actinglions (NpO₂⁺ and PuO₂²⁺), and of the U^{4+} ion that has the same electronic configuration but exhibits stronger spin-orbit coupling effects. Because of the presence of open-shells, electron correlation and spin-orbit interactions have to be treated simultaneously. We have used the two-step SO-CI method EPCISO (Effective and Polarized CI-SO), which treats correlation with multi-reference CI or pertubative CASPT2 approaches in the first step and introduces spin-orbit interaction within an intermediate Hamiltonian scheme in the second step of the calculation. The presented results are compared to published data. We discuss the influence of the actinide basis set and correlation on the results.

2. Computational details

In order to compare methods part of the calculations presented here has been performed both at the All-Electron level (AE) and with Relativistic Effective Core Potentials (RECP). In case of RECPs, the cores consist of 32, 33 and 34 electrons for uranium, neptunium and plutonium, respectively. The 5s, 6s, 5p and 6p outer core electrons as well as the 5f, 6d and 7s valence electrons are explicitly treated using Atomic Natural Orbitals (ANO) basis sets associated to these RECPs developed by Dolg *et al.*^{i,ii} i.e., (14s13p10d8f6g)/[6s6p5d4f3g] for the three elements. The AE basis sets are of the ANO type, developed by Roos *et al.* i.e., (26s23p17d13f5g3h)/[10s9p7d5f3g] for the actinides ⁱⁱⁱ and (14s9p4d3f2g)/[5s4p3d2f] for the oxygen atom^{iv}. The calculations of state-energies at the correlated level were carried out using two types of methods: second-order multiconfigurational perturbation

^{*} Corresponding author: valerie.vallet@univ-lille1.fr.

The importance of electron correlation...

1303

theory (CASPT2), and/or the variational Multi-Reference-Configuration-Interaction (MRCI) method or its size-consistent variants, such as Averaged Coupled-Pair Functional (ACPF)^v and Averaged Quadratic Coupled Cluster (AQCC)^{vi}. For uranium, all the orbitals below the 5d shell were frozen; later it will be only specified if the 5d, 6s, 6p and 5f electrons are left frozen (uncorrelated), inactive (correlated) or active (included in the Complete Active Space, CAS). For the two actinyl ions, electrons from the 6s, 6p, $5f_{\sigma}$, $5f_{\pi}$ orbitals of the actinide atom and electrons from the 2s, 2p orbitals of the oxygen atoms were inactive. All orbitals below these were frozen, the $5f_{\delta}$ and $5f_{\phi}$ belonged to the CAS space. The reference spaces consisted of all the states arising from the configurations $5f^2$ for U^{4+} or $\delta_{u}^{r_{1}}\phi_{u}^{1}$, $\delta_{u}^{1}\delta_{u}^{1}$ and $\phi_{u}^{1}\phi_{u}^{1}$ for NpO₂⁺ and PuO₂²⁺. We have calculated the vertical transitions in gas phase for 90 states in the uranium ion and 27 states in the actinyl ions. Geometries were optimized for the ³H state at the ACPF level; the final (Ac-O) distances were 1.74 Å for NpO₂⁺ and 1.67 Å for PuO₂²⁺. All spin-free calculations were performed with MOLCAS^{vii} and/or MOLPRO^{viii} suites of programs. The spin-orbit configuration interaction (SO-CI) calculations were performed on a smaller configuration space than the one used in the electron-correlation step. This space corresponds to the CAS space plus all single excitations on the CAS which contribute to spin-orbit polarization effects. Dynamic electron correlation effects, computed with the methods cited above, were included in the SO-CI calculations by shifting the diagonal elements in the SO matrix were using energies obtained at the CASPT2 or MRCI level. The SO-CI calculations were in most cases performed with the EPCISO^{IX} code.

3. Results and Discussion

3.1. Spin-Free calculations

For the three systems of interest, the ground state was found to be a ³H corresponding to the $5f_{\phi}5f_{\delta}$. As experimental results on U⁴⁺ in gas phase are available^{x, xi}, we looked at U⁴⁺ spectrum in more details. For a given CAS space and a given number of correlated electrons, Table 1 shows that the results depend greatly on the method used, especially regarding the position of the ¹S. When all the electrons except the ones in the 5f shell are frozen, the MRCI is in fact a full-CI calculation; the results show that CASPT2, in comparison with the full-CI, underestimates the transition value from ³H to ¹S. With the two 5f electrons in the CAS and 5d, 6s and 6p electrons inactive, the differences obtained between MRCI (AQCC) and CASPT2 results are even larger. This tendency of CASPT2 to underestimate transition energy concerns all the states we looked at except the ³P and the ¹I states.

Active		5f		5f		6p+5f		
Inactive	/		5d-6s-6p		6s-6p	6s		
Frozen	5d-	6s-6p	/		5d	5	d	
	CI	CASPT2	AQCC	CASPT2	AQCC	ACPF	CASPT2	
³ H	0	0	0	0	0	0	0	
³ F	3847	3725	3323	2527	3092	2774	2470	
^{1}G	4425	4287	4888	4823	4764	4628	4370	
^{1}D	13901	13632	12058	10445	11513	10432	9331	
³ P	18625	18674	15719	14098	15226	13968	13171	
^{1}I	18577	18598	16073	15412	16736	16116	15883	
^{1}S	39332	37038	37492	33890	36466	35465	32711	

Table 1: Vertical 5f-5f transitions of U⁴⁺ in G.P. in cm⁻¹. CASPT2 calculations are performed with an IPEA factor of 0.25.

The results presented in Table 1 suggest that correlating the 5d electrons is not necessary; indeed the largest differences between the transition values obtained with frozen and inactive 5d are 1046 or 663 cm⁻¹ for respectively the ¹S and the ¹I states. As these are the highest states included in our study and as we are mainly interested in describing the ground state, the correlation of the 5d's electrons can safely be neglected in further work. One can however notice that the general trend seems to be a lowering of the transition energies except for one state, the ¹I.

Whereas including the first virtual orbitals, 6d+7s, does not change the results (not shown here), including the 6p electrons in the CAS has the effect of bringing the states closer to each other. The question is then: should the 6p's be included in the CAS calculations? The system studied up to now was the simple naked ion; as soon as we look at the real system of interest, U^{4+} surrounded with water

1304

V. Vallet

molecules, correlation of the lone pair of the coordinated water molecules must be taken into account. Including the 6p of U^{4+} in the CAS space will bring post-CASSCF calculations outside present computational capacities.

3.2. Spin-orbit calculations

In the three systems studied, the ground state is the $\Omega = 4$ component which in dominated by the ³H state; in other Ω components the spin-orbit coupling induces a strong mixing of states.

	U ⁴⁺	NpO ₂ ⁺	PuO_2^{2+}
ECP	9833	9075	10239
AE	12339	10850	12704
Experiment ^x	11514	/	/

Table 2: ³H splitting $\Delta E({}^{3}H_{6}-{}^{3}H_{4})$ in cm⁻¹. MRCI correlated energies have been used for the spin-orbit calculations.

Based on the splitting of the ³H, it is clear that the spin-orbit interaction is stronger for AE than for RECP calculations. There is also an overall overestimation of the spin-orbit splittings in our AE results on U⁴⁺, while there is no general tendency in RECP results. If the correlated energies obtained at the CASPT2 level are used instead of those obtained from MRCI, the AE spectrum agrees better to the experimental one but, as mentioned above, this may be fortuitous, since it is known that CASPT2 underestimates transition energies. This large difference between our MRCI results on U⁴⁺, in particular for the ¹S state, and experimental data is unexpected. We see three possible reasons for this; the first is a problem due to the spin-orbit operator that ends up in too strong spin-orbit effects. Here we should mention that we also performed spin-orbit calculations with the Breit-Pauli operator, as implemented in the MOLPRO code, this did not improve the results; on the contrary, the spin-orbit splittings became, as expected^{xii}, even larger. The second reason could be that the excited states are not well described at the correlated level, which leads to wrong fine-structure state-energies. The third reason might be an erroneous prediction of the position of the ¹S₀ state. Indeed its energy was computed from a parametric fit of the energy levels of the 5f² configuration.^x However, it appears that the position of the ${}^{1}S_{0}$ state is very sensitive to the value of the configuration interaction parameter γ , varying from 45812cm⁻¹ to 43480 cm⁻¹ x, xi, xiii while other energy levels are almost unchanged. This indicates that there is a large uncertainty in the estimate of the ${}^{1}S_{0}$ transition energy. Our spectra on the NpO₂⁺ and PuO₂²⁺ ions differ from previous theoretical works; they disagree not

Our spectra on the NpO₂⁺ and PuO₂^{2⁺} ions differ from previous theoretical works; they disagree not only on the transition values obtained but also on the order of the states. It would be necessary before drawing more advanced conclusions on that point to have benchmark data, such as results from relativistic 4-components correlated calculations.</sup></sup>

4. Prospects and Conclusion

The questions raised here concerning the differences between the various correlated methods are still under investigation. Up to now we have investigated the naked uranium and actinyl ions. The next step is to add the water molecules in the first hydration shell. In a near future we also plan to investigate the magnetic properties

Acknowledgments

We wish to thank Björn Roos and Jean-François Desreux for very stimulating discussions. This study is made as a joint project within the EC supported ACTINET network of excellence. C. Danilo acknowledges support by a mobility fellowship financed by the Région Nord Pas de Calais.

The importance of electron correlation...

References

- W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, Energy-adjusted pseudopotentials for the actinides. Parameter sets and test calculations for thorium and thorium monoxide, *Journal of Chemical Physics* 100, 7535(1994).
- X. Cao, M. Dolg, H. Stoll, Valence basis sets for relativistic energy-consistent small core actinide pseudopotentials *Journal of Chemical Physics* 118, 487(2003).
- [iii] B. O. Roos and P-O Widmark, unpublished(2005).
- [iv] B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryazov, and P.-O. Widmark, Main group atoms and dimers studied with a new relativistic ANO basis set, *Journal of Physical Chemistry A* 108, 2851(2004).
- [v] R. J. Gdanitz, R. Ahlrichs, The averaged Coupled-pair (ACPF): a size-extensive modification of MR-CI (SD), *Chemical Physics Letters* 143 413–420(1988).
- [vi] P. G. Szalay, R. J. Bartlett, Multi-reference averaged quadratic coupled-cluster method: a sizeconsistent modification of multi-reference CI, *Chemical Physics Letters* 214 481(1993).
- [vii] G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady, L. Seijo, MOLCAS: a program package for computational chemistry, *Computational Material Science* 28, 222 (2003)
- [viii] H.-J. Werner and P. J. Knowles, version 2002.1, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, P. J. Knowles, T. Korona, R. Lindh, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, F. R. Manby, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schütz, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, and H.-J. Werner.
- [ix] V. Vallet, L. Maron, C. Teichteil, and J.-P. Flament, A two-step uncontracted determinantal effective Hamiltonian-based SO-CI method, *Journal of Chemical Physics* 113, 1391(2000).
- [x] J. F. Wyart, V. Kaufman and J. Sugar, Analysis of the spectrum of four-times ionized uranium (U5). Phys. Scr., 22:389–396, 1980. *Physica Scripta* 22, 389(1980).
- [xi] C. H. H. Van Deurzen, K. Rajnak J. G. Conway, Uranium five (U V), the ${}^{1}S_{0}$ level, and a parametric analysis of the 5f² configuration. *Journal of the Optical Society of America B* 1, 45(1984).
- [xii] U. Wahlgren, M. Sjovoll, H. Fagerli, O. Gropen, B. Schimmelpfennig, Ab initio calculations of the ${}^{2}P_{1/2}-{}^{2}P_{3/2}$ splitting in the Thallium atom, *Theoretical Chemistry Accounts* **97**, 324(1997).
- [xiii] Z. B. Goldschmidt, Spin-dependent interactions in Uv 5f², Phys. Rev. A 27, 740 (1983).

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 128, 154310 (2008)

Spin-orbit configuration interaction study of the electronic structure of the $5f^2$ manifold of U⁴⁺ and the 5*f* manifold of U⁵⁺

Cécile Danilo,^{1,2} Valérie Vallet,^{1,a)} Jean-Pierre Flament,¹ and Ulf Wahlgren^{2,3} ¹Université de Sciences et Technologies de Lille 1, Laboratoire PhLAM, CNRS UMR 8523, CERLA, CNRS FR 2416, Bât. P5, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France ²Department of Physics, Stockholm University, AlbaNova University Centre, 106 91 Stockholm, Sweden ³NORDITA, AlbaNova University Centre, 106 91 Stockholm, Sweden

(Received 8 October 2007; accepted 4 February 2008; published online 17 April 2008)

The energy levels of the 5*f* configuration of U⁵⁺ and 5*f*² configuration of U⁴⁺ have been calculated in a dressed effective Hamiltonian relativistic spin-orbit configuration interaction framework. Electron correlation is treated in the scalar relativistic scheme with either the multistate multireference second-order multiconfigurational perturbation theory (MS-CASPT2) or with the multireference single and double configuration interaction (MRCI) and its size-extensive Davidson corrected variant. The CASPT2 method yields relative energies which are lower than those obtained with the MRCI method, the differences being the largest for the highest state ¹S₀ of the 5*f*² manifold. Both valence correlation effects and spin-orbit polarization of the outer-core orbitals are shown to be important. The satisfactory agreement of the results with experiments and four-component correlated calculations illustrates the relevance of dressed spin-orbit configuration interaction methods for spectroscopy studies of heavy elements. © 2008 American Institute of *Physics*. [DOI: 10.1063/1.2888560]

I. INTRODUCTION

The interest of investigating the electronic spectroscopy of actinide ions is often related to their luminescence properties that may vary with the local environment around the actinide ion and thus contain information on their coordination.¹ Luminescent transitions of actinide ions in aqueous solution are well known for trivalent and hexavalent oxidation states such as Am(III), Cm(III), Bk(III), Cf(III), Es(III), and U(VI).¹ Luminescence of tetravalent actinides, and, in particular, tetravalent uranium has been extensively studied in the solid state. In crystals doped by the U⁴⁺ ion, luminescence may have different origins depending on the relative position of the $5f^2$ and 5f6d manifolds. When the highest state of the $5f^2$ manifold, 1S_0 , is immersed in the 5f6d band and the lowest (emitting) state does not overlap with the other $5f^2$ energy levels, strong, broad, and fast UV $5f6d \rightarrow 5f^2$ emission is observed, like in fluoride hosts $(LiYF_4, YF_3)^{2,3}$ or in Cs_2ZrCl_6 chloride matrices.⁴⁻⁶ How-ever, if the ${}^{1}S_0$ is lower in energy but close to the 5*f*6*d* band, nonradiative decay to the ${}^{1}S_{0}$ may occur after absorption to the 5f6d states and may be followed by emission from the ${}^{1}S_{0}$ state.^{7,8} Barandiarán and Seijo⁶, Ordejón and co-workers⁹⁻¹¹ have studied with *ab initio* quantum chemical methods the effect of fluoride versus chloride environments on the energy levels of the $5f^2$ and 5f6d manifolds by comparing the computed spectra in two isostructural lattices, Cs₂GeF₆ and Cs₂ZrCl₆. They have shown that Cl-to-F substitution increases the energies of the $5f^2$ level as a result of a stronger ligand field. This suggests that the relative position of the ${}^{1}S_{0}$ with respect to the 5*f*6*d* manifold and thus the

nature of the luminescent state depend on the local environment.

Luminescence has also been observed recently for U⁴⁺ in aqueous solution by Kirishima *et al.*¹² By comparing the absorption bands to that of U⁴⁺ free ion, U(IV) bromide complexes and U⁴⁺ doped ThBr₄ matrix, they assigned the absorption bands in the energy range of 7000–45 000 cm⁻¹ to $5f^2$ levels. The transition at 40 820 cm⁻¹ is assigned to the ${}^{1}S_0$, highest state of the $5f^2$ manifold, and is about 2800 cm⁻¹ lower in energy than in the free ion. The excitation spectra clearly indicate that luminescence arises from deexcitation of the ${}^{1}S_0$ state to the lower $5f^2$ levels. Very intense and broad absorption bands are observed at higher energies, 48 000 cm⁻¹, and beyond. They may be identified with $5f^2 \rightarrow 5f6d$ transitions or charge-transfer excitations.¹³

The experimental information we have briefly summarized makes the U4+ ion an interesting system to study theoretically, with the aim of computing the positions of all $5f^2$ levels, and, in particular, that of the highest ${}^{1}S_{0}$ excited state. In order to investigate the electronic spectra of actinides, one needs to treat with rigorous methods the relativistic and electronic interactions that couple the electrons in the uranium ion. If solvated complexes are considered, the ion-solvent interactions must also be well described. The latter can be achieved within an approximate model that describes the solvated ion with a molecular cluster including the ion and its first hydration sphere, embedded in a continuum model.^{14,15} However, previous theoretical studies on the spectrum of U⁴⁺ have shown that accurate calculations of the $5f^2$ energy levels even in gas phase are difficult because relativistic and correlation effects are strongly intertwined.

Seth *et al.*¹⁶ used the multiconfiguration Dirac–Fock configuration interaction (MCDF-CI) method to make a de-

128, 154310-1

© 2008 American Institute of Physics

^{a)}Electronic mail: valerie.vallet@univ-lille1.fr.

^{0021-9606/2008/128(15)/154310/9/\$23.00}

154310-2 Danilo et al.

tailed review of the influence of the different excitations on the transition energies. They observed that the inclusion of the double excitations from the 5d to the virtual orbitals causes an increase of all the transition energies, while those from 5d to 5f accounting for the internal correlation effects tend to make the low J states move down in energy while the high J states go up. Thus, the agreement they obtained with the experimental value varied greatly with the different excitations considered.

Infante et al.¹⁷ have performed relativistic Dirac-Coulomb-Breit intermediate Hamiltonian Fock-space coupled-cluster (DCB-XIH-FSCC) calculations both with the extended uncontracted basis set of Malli et al.¹⁸ including up to h functions and the somewhat smaller basis set suggested by Fægri.¹⁹ More electron correlation was included than in the calculations of Seth et al.¹⁶ The comparison of the computed energy levels to experimental gas phase data²⁰ is quite satisfactory for all states except the ${}^{1}S_{0}$, with a mean absolute average error of 357 cm⁻¹ with the Breit interaction. How-ever, the position of the ${}^{1}S_{0}$, 45 611 cm⁻¹ with the Breit interaction, is overestimated by about 2000 cm⁻¹ compared to the experimental value, 43 614 cm⁻¹, reported by Van Deurzen et al.²¹ Infante et al. have also carried out Dirac-Coulomb-Breit second-order multiconfigurational perturbation theory (CASPT2) calculations. Despite the fact that the errors relative to the experiment are larger than those obtained with the DCB-XIH-FSCC method, the mean absolute error is still rather low, 825 cm⁻¹. It is noteworthy that the CASPT2 method places the ${}^{1}S_{0}$ state at 43 361 cm⁻¹, about 2250 cm⁻¹ lower in energy than the coupled-cluster method, but in very good agreement with the experimental value.

Barandiarán and Seijo⁶ have used the CASPT2 method^{22–25} with the relativistic *ab initio* model potential (AIMP) method.²⁶ They diagonalized the Wood–Boring spin-orbit Hamiltonian in the basis of a small CI space defined by the 5*f* and 6*d* active orbitals plus all single excitations and introduced electron correlation via an effective spin-orbit free state-shifted Hamiltonian. They observed that this spin-orbit Hamiltonian overestimates spin-orbit interactions and applied a downscaling factor of 0.9. They also noted that some of the highest fine-structure levels, such as those of the ³*P* and ¹*I* were about 1000 cm⁻¹ too high and applied an empirical correction of -1000 cm^{-1} . They obtained a very reasonable result for the ¹*S*₀ state, 43 278 cm⁻¹.

In this study, we are revisiting the spectrum of the free U⁴⁺ ion using a two-step CI approach similar to that used by Barandiarán and Seijo, but using the Douglas–Kroll–Hess relativistic Hamiltonian.^{27,28} Our aim is to analyze further which effects are responsible for the significant variations of the $5f^2$ levels and in particular that of the 1S_0 , and to establish the accuracy of spin-orbit methods based on an LS-coupled spin-orbit free reference.

As part of the benchmarking exercise, we use various methods to handle electron correlation, the perturbative CASPT2, the multireference single and double CI with sizeextensive corrections. We also investigate the effect of the 93

J. Chem. Phys. 128, 154310 (2008)

choice of the active space. The effect of spin-orbit polarization is discussed in the case of the single 5f unpaired electron in U⁵⁺.

II. COMPUTATIONAL DETAILS

In quantum chemical approaches, one important difference between light and heavy elements is the need to take into consideration relativistic effects for the heavy elements. The relativistic effects are divided into two groups, scalar and magnetic (spin-orbit, spin-spin, etc.). Relativistic effects can be included starting from a scalar relativistic calculation in the Russell-Sanders coupling scheme, either by variationperturbation calculations or by a spin-orbit (SO)-CI starting with a spin-orbit free reference, or through two-or fourcomponent Dirac-Fock based methods. In the present study we have used SO-CI starting with a spin-orbit free reference, using the Douglas-Kroll-Hess Hamiltonian both for the scalar and the spin-orbit calculations. In all calculations presented here, the uranium atom is described by the allelectron atomic natural orbitals relativistic core correlation basis set optimized by Roos et al.²⁹ with the (26s23p17d13f5g)/[10s9p7d5f3g] quadruple-zeta quality contraction scheme.

A. Spin-orbit free calculations

The calculations of state energies at the correlated level were done with CASPT2 (Refs. 22-25) using the ionization electron potential affinity corrected zeroth-order Hamiltonian,³⁰ and with the variational multireference single and double configuration interaction (MRCI or MR-SDCI) without or with the size-extensive Davidson correction (DC).³¹ For testing purposes, we have also used the thirdorder multiconfigurational perturbation theory (CASPT3, or RS3) as implemented in the MOLPRO package.³² This scheme uses the generalized Fock zeroth-order Hamiltonian.²² The preliminary step of these calculations was a state average complete-active-space self-consistent field (CASSCF) generating all possible determinants from the $5f^2$ electronic configuration yielding 28 singlet states and 21 triplet states whose orbitals were optimized in two separate CASSCF calculations using either C_i or D_{2h} symmetry. All states are inherently multiconfigurational. Throughout the calculations, all the orbitals below the 5d shell were frozen; the 5d, 6s, and 6p inner orbitals were either uncorrelated (frozen), considered correlated (inactive) or included in the complete active space. The spin-orbit free calculations were done with MOLCAS³³ or MOLPRO³² suites of programs.

B. Spin-orbit calculations

In a SO-CI, the spin-orbit free basis set should contain all important spin-orbit free states which contribute to the final (two-component) wave function. In a full CI, all possible states are, of course, included, but this would normally not be the case for limited expansions. In any case, with a limited expansion all important configurations should be included in the reference, which is the normal procedure also in the spin-orbit free case with methods such as MRCI or CASPT2.

154310-3 The $5f^2$ manifold of U⁴⁺ and the 5*f* manifold of U⁵⁺

J. Chem. Phys. 128, 154310 (2008)

Active Inactive Frozen			5f 6s,6p 5d					5 <i>d</i> ,6	5f 5s,6p 	
State		MRCI+DC		CASPT2			MRCI+DC	Ν	IRCI	CASPT2
³ <i>H</i>	0			0			0		0	0
^{3}F		2 887		2 710			3 040	-	3 441	2 672
^{1}G		4 728		4 582			4 994		5 173	4 843
^{1}D		10 806		10 570			11 260		2260	10 451
^{3}P		14 256 14 622				14 495		6 325	14 229	
^{1}I		16 296		16 420			15 762	10	5 713	15 535
^{1}S		35 383	35 383 33 563				36 780	39	9 822	33 964
Active Inactive Frozen	6p, 6, 5,	6p, 5f $6s$ $5d$		6p,5f 5d,6s		5f,6d 6s,6p 5d		6d ,6p	6p,5f,6d 6s 5d	
State	MRCI+DC	CASPT2	MRCI+DC	CASPT2	MRCI+DC	CASPT2	MRCI+DC	CASPT2	MRCI+DC	CASPT2
³ <i>H</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
^{3}F	2 764	2 530	2 854	2 615	2 880	2 836	3 025	2 799	2 821	2 810
^{1}G	4 615	4 384	4 785	4 500	4 780	4 254	4 792	4 4 4 0	4 738	4 613
^{1}D	10 401	9 354	10 518	9 243	10 666	10 729	10 860	10 638	10 708	10 426
^{3}P	13 928	13 211	13 780	12 955	14 112	15 364	14 105	15 068	14 062	14 184
^{1}I	16 090	15 917	15 333	15 045	16 320	16 547	15 605	15 726	16 264	16 128
^{1}S	35 353	32 740	36 393	33 259	35 545	35 501	36 210	35 987	35 516	35 296

TABLE I. Energy levels (cm^{-1}) of the 5 f^2 manifold of U⁴⁺ computed at the spin-orbit free level with various correlation methods, various definition of the CAS and frozen orbital space. Changes in the ordering of the states are marked in italics.

For an atom or an ion with two electrons in an f shell all components of all possible f^2 states must be included in the reference in a SO-CI calculation. Diagonalizing only the reference, using a suitable set of molecular orbitals to describe the individual states, would correspond to a variationperturbation (VP) calculation of the atomic spectrum. If all single excitations from the partially occupied orbitals in the reference are included in the CI expansion, both electronic (scalar) orbital relaxation and differential spinor relaxation will be accounted for in the final wave function, as shown in Ref. 34. The next natural extension of the CI expansion would be to include single excitations also from doubly occupied orbitals. If all single excitations are included the resulting CI would correspond to a spin-orbit CIS, and so forth.

In addition to calculating the atomic spectrum of U^{4+} , we also considered U^{5+} with only one *f* electron. The spectrum of U^{5+} has been studied experimentally by Kaufman and Radziemski,³⁴ and theoretically by Infante *et al.*,¹⁷ using the four-component intermediate Hamiltonian Fock space coupled-cluster method.

In the present study of U^{4+} , we have included all states generated by distributing two electrons in the 5*f* shell, a total of 91 states. The orbital basis was obtained from a CAS calculation on the triplet states of U^{4+} , where the orbitals were simultaneously optimized for all states. For both U^{5+} and U^{4+} studies, five sets of calculations were done: Diagonalizing the reference only (which is equivalent to a variation-perturbation calculation, No *S*), adding excitations from the 5*f* orbitals to the reference, (*S*-*f*), adding single excitations from the 5*d* and 5*f* orbitals (*S*-*spf*), and including all single excitations from the 6*s*, 6*p*, 5*d*, and 5*f* orbitals (*S-spdf*). The lacking dynamic correlation was included through an effective Hamiltonian approach (dressing) defined by the projection of the correlated spin-orbit free CASPT2 or MRCI energies onto the SO-CI space.^{35,36} In practice, this is achieved by modifying the (spin-orbit free) diagonal elements in the SO Hamiltonian. Spin-orbit integrals were calculated in the mean field approximation using the AMFI code³⁷ implemented in the MOLCAS suite of programs.³³ All SO-CI calculations have been performed with the EPCISO code.³⁶

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Spin-orbit free correlated energies

The accuracy of different types of methods was first investigated by comparing transition energies derived from perturbative and variational calculations with the same number of correlated electrons (5d, 6s, 6p) and the same CAS (5f). The results are presented in the top section of Table I. At the spin-orbit free level, the ground state is ${}^{3}H$ as expected by Hund's rule and as found in previously published studies.^{6,16,17,38} Table I shows that, in particular, the ${}^{1}S$ level is sensitive to the method used. The variational MRCI method corrected for the size-extensivity error always gives higher excitation energies for the ${}^{3}H$ to ${}^{1}S$ transition, by up to several thousands of wave numbers, than CASPT2. For the remaining transitions from the ${}^{3}H$ state, the different methods give values within 809 cm⁻¹. In the following discussion, we assume for the time being that the Davidson corrected MRCI (MRCI+DC) results can be taken as a

154310-4 Danilo et al.

J. Chem. Phys. 128, 154310 (2008)

TABLE II. Energy levels (cm^{-1}) of the $5f^2$ manifold of U^{4+} computed at the spin-orbit free level with various correlation methods, starting from a CAS reference with different active spaces, and all occupied orbitals outside the active space kept frozen in the post-CASSCF treatment. Changes in the ordering of the states are marked in italics.

Active Frozen State	5f 5d,6s,6p			6p,5f 5d,6s		5f,6d 5d,6s,6p		6p,5f,6d 5d,6s	
	MRCI	CASPT2	CASPT3	MRCI	CASPT2	MRCI	CASPT2	MRCI	CASPT2
³ <i>H</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
${}^{3}F$	3 847	3 725	4 151	2 999	2 697	3 846	3 838	3 020	2 934
^{1}G	4 425	4 294	5 020	4 724	4 346	4 4 2 6	4 375	4 715	4 550
^{1}D	13 901	13 632	14 871	11 173	9 991	13 899	13 843	11 315	11 012
${}^{3}P$	18 625	18 674	19 487	15 133	14 112	18 622	18 657	15 129	15 035
^{1}I	18 577	18 597	18 609	16 748	16 400	18 576	18 580	16 857	16 658
¹ S	39 332	37 038	43 161	37 451	33 534	39 323	39 027	36 562	36 062

reference. We will discuss the accuracy of the sizeextensivity Davidson correction in Sec. III A 3.

1. Comparison of perturbative and variational methods; influence of the size of the CAS

To understand the origin of the discrepancies between CASPT2 and MRCI results, we have performed a series of CASPT2 and MRCI calculations varying the size of the CAS and keeping all other occupied shells frozen. The results are presented in Table II. In columns 2-4 of Table II, only two electrons from the 5f shells are correlated. In this case, the MRCI is, in fact, a full CI. Both CASPT2 and MRCI methods yield very similar transition energies, except for the highest ${}^{1}S$ for which CASPT2 underestimates its position by about 2300 cm⁻¹, compared to MRCI. The comparison of the transition energies computed at the CASSCF level (not reported here) and at the MRCI level shows that the contributions of dynamic electron correlation lower all transition energies, by up to 3119 cm⁻¹, for the lowest states but by a large quantity, about 10 000 cm⁻¹, at the MRCI level and $12\ 200\ \text{cm}^{-1}$ at the CASPT2 level for the ¹S state. The discrepancy, 2200 cm⁻¹, between MRCI and CASPT2 evaluations of the dynamic electron correlation for the latter state simply indicates that some of these contributions appear at higher order of perturbation theory and thus cannot be treated by the second-order CASPT2 method. At the third order of perturbation theory, CASPT3, the transition energies slightly increase by up to 1200 cm⁻¹ for the lowest states. However, the increase for the ${}^{1}S$ state is large, 6123 cm⁻¹, placing it at 43 161 cm⁻¹, about 3800 cm⁻¹ higher than the MRCI value. This drastic change points out that the perturbation series is not converged at third order and that the perturbative treatment should be extended further.

A way to cure this problem is to enlarge the CAS. This enables one to include the most important contributions at the variational level in the zeroth-order CAS treatment, thus reducing the perturbative contributions. In the CASPT2 calculations, which included only the 5f shell in the active space (see top of Table I), we have noted significant contributions to the first-order wave functions and to the secondorder energies from excitations that involved either the 6pouter-core orbitals and/or the 6d virtual orbitals. We have thus tried to enlarge the active space to include them into the zeroth-order CAS, first keeping all other doubly occupied orbitals frozen (see columns 5–10 in Table II).

When the active space includes the 6p shell, almost all transitions energies and, in particular, that to the ${}^{1}D$, ${}^{3}P$, ${}^{1}I$ and ${}^{1}S$ states are shifted downward both at the MRCI and CASPT2 levels, the effect being more pronounced at the CASPT2 level than at the MRCI level. The discrepancy between the two methods for the ${}^{1}S$ state remains and is even larger, 3900 cm⁻¹, than that observed with the small 5*f* CAS, 2300 cm⁻¹.

Including the 6*d* orbitals together with the 5*f* orbitals into the active space has a small influence on the lowest excited states but significantly increases the transition to the ¹*S* state at the CASPT2 level, placing it at 39 027 cm⁻¹, very close to the value predicted by the MRCI, 39 323 cm⁻¹. The differences between CASPT2 and MRCI numbers are significantly reduced to about 50 cm⁻¹ for the lowest states and about 300 cm⁻¹ for the ¹*S* state. This reveals the importance of angular correlation of the 5*f* electrons in the ¹*S* state.

The last test considers all three 6p, 5f, and 6d shells in the active space. The addition of the 6p and 6d orbitals to the CAS shifts downward almost all transition energies as observed from the comparison between the 5f and 5f,6p calculations. This indicates that the correlation effects of the 6p occupied and 6d virtual orbitals are additive.

The same trends discussed above are observed when more electrons are correlated as shown by Table I except with the biggest CAS. However, we should first underline that the MRCI+DC transition energies are very stable with respect to the size of the active space, suggesting that the variational treatment of dynamical electron correlation accurately treats all the contributions that are not included at the zeroth order in the CAS. The picture is different for the CASPT2 method and we shall now focus on the deviations between the MRCI+DC results and the CASPT2 ones as a function of the choice of the active space.

When the active space includes in addition to the 5f shell the 6p electrons the states are brought closer to each other whatever method is used and regardless whether the 5d electrons are correlated or not (Table I). The transition energies which are most affected are the ones to ${}^{1}D$ and the ${}^{3}P$ states; they change by as much as 405 and 1441 cm⁻¹ for the variational and the perturbative methods, respectively (with

154310-5 The $5f^2$ manifold of U⁴⁺ and the 5*f* manifold of U⁵⁺

TABLE III. Spin-orbit splitting in cm⁻¹ of the ${}^{2}F$ ground state of U(V) and error to the experimental value (Ref. 34) computed at different levels of theory. The SO-CI calculations were performed using a configuration space that includes either the 5*f* electron configuration (no *S*), or the 5*f* plus all single excitations out of the 5*f* orbitals, and the outer-core 5*d*, valence 6*s* and 6*p* orbitals.

Method	Ref.	ΔE (SO)	Error (expt.)
DC-XIH-FSCC	17	7 883	224
DCB-XIH-FSCC	17	7 598	-11
No S		8 022	413
S-f		8 048	439
S-spf	This work: SO-CI	8 596	987
S-df		7 318	-292
S-spdf		7 906	297
Expt.	34	7 609	

the 5*d* orbitals frozen). It is noteworthy that the effects arising from the 6p active orbitals are smaller when the closelying occupied orbitals 5*d* and 6*s* are correlated (see Table I) than when those shells were kept frozen in the post CASSCF treatment (see Table II).

Adding the 6d orbitals into the active space (the CAS is 5f,6d) shifts all CASPT2 transition energies upward except that of the ${}^{1}G$ state. This increase of the active space also affects the ${}^{1}D$ and ${}^{3}P$ states by about 200 and 800 cm⁻¹, respectively, but in this case the effect on the ${}^{3}H{}^{-1}S$ transition is large, up to 2023 cm^{-1} depending on whether the 6d orbitals are active or not. The introduction of the 6p shell into the active space (the CAS becomes 6p, 5f, 6d) essentially lowers the transition energies at the CASPT2 level and has a small influence on the transition energies at the MRCI level (at most 60 cm^{-1}). The differences between the two sets of CASPT2 results range between 200 and 400 cm⁻¹ except for the ${}^{3}P$, for which it is 1180 cm⁻¹. The 6*d* orbital is the one that has the largest correlation contribution (angular contribution) to the $5f^2$ manifold and these effects cannot be accurately treated perturbatively but must be treated at the CAS level. The contributions of the outer-core 6p orbitals on the ${}^{3}H$ - ${}^{1}S$ transition is smaller, and one could thus discard them from the CAS calculation to keep the size of the active space reasonable (with the 5f and 6d orbitals), in particular, for calculations on coordinated complexes of the $U^{4\scriptscriptstyle +}$ ion.

2. The importance of correlating the 5d electrons

With the small 5f active space, the excitation energy obtained at the MRCI+DC level for the ³*H* to ¹*S* transition is 36 780 cm⁻¹ (Table I) when the 5*d* electrons are correlated, and 35 383 cm⁻¹ (Table I) when they are frozen. The difference, 1397 cm⁻¹, is significant. The corresponding difference obtained with CASPT2 is only 401 cm⁻¹ (see Table I). Significant differences are also found for the ³*P*, ¹*I*, ¹*D* states, while the effect on the three lowest states is small (at most 266 cm⁻¹). The overall effect is that the discrepancies between the Davidson corrected MRCI and CASPT2 increase when the 5*d* electrons are correlated; the difference in the ³*H* to ¹*S* transition energy increases from 1820 (Table I) to 2816 cm⁻¹ (Table I). However, the influence of the correlation of the 5*d* shell is smoothened if one uses the above



FIG. 1. Spin-orbit free energies (dashed lines) of the ${}^{2}F$ state and spin-orbit free energies (plain lines) of the ${}^{2}F_{5/2}$ to ${}^{2}F_{7/2}$ levels, with respect to the one configuration spin-orbit free energy (no *S*).

recommended active space 5f,6d. Then, the transition energies vary by at most 800 cm⁻¹, and the differences between MRCI+DC and CASPT2 levels are of the same order regardless whether the 5d electrons are correlated or not.

3. Accuracy of the Davidson size-extensivity correction

The size-extensivity correction as estimated by the Davidson correction (cf. columns 4 and 5 in the top section of Table I) is modest for all states except the ${}^{1}S$ state, where it is surprisingly significant, about 3000 cm⁻¹. It is thus important to assess the accuracy of the Davidson correction for this state. The two-electron calculations discussed above in Sec. III A 1 can be used to estimate the size-extensivity error in the Davidson corrected MRCI calculation on the transition to the ${}^{1}S$ state since the CASPT2 method is size extensive. If we assume that the intrinsic error in the CASPT2 method for the small 5f active space is associated primarily with the open-shell configurations in the active space, then the difference between CASPT2 and MRCI results with only two correlated electrons could be used as an approximate correction to the CASPT2 calculations where the 6s, 6p, and 5d electrons are correlated, in the spirit of Miralles et al.³⁹ who suggest that the 5d, 6s, and 6p inner electrons correlation is similar for all states at second-order perturbation theory. The correction factor, as obtained from the ${}^{1}S$ results in the first two columns in Table II, is 2300 cm⁻¹. Applying this correction to the CASPT2 excitation energy obtained in the calculation where 5d, 6s, and 6p orbitals are correlated (column 6 in the top section of Table I), we obtain an excitation energy of about 36 300 cm⁻¹, that is 500 cm⁻¹ lower than the MRCI+DC result. The Davidson correction for the MRCI calculation with a frozen 5d orbital is 2277 cm^{-1} , which is, as expected, smaller than that obtained with the 5d electrons correlated. Applying the same correction as above to the CASPT2 calculation with frozen 5d electrons (column 3 in the top section of Table I) gives an excitation energy which is about 500 cm⁻¹ higher than the MRCI+DC result. The differences are minor, and thus this rather crude estimate of the accuracy of the Davidson correction makes it unlikely that the size-consistency error contributes significantly to the dif-

154310-6 Danilo et al.

ference between the MRCI+DC and the CASPT2 calculation where part of the inner electrons are correlated.

To summarize, the MRCI+DC results are almost independent of the size of the active space, while CASPT2 requires that at least the correlating virtual 6*d* shell is included in the active space to properly account for the angular correlation of the two 5*f* electrons. While this effect is striking for the transition energy to the ${}^{1}S$ state, it also exists for the ${}^{3}P$ state to a smaller extent.

B. Spin-orbit calculations

1. Spectrum of U(V)

Uranium(V) has only one 5*f* electron, and the spin-orbit free ground state is ${}^{2}F$. The reference state is spanned by the seven degenerate configurations in ${}^{2}F$ (if only alpha spin is considered), corresponding to one electron in each of the seven 5*f* orbitals. Dynamic correlation cannot be included through a dressing procedure, since at the spin free level there is only one (degenerate) reference state.

The sevenfold degenerate ${}^{2}F$ ground state of U(V) is split into two states by the spin-orbit effect, a fourfold degenerate ${}^{2}F_{7/2}$ state and a threefold degenerate ${}^{2}F_{5/2}$ state. The excitation energies are reported in Table III as well as in Fig. 1.

The ground state of U(V), having a less than half-filled 5*f* shell, is ${}^{2}F_{5/2}$ in accordance with Landé's rule. The experimental excitation energy for the ${}^{2}F_{5/2}$ to ${}^{2}F_{7/2}$ excitation is 7609 cm⁻¹.³⁴ Infante *et al.*¹⁷ report an excitation energy of 7833 cm⁻¹ without and 7598 cm⁻¹ with the Breit correction.

At the variation perturbation level, we obtain an excitation energy for the ${}^{2}F_{5/2}$ to ${}^{2}F_{7/2}$ transition of 8022 cm⁻¹, in reasonable agreement with Infante *et al.*¹⁷ and with the experiment.³⁴ The single excitations from only the *f* shell changed the excitation energy to 8048 cm⁻¹, which is negligible. Including the single excitations from 6*s*, 6*p*, and 5*f* (*S-spf*) gave an excitation energy of 8596 cm⁻¹, a large shift in the wrong direction. Adding the excitations from the 5*d* orbital (*S-spdf*) changed the excitation energy to 7906 cm⁻¹, in good agreement with Infante *et al.*¹⁷ and in fair agreement with experiment.³⁴ Including only single excitations from the 5*d* and 5*f* shells resulted in a large downward shift of the excitation energy to 7318 cm⁻¹.

The large effects of including single excitations from the doubly occupied orbitals are surprising. The ground state ${}^{2}F_{5/2}$ is stabilized by 34 539 cm⁻¹ at the S-spf level and by 40 425 cm⁻¹ at the *S*-spdf level, while the effect is smaller at the S-df level, 6359 cm⁻¹. At the VP (no S) and S-f levels, Landé's interval rule is strictly obeyed, with a ratio of 4/3 for the energy difference between the spin-orbit free energy and the ${}^2F_{7/2}$ and ${}^2F_{5/2}$ states respectively, while both states are below the spin-orbit free level for all cases where single excitations from the doubly occupied orbitals 5d, 6s, and 6pare included (S-spf, S-df, and S-spdf cases). In fact, the energy lowering at the spin-orbit free level is only 169, 568, and 399 cm⁻¹ for the S-spf, S-spdf and S-df cases, respectively. This means that this large effect is not due to electron correlation at the spin-orbit free level but to SO-CI effects induced by second-order contributions from the single exciJ. Chem. Phys. 128, 154310 (2008)

tations out of the outer-core 5*d*, 6*s*, and 6*p* orbitals. It is also noteworthy that the SO-CI effect on the splitting of the ${}^{2}F_{7/2}$ and ${}^{2}F_{5/2}$ levels has the same amplitude but with opposite signs for the *S-spf* and *S-df* cases.

We have no immediate explanation for these results but a conclusion is that for U(V) one should either do the calculations at the variation-perturbation level, possibly including single excitations from the 5f shell, or including all single excitations from the doubly occupied orbitals in the near valence region. The conclusion is most probably valid also for other oxidation states and for other early actinides.

2. U(IV)

Results obtained at the SO-CI level for U(IV) with different active spaces, with and without correlating the 5delectrons, are shown in Table IV, which also includes information on the main spin-orbit free states contributing to each spin-orbit state (percentages obtained from the S-spdf calculation with a dressing from the MRCI calculation where 5felectrons are in the CAS and 5*d*, 6*s*, and 6*p* are correlated). Unless otherwise stated, the dressing is obtained from the Davidson corrected MRCI calculations. For few cases, CASPT2 spin-orbit free energies were used. Included in the table is also the mean absolute error (MAE) with respect to the experiment and with respect to the results obtained by Infante *et al.*¹⁷ (presented in Table V). We use the same definition of MAE as Infante et al., that is, the sum of the absolute differences between the calculated energies and the experimental values, divided by the number of excited levels.

Four different dressings, calculated at the MRCI+DC level, were considered: (1) From an active space containing the 5f and the 6d orbitals correlating the 5d, 6s, and 6pelectrons, (2) the same active space but without correlating 5d, (3) only 5f active and correlating the 5d, 6s, and 6pelectrons, (4) and finally from a calculation with 5f active but only correlating the 6s and 6p electrons. For each dressing, two SO-CI calculations were performed: A VP calculation only diagonalizing the reference and an S-spdf calculation. Two additional calculations were performed when the CAS includes only 5f orbitals: An S-df calculation and an S-spf calculation. The effect of including excitations from 5f(results not reported) is small compared to VP, at most 200 cm⁻¹. Similar to U(V), including only the single excitations from 6s, 6p, and 5f results leads to an upward shift of all excitation energies, while including only the single excitations from the 5d and 5f shifts all energies downward. Even though the MAE to experimental data is smaller with the latter SO-CI space, we know from the calculation on U(V) that this space strongly underestimates SO coupling and that all single excitations from the 6s, 6p, 5d, and 5fshould be included in the CI expansion. Similar to U(V) the quality of the VP and the S-spdf results are very similar, with MAE to experiment of about 1060 cm⁻¹.

The effect of the chosen SO free dressing energies is noticeable but not large. Including 6d in the active space, in general, improves the results, while correlating the 5d electrons has the opposite effect. The largest errors are thus

154310-7 The $5f^2$ manifold of U⁴⁺ and the 5f manifold of U⁵⁺

J. Chem. Phys. 128, 154310 (2008)

TABLE IV. Excitation energies (cm⁻¹) and mean absolute errors (MAE) with respect to the experimental data and DC-XIH-FSCC calculations (Ref. 17) of the $5f^2$ manifold of U⁴⁺. The SO-CI calculations were performed using a configuration space that includes either the $5f^2$ electron configuration (no *S*), or the $5f^2$ plus all single excitations out of the 5d, 6s, 6p, 5f orbitals, *S-spdf*, or the $5f^2$ plus all single-excitations out of the 5d, 5f orbitals, *S-spdf*, or the $5f^2$ plus all single-excitations out of the 6s, 6p, 5f orbitals, *S-spdf*, or the $5f^2$ plus all single-excitations out of the 6s, 6p, 5f orbitals, *S-spdf*. Different spin-orbit free correlated energies obtained at the MRCI+DC level were used to dress the SO-CI matrix. Changes in the ordering of the states are marked in italics.

	Active Inactive Frozen	5f,6d 5d,6s,6p 			5f,6d 6s,6p 5d		5f 5d,6s,6p 			5f 6s,6p 5d				
J	Weight of LS state ^a	S-spdf ^b	S-spdf	No S	S-spdf	No S	S-spdf ^b	S-spdf	S-df	S-spf	No S	S-spdf	No S	Expt. ^c
4	$85\%^{3}H+9\%^{1}G$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	$83\% {}^{3}F + 12\% {}^{1}D$	4 345	4 501	4 381	4 362	4 2 3 4	4 174	4 559	4 423	4 629	4 444	4 404	4 280	4 161
5	95% ³ H	6 4 3 5	6 392	6 540	6 412	6 562	6 396	6 379	5 841	7 067	6 526	6 406	6 555	6 137
3	95% ³ F	9 316	9 455	9 530	9 343	9 413	9 1 5 6	9 490	8 892	10 172	9 566	9 371	9 442	8 984
4	$46\% {}^{3}F + 41\% {}^{1}G$	9 598	9 819	9 918	9 692	9 786	9 666	9 883	9 330	10 549	9 984	9 729	9 824	9 434
6	91% ³ H	12 059	12 010	12 227	12 054	12 276	12 012	12 005	11 080	13 166	12 222	12 054	12 277	11 514
2	$53\% {}^{1}D + 32\% {}^{3}P + 10\% {}^{3}F$	17 598	17 531	17 386	17 288	17 135	17 202	17 740	17 028	18 368	17 605	17 434	17 288	16 465
4	$48\% {}^{3}F + 45\% {}^{1}G$	17 053	17 289	17 557	17 153	17 415	17 132	17 358	16 236	18 750	17 629	17 192	17 456	16 656
0	89% ³ P	18 947	18 170	17 699	17 969	17 484	18 027	18 431	17 943	18 636	17 974	18 157	17 678	17 128
1	95% ³ P	21 813	20 960	20 759	20 801	20 594	20 974	21 210	20 393	21 866	21 021	21 009	20 810	19 819
6	$91\% \ ^{1}I$	23 905	23 744	23 786	24 258	24 323	23 693	23 882	23 033	24 797	23 930	24 395	24 466	22 276
2	$63\% {}^{3}P + 31\% {}^{1}D$	26 482	25 998	26 079	25 789	25 858	25 834	26 234	24 943	27 545	26 325	25 969	26 046	24 653
0	89% ¹ S	45 986	46 189	45 923	45 431	45 135	44 097	46 602	45 196	47 674	46 354	45 367	45 070	43 614
M	AE(exp)	1 058	935	912	809	781	627	1078	516	1865	1062	887	863	
M.	AE(DCB-XIH-FSCC)	739	616	616	520	600	565	759	244	1546	743	609	660	

^aOnly weights from the (5d, 6s, 6p/5f) *S-spdf* calculation of LS terms larger than 8% are given. ^bCASPT2 correlated energies were used to dress the SO-CI matrix.

^cReferences 20 and 21.

found for the calculation with a dressing from 5f in the active space and correlating the 6s, 6p, and 5d electrons. In that case, results in better agreement with experiments are obtained with a dressing from CASPT2 mostly because

of the low ${}^{3}H$ to ${}^{1}S$ excitation energy, as illustrated by the small change in the error compared to the results of Infante *et al.*¹⁷ However, *S-spdf* with a dressing from 5*f* and 6*d* active and correlating 6*s*, 6*p*, and 5*d* yields consistent

TABLE V. Comparison of calculated and experimentally measured energy levels in cm^{-1} of the $5f^2$ configuration of U⁴⁺. Mean absolute errors (MAE) with respect to experimental data are reported.

	MRCI+DC ^a						
S-spdf		No S					
J	This	study	CASPT2 WB-AIMP ^b	DCB-XIH-FSCC ^c	DCB-MCDF-CI ^d	Expt. ^e	
4	0	0	0	0	0	0	
2	4 501	4 381	4 056	4 202	3 844	4 161	
5	6 392	6 540	6 320	6 070	6 012	6 1 3 7	
3	9 455	9 530	8 925	8 974	8 624	8 984	
4	9 819	9 918	9 276	9 404	9 278	9 434	
6	12 010	12 227	11 779	11 420	11 116	11 514	
2	17 531	17 386	16 727	16 554	15 816	16 465	
4	17 289	17 557	16 581	16 630	15 853	16 656	
0	18 170	17 699	17 232	17 837	16 199	17 128	
1	20 960	20 7 59	20 044	20 441	18 942	19 819	
6	23 744	23 786	22 330	22 534	22 131	22 276	
2	25 998	26 079	24 986	24 991	23 379	24 653	
0	46 189	45 923	43 278	45 611	43 847	43 614	
MAE	935	912	180	357	492		

^aThe CAS involves the 5*f* and the 6*d* orbitals; the 5*d*, 6*s*, and 6*p* orbitals were correlated (See Table IV). ^bReference 6.

^cReference 17.

^dReference 16.

^eReferences 20 and 21.

154310-8 Danilo et al.

CASPT2 and MRCI+DC SO transition energies although deviations to experiment are a few hundred cm^{-1} larger than for other results. We thus recommend to use this correlation scheme to study the spectroscopy of coordinated U⁴⁺ complexes.

C. Comparison with other theoretical works and experimental data

A comparison with previous calculations and experiment is shown in Table V. We have chosen to compare to our (5d,6s, 6p/5f, 6d) S-spdf results. The best calculations to date on the f-f transitions in U(IV) are in our opinion those reported by Infante *et al.*¹⁷ In general, our calculated excitation energies are larger than those reported in Ref. 17, but the overall agreement is satisfactory with a MAE of about 620 cm^{-1} for both *S*-spdf and VP. The error compared to the experiment is larger, since both we and Infante et al. in most cases overestimate the excitation energies. A noticeable feature is that the accuracy provided by the two-components CASPT2-based method used in Ref. 6 appears much better than ours. However, Barandiarán and Seijo⁶ added a scaling factor to the SO operator, and, in addition, the ${}^{3}P$ and ${}^{1}I$ were shifted downward by 1000 cm⁻¹. The good result is thus, in part, due to parameter fitting (which of course is an acceptable procedure in many cases).

The four-components results are useful as benchmark data since they indicate the maximum accessible accuracy in a theoretical spectrum. Even if the discrepancies between the four-components values and the results shown here are quite large, one should keep in mind the limitations of the first class of methods since MCDF-CI can only be applied to atoms and relativistic coupled-cluster calculation to systems with at most two holes and/or electrons outside the reference closed-shell system, while the scope of the methods used here is much larger. The rather good agreement with the experimental spectrum confirms that despite the strong spin-orbit coupling, the Russell–Saunders scheme combined with a MR-SDCI dressing is satisfactory for predicting the U⁴⁺ spectrum with reasonable accuracy.

Seth et al.¹⁶ have used the MCDF-CI method but with a limited set of virtual spinors because of the limitations of the MCDF-CI code. Their calculated excitation energies are consistently lower than any other, even than the results of Barandiarán and Seijo if one looks at the energies before the scaling is applied.⁶ They explored the effect of different classes of excitations on the $5f^2$ levels. All transitions except that to the ${}^{1}S_{0}$ state vary within a few hundred wave numbers when the CI space is increased, while the transition to the ${}^{1}S_{0}$ state varies by several thousand wave numbers. With the largest CI space and including the Breit term and the size-extensive Davidson's correction the ${}^{1}S_{0}$ state appears at 43 847 cm⁻¹ in surprisingly good agreement with experiment.²¹ Eliav *et al.*,³⁸ Infante *et al.*¹⁷ and Seth *et al.*¹⁶ have all noted that the effect of the Breit interaction is small, at most few hundred wave numbers. It is noteworthy that the four-component DCB-XIH-FSCC calculations from Ref. 17 give a similar error for the transition between J=4 (³H) to J=0 (¹S) as our MR-SDCI dressed SO-CI calculations.

J. Chem. Phys. 128, 154310 (2008)

IV. CONCLUSIONS

We have investigated the accuracy of two-step relativistic spin-orbit configuration interaction methods on the spectroscopy of U(V) and U(IV) ions. Electron correlation was treated either at the variational level (MR-SDCI) or at the perturbation level (CASPT2). The CASPT2 method yields transition energies that are systematically lower than MR-SDCI. The largest discrepancies, 1000-3000 cm⁻¹, are observed for the ${}^{1}D$, ${}^{3}P$, and ${}^{1}S$. Some of these states, ${}^{1}S$ and ^{1}D , have determinants with a greater number of electron pairs than in the ${}^{3}H$ ground state. The reasons of these observations are not fully understood; however, it appears that CASPT2 is very sensitive to the size of the CAS. This indicates that strong correlation effects are present, in particular, angular correlation of the 5f orbitals by the 6d orbitals, which are best treated at the variational level if one is not limited by the size of the CAS. We have also shown that correlation of outer-core 5d orbitals has a minor influence on the lowest excited states of the $5f^2$ manifold, but increases up to 1300 cm⁻¹ the transition energy toward the highest ${}^{1}S_{0}$ state.

Spin-orbit polarization effects of the 5f orbitals are small, while that of the 6s, 6p, and 5d outer-core orbitals are large [about 10% of the U(V) splitting] and have opposite contributions. This implies that within a SO-CI approach, either no single excitation (or possibly excitations out of the 5f orbitals only) or all single excitations from all three 5d, 6s, and 6p shells should be considered to properly account for the competition between the latter shells.

In summary, despite the large uncertainty in the position of the highest ${}^{1}S_{0}$ state, the overall agreement between our results and both experimental data and four-component benchmark calculations is very satisfactory. This confirms that SO-CI approaches can predict the spectra of actinide ions with a reasonable accuracy and can be used with confidence to study the spectroscopy of actinide complexes.

ACKNOWLEDGMENTS

We wish to thank Björn Roos and Florent Réal for fruitful discussions. CERLA is supported by the Ministère chargé de la Recherche, Région Nord-Pas de Calais and FEDER. Parts of the computations have been carried out at the CRI (Centre de Ressources Informatiques), on the IBM-SP3 which is supported by the "programme de calcul intensif et parallèle" of the ministère chargé de la Recherche, the Région Nord/Pas de Calais and the Fonds Européen de Développement des Régions. Computational resources have also been provided by the Institut de Développement et de Ressources en Informatique Scientifique du Centre National de la Recherche Scientifique (IDRIS-CNRS) (Contract No. 71859) and by the Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur, CINES France (Project No. phl2531).

¹G. Geipel, Coord. Chem. Rev. 250, 844 (2006).

- ²S. V. Godbole, A. G. Page, Sangeeta, S. C. Sabharwal, J. Y. Gesland, and M. D. Sastry, J. Lumin. 93, 213 (2001).
- ³N. Yu. Kirikova, M. Kirm, J. C. Krupa, V. N. Makhov, G. Zimmerer, and J. Y. Gesland, J. Lumin. **97**, 174 (2002).

154310-9 The $5f^2$ manifold of U⁴⁺ and the 5f manifold of U⁵⁺

- ⁴W. Xu, S. Dai, L. M. Toth, and J. R. Peterson, Chem. Phys. **193**, 339 (1995).
- ⁵P. A. Tanner, J. Dexpert-Ghys, Z. W. Pei, and J. Lin, Chem. Phys. **215**, 125 (1997).
- ⁶Z. Barandiarán and L. Seijo, J. Chem. Phys. **118**, 7439 (2003).
 ⁷M. Genet, P. Delamoye, N. Edelstein, and J. Conway, J. Chem. Phys. **67**, 1620 (1977).
- ⁸C. Khan Malek and J. C. Krupa, J. Chem. Phys. 84, 6584 (1986).
- ⁹B. Ordejón, L. Seijo, and Z. Barandiarán, J. Chem. Phys. 123, 204502
- (2005). ¹⁰B. Ordejón, M. Karbowiak, L. Seijo, and Z. Barandiarán, J. Chem. Phys.
- **125**, 074511 (2006).
- ¹¹ B. Ordejón, V. Vallet, J.-P. Flament, L. Seijo, and Z. Barandiarán, J. Lumin. **126**, 779 (2007).
- ¹² A. Kirishima, T. Kimura, R. Nagaishi, and O. Tochiyama, Radiochim. Acta **92**, 705 (2004).
- ¹³J. L. Ryan and C. K. Jørgensen, Mol. Phys. 7, 17 (1964).
- ¹⁴C. J. Cramer and D. G. Truhlar, Chem. Rev. (Washington, D.C.) **99**, 2161 (1999).
- ¹⁵ J. Tomasi, B. Mennucci, and R. Cammi, Chem. Rev. (Washington, D.C.) 105, 2999 (2005).
- ¹⁶M. Seth, K. G. Dyall, R. Shepard, and A. Wagner, J. Phys. B 34, 2383 (2001).
- ¹⁷ I. Infante, E. Eliav, M. J. Vilkas, Y. Ishikawa, U. Kaldor, and L. Visscher, J. Chem. Phys. **127**, 124308 (2007).
- ¹⁸G. L. Malli, A. B. F. Da Silva, and Y. Ishikawa, Phys. Rev. A 47, 143 (1993).
- ¹⁹K. Fægri, Chem. Phys. **311**, 25 (2005).
- ²⁰J. F. Wyart, V. Kaufman, and J. Sugar, Phys. Scr. 22, 389 (1980).
- ²¹C. H. H. Van Deurzen, K. Rajnak, and J. G. Conway, J. Opt. Soc. Am. B 1, 45 (1984).

J. Chem. Phys. 128, 154310 (2008)

- ²² K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski, J. Phys. Chem. **94**, 5483 (1990).
- ²³ K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, and B. O. Roos, J. Chem. Phys. 96, 1218 (1992).
- ²⁴ A. Zaitsevskii and J.-P. Malrieu, Chem. Phys. Lett. **233**, 597 (1995).
- ²⁵ J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, and L. Serrano-Andrés, Chem.
- Phys. Lett. 288, 299 (1998).
- ²⁶L. Seijo, Z. Barandiarán, and B. Ordejón, Mol. Phys. **101**, 73 (2003).
- ²⁷ M. Douglas and N. M. Kroll, Ann. Phys. 82, 89 (1974).
- ²⁸B. A. Heß, Phys. Rev. A 33, 3742 (1986).
- ²⁹ B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å Malmqvist, V. Veryazov, and P. O. Widmark, J. Phys. Chem. A **108**, 2851 (2004).
- ³⁰G. Ghido, B. O. Roos, and P.-Å. Malmqvist, Chem. Phys. Lett. **396**, 142 (2004).
- ³¹S. R. Langhoff and E. R. Davidson, Int. J. Quantum Chem. 8, 61 (1974).
- ³²H.-J. Werner, P. J. Knowles, and R. Lindh, MOLPRO, version2006.1, a package of *ab initio* programs, 2006 (see http://www.molpro.net).
 ³³G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Verya-
- ³³G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady, and L. Seijo, MOLCAS, a program package for computational chemistry, 2003.
- ³⁴ V. Kaufman and L. F. Radziemski, Jr., J. Opt. Soc. Am. **66**, 599 (1976).
- ³⁵ R. Llusar, M. Casarrubios, Z. Barandiarán, and L. Seijo, J. Chem. Phys. 105, 5321 (1996).
- ³⁶ V. Vallet, L. Maron, C. Teichteil, and J.-P. Flament, J. Chem. Phys. **113**, 1391 (2000).
- ³⁷ B. Schimmelpfennig, AMFI, an Atomic Mean-Field Integral program, 1996.
- ³⁸E. Eliav, U. Kaldor, and Y. Ishikawa, Phys. Rev. A **51**, 225 (1995).
- ³⁹ J. Miralles, O. Castell, R. Caballol, and J.-P. Malrieu, Chem. Phys. **172**, 33 (1993).

100

Effects of the first hydration sphere and the bulk solvent on the spectra of the f^2 isoelectronic actinide compounds: U⁴⁺, NpO₂⁺, and PuO₂²⁺

Cécile Danilo

Université Lille 1 - Sciences et Technologies, Laboratoire PhLAM, CNRS UMR 8523, CERLA, CNRS FR 2416, Bât P5, Cité Scientifique, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France and Department of Physics, Stockholm University, AlbaNova University Centre, 106 91 Stockholm, Sweden

> Valérie Vallet^{*} and Jean-Pierre Flament Université Lille 1 - Sciences et Technologies, Laboratoire PhLAM, CNRS UMR 8523, CERLA, CNRS FR 2416, Bât P5, Cité Scientifique, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

> > Ulf Wahlgren

Department of Physics, Stockholm University, AlbaNova University Centre, 106 91 Stockholm, Sweden and NORDITA, AlbaNova University Centre, 106 91 Stockholm, Sweden

(Dated: July 20, 2009)

The spectra of the $5f^2$ isoelectronic actinide compounds U⁴⁺, NpO₂⁺, and PuO₂²⁺ have been investigated theoretically both in gas phase and in solution. In the latter case the solvent was modelled by a saturated first hydration sphere, five water molecules for NpO_2^+ , and PuO_2^{2+} and eight for U^{4+} , and a continuum model describing the remaining solvent. The transition energies and oscillator strengths were obtained at the spin-orbit level using the relativistic wave function based multi-configuration methods CASPT2 (complete active space with second-order perturbation theory) and MRCI+DC (Davidson corrected multi-reference configuration interaction), followed by a spin-orbit CI based on a dressed effective spin-orbit Hamiltonian. This study is an attempt to contribute to an enhanced understanding of the electronic structure of tetravalent actinide ions and actinyl (V) and (VI) ions. The spin-orbit MRCI and spin-orbit CASPT2 transitions energies have been compared for the bare ions, leading us to the conclusion that the spin-orbit CASPT2 approach is reasonably accurate and can be used with confidence for the calculation of the hydrated species. The first hydration sphere and the bulk solvent lift degeneracies, but the effect on the transition energies is fairly small for the two actinglions, while it is larger, up to several thousands wave numbers for U^{4+} . The calculations allowed us to make assignments of the experimentally observed absorption spectra for all species. The computed transition energies and intensities compared favourably with experiment.

I. INTRODUCTION

Optical absorption and luminescence spectroscopies of actinide ions are very useful techniques to probe the complexation behaviour of actinide complexes. Indeed, the position and intensity of absorption bands depend on the coordinated ligand since the ligand field strength may vary from one ligand to the other, and the ligand field symmetry may forbid or allow certain transitions.¹ It is therefore of interest to study the electronic structure of solvated actinides and to compare actinide systems which are isoelectronic. Indeed, while actinide ions form strong actingl AnO_2^{2+} species in oxidation states (VI) and (V) they exist as single charged ions for oxidation states (IV) and (III).² In actinglions, the 5f orbitals participate in the An - O triple bonds, leaving only the nonbonding $5f_{\phi}$ and $5f_{\delta}$ orbitals accessible for unpaired electrons.³ The situation is different in An^{n+} ions (n = 3, 4) where all seven 5f orbitals can accept electrons. One may thus expect important differences in the electronic structure of isoelectronic systems.

This question was raised by recent nuclear magnetic resonance dispersion (NMRD) experiments on the iso-

electronic NpO₂⁺, PuO₂²⁺, and U⁴⁺ ions,^{4,5} which have a $5f^2$ electronic configuration. NpO₂⁺, and PuO₂²⁺ have unexpectedly larger relaxivity than the isoelectronic U⁴⁺ ion, suggesting dissimilarities in their electronic ground state and electronic structure. The ground state of U^{4+} is a ${}^{3}H$ $(m_{L} = \pm 5 = m_{l}(\pm 3) + m_{l}(\pm 2))$, according to Hund's rule. Several theoretical studies using wave-function based relativistic correlated methods of neptunyl(V),^{6–8} plutonyl(VI),^{8–13} and U⁴⁺ ion^{14–17} have confirmed the ${}^{3}H$ character of the ground state. On the contrary, Density functional theory (DFT) studies by Craw *et al.*¹⁸ and Hay *et al.*¹¹ have found a ${}^{3}\Sigma_{g}^{-}$ ground state with $m_{L} = 0 = m_{l}(3) + m_{l}(-3)$ or $m_{L} = 0 = m_{l}(2) + m_{l}(-2)$. However, this assignment cannot be correct since DFT as a single-determinant method cannot give a ${}^3\Sigma_g^-$ state that consists of two Slater determinants. If one makes the hypothesis that the ground states of the two $5f^2$ actingl systems are dif-ferent from that of U⁴⁺ or that the ${}^{3}H_{g}$ and ${}^{3}\Sigma_{g}^{-}$ state may mix because of the ligand field contribution of the first hydration sphere one may explain the NMR relaxivities data. Indeed, while a high L or L_z value would have a short electronic relaxation time, a $^3\Sigma_g$ state because

of its null value of the L or L_z quantum number should result in a long relaxation time.⁴

The electronic structure of these systems is also relevant for the analysis of optical spectroscopic data, both for the assignment of the absorption spectra^{7,19–21} and the interpretation of the origin of the luminescence of U^{4+} in aqueous solution^{19,20} and of plutonyl(VI) in crystalline $Cs_2U(Pu)O_2Cl_4$,²² which was observed for the first time very recently.

Kirishima et al.^{19,20} have recorded the absorption and luminescence spectra of U⁴⁺. The transition at 40820 cm⁻¹ is assigned to the ¹S₀, highest state of the $5f^2$ manifold, and is about 2800 cm⁻¹ lower in energy than in the free ion.^{23,24} The excitation spectra clearly indicate that luminescence arises from de-excitation of the ¹S₀ state to the lower $5f^2$ levels. Very intense and broad absorption bands are observed at higher energies, 48000 cm^{-1} , and beyond. They may be identified with $5f^2 \rightarrow 5f6d$ transitions or charge-transfer excitations.²⁵ Although it is clear that the bands in the energy range of 7000 to 40000 cm⁻¹ correspond to $5f^2$ levels, a precise assignment calls for a theoretical investigation.

Eisenstein and $Pryce^{21}$ were the first to attempt to assign the absorption spectra of NpO_2^+ and PuO_2^{2+} in solution using a model Hamiltonian where the parameters for the spin-orbit coupling and the ligand field are fitted to experimental data. Matsika et al.^{6,7} have improved the calculations significantly by using a spin-orbit configuration interaction method (SOCI) to analyse the spectrum of solvated NpO_2^+ . Since all low-lying states for the isolated ions have the same parity, ligands must break the inversion symmetry for electronic transitions to appear. For that purpose, Matsika $et \ al.^7$ have carried out model calculations with one, three, five chloride anions, and five water molecules. Using computed oscillator strengths they assigned the spectra and showed that, in addition to the configurations involving only the nonbonding orbitals, configurations in which the antibonding π_u orbitals are occupied appear from 13000 cm⁻¹ and beyond. Their study is the most complete up-todate but they did not investigate the influence of bulk solvent effects. Apart from the 1966 study by Eisenstein and Pryce,²¹ the discussion of the absorption spectrum of solvated PuO_2^{2+} rests on relativistic correlated calcula-tion of the bare PuO_2^{2+} system.^{8,10,12,13} New calculations where the first hydration sphere and the bulk solvent are taken into account are thus motivated.

To shed light upon the nature of the electronic ground state and electronic structure of the $5f^2$ isoelectronic systems, we decided to conduct a systematic investigation, starting with the bare ions and studying next the hydrated systems to monitor the influence of the first hydration sphere and of bulk solvent effects. The calculations on the bare ion use an effective spin-orbit configuration interaction method where correlation can be treated either with the size-extensive Davidson corrected multireference configuration interaction method (MRCI+DC) or with the complete active space plus second-order perturbation theory (CASPT2). In section III A we will compare our results to the best values reported so far by Infante et al.^{8,16} with the four-component Dirac-Coulomb Intermediate Hamiltonian Fock-Space Coupled-Cluster (DC-IHFSCC) method, but also to other theoretical studies.^{6,10,12,13} Discrepancies between the results point out the difficulty of treating accurately and on equal footing electron correlation and spin-orbit coupling, and of the importance to use proper correlation methods. In the present study we have used the CASPT2 approach to compute the spectra of the hydrated species; CASPT2 is affordable in terms of computational cost and of satisfying accuracy. The computed electronic transitions and oscillator strengths together with the analysis of the states in terms of those of the corresponding bare ions will help us for the interpretation of the experimental spectra as discussed in Section IIIB.

II. DETAILS OF THE CALCULATIONS

A. Chemical models for the solvated U^{4+} , NpO_2^+ , and PuO_2^{2+} ions

To compute the spectra of the hydrated f^2 ions, we have chosen a model which treats the water molecules of the first hydration sphere explicitly. This molecular cluster is embedded in a continuum solvent model that accounts for bulk solvent effects. Like all actinyl(VI) and actinyl(V) ions, NpO₂⁺ and PuO₂²⁺ bind five water molecules in the equatorial plane.^{26–28} The hydration number of U⁴⁺ is less certain. Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) studies estimated it between 8 and $11.^{29-31}$ Density functional theory calculations by Tsushima and $Yang^{32}$ concluded that the U⁴⁺ has nine water molecules in the first coordination sphere, the energy difference to the eight and ten hydrated isomers being computed at 38.9 and 103.8 kJ/mol, respectively. ¹⁷O NMR experiment by Farkas *et al.*³³ have predicted that the rate of water-exchange in uranium(IV) is $k_{ex} = (5.5 \pm 0.7) \ 10^6 \ s^{-1}$. The slightly positive activation entropy $\Delta S^{\dagger} = 3 \pm 15 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ suggests a dissociatively activated interchange mechanism. This indicates that the hydration number of the uranium(IV) aqua ion fluctuates. We thus chose to use the octahedral eight coordinated isomer U⁴⁺ because its high symmetry D_{4h} helps to reduce the computation time of the electronic spectra calculations. It is however clear that a more realistic modelling implies to compute the spectra for all statistically relevant isomers.

B. Details on the scalar relativistic correlated methods

The spin-free relativistic calculations were done at the all-electron level with relativistic effects included through

the second-order Douglas-Kroll Hess Hamiltonian.^{34,35} The wave functions were obtained from state-average CASSCF, SA-CASSCF, which included all states of interest. In the case of the bare and solvated U⁴⁺ systems, the active space used to compute the $5f^2$ manifold comprises not only the 5f orbitals but also the 6d orbitals that bring about significant angular correlation of the 5f orbitals as shown in our previous paper.¹⁷ The $5f^2$ electronic configuration gives rise to a total of 28 singlet states and 21 triplet states whose orbitals were optimised in two separate CASSCF calculations using either C_i (MOLCAS calculations) or D_{2h} symmetry (MOLPRO calculations). For the NpO₂⁺ and PuO₂²⁺ bare and solvated systems, the active spaces correspond to two electrons distributed in the four nonbonding δ_u and ϕ_u orbitals. This corresponds to 10 singlet and 6 triplet states. In the case of the bare neptunyl system, we have also extended the active space with two unoccupied π_u^* orbitals.

Dynamic correlation contributions were obtained using perturbative multi-state CASPT2 (MS-CASPT2)^{36–38} using the ionisation potential electron affinity (IPEA) corrected zeroth-order Hamiltonian.³⁹ In the calculation of the spectrum of the bare NpO_2^+ ion with the largest active space (2 electrons distributed in the two unoccupied π_u^* orbitals and the four nonbonding δ_u , ϕ_u orbitals), we used an imaginary level shift of 0.12 a.u. in the CASPT2 calculation to prevent the appearance of intruder states. This level shift parameter was taken as the lowest value, which gave balanced reference weights for all the electronic states. The multi-reference configuration interaction (MRCI) method^{40,41} with the Davidson size-extensivity correction $(DC)^{42}$ was also used for the bare systems. However, that method could not be applied to the solvated complexes because of the too large CI spaces and only CASPT2 calculations could be performed.

All spin-orbit free CASPT2 calculations were carried out with the MOLCAS⁴³ package, while the MOLPRO⁴⁴ quantum chemistry package was used for the MRCI ones. The SO-CI calculations were performed with the EPCISO⁴⁵ program interfaced with MOLCAS.⁴³ To estimate and discuss the perturbative effect of the first hydration shell and the continuum solvent on the electronic levels of U⁴⁺, NpO₂⁺, and PuO₂²⁺, we have computed the overlap between the kets of the solvated complexes $|\Psi_i^{An-solv}\rangle$ and of the bare ions $|\Psi_{k,J,M_J}^{An}\rangle$ with the TRANSO program.⁴⁶

$$S_{ki} = \langle \Psi_{k,J,M_J}^{An} | \Psi_i^{An-solv} \rangle \tag{1}$$

To do so the spin-orbit $|\Psi_{k,J,M_J}^{An}\rangle$ and $|\Psi_i^{An-solv}\rangle$ wave functions must have the same number of electrons. For this purpose the space of atomic and molecular orbitals of the actinide ion has been extended with those of the (H₂O)_n system computed independently. The wave function $|\Psi_{k,J,M_J}^{An}\rangle$ of this composite system is the tensor product of the "stand-alone" actinide $|\Psi_{k,J,M_J}^{An-0}\rangle$ and sol3

vent cage $|\Psi_0^{H_2O}\rangle$:

$$|\Psi_{k,J,M_J}^{An}\rangle = \mathcal{A}|\Psi_{k,J,M_J}^{An-0}\rangle \otimes |\Psi_0^{H_2O}\rangle \tag{2}$$

No excited state of the water cage in considered in this expansion, and so does its polarisation. These kets are not orthogonal and the overlap of equation 1 is just a rough estimate of the coefficients of $|\Psi_{k,J,M_J}^{An}\rangle$ in the expansion of $|\Psi_i^{An-solv}\rangle$.

C. Bare complexes

All-electron atomic natural orbitals relativistic core correlation basis sets (ANO-RCC) were used to describe the atoms in U⁴⁺, NpO₂⁺, and PuO₂²⁺. On the actinide, we used a (26s23p17d13f5g3h) primitive basis contracted to a quadruple- ζ size [10s9p7d5f3g],⁴⁷ and on oxygen the (14s9p4d3f2g) primitive basis set contracted to a quadruple- ζ size [5s4p3d2f].⁴⁸ The geometry of the bare actinyl ions was optimized at the MRCI+DC level of calculation with the MOLPRO package.⁴⁴ In the correlation step, the 1s oxygen atomic orbitals, and all actinide core orbitals below the 5d orbitals were kept frozen. To test the influence of outer-core correlation effects, the actinide 5d orbitals were either frozen or correlated.

D. Solvated complexes

The geometries of the solvated complexes $[U(H_2O)_8]^{4+}$, $[NpO_2(H_2O)_5]^+$, and $[PuO_2(H_2O)_5]^{2+}$ were optimized with the B3LYP density functional^{49,50} using the Gaussian package.⁵¹ In these calculations, the actinide atoms were described by a small-core energy consistent pseudopotential (ECP60MWB)⁵² with the corresponding segmented basis set.^{53,54} All oxygens, including the yl-oxygens, and hydrogens were described with TZVP basis sets.^{55,56}

For the calculations of spectra, the central actinide and actinyl units were described with the same basis sets as in the bare complexes calculations (see previous section IIC). Triple- ζ valence plus polarisation (TZVP) basis sets suggested by Schäfer et al.^{55,56} were used to treat the oxygen and hydrogen of the water molecules. In the CASPT2 calculations, the actinide orbitals below the 6s were kept frozen as well as the 1s oxygen atomic orbitals of the yl-oxygens and water molecules. Bulk solvent effects on the spectrum were accounted for by the non-equilibrium CPCM model.⁵⁷ In general, one should optimise the slow component of the reaction field of the solvent for the initial state (ground state for an absorption spectrum or emitting excited state for an emission spectrum) and the fast component for each electronic states of interest by running as many CASSCF calculations as the number of roots. However, this approach is computationally expensive and numerically unstable because of convergence problems in the CASSCF step.

We have thus used a simpler approach in which both the fast and slow components are optimized for the initial state in a single SA-CASSCF calculation.

E. Spin-orbit calculations

The effect of spin-orbit coupling was obtained by a dressed effective Hamiltonian relativistic spin-orbit configuration interaction (SO-CI) scheme,⁴⁵ where the lacking dynamic correlation was included via an effective spin-orbit Hamiltonian where the energy differences between the spin-free states spanned by the SO-CI space and the CASPT2 states were used to shift the diagonal matrix elements of the initial SOCI Hamiltonian.^{45,58} The orbital basis was obtained from a SA-CASSCF calculation on the triplet states when no bulk solvent effects were considered. For the non-equilibrium CPCM calculations, the molecular orbital basis used in the SO-CI step, was taken from the equilibrium state average CASSCF calculation that involves the "initial state" (See section IID). The SO-CI determinant space corresponds either to the same active space as that used for the spinfree correlated calculations (no single excitations, No S), or in the case of the actinyl ions, includes in addition single excitations from the nonbonding orbitals δ_u and ϕ_u of the two acting ions into the virtual orbitals (S-f).

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

Our discussion will be divided in two parts. The first part describes the spectra of the bare actinglions, starting with the plutonyl ion, since this species has been more studied theoretically than neptunyl. Estimates of the importance of the correlation of the actinide 5d electrons and of the effect of spin-orbit polarization have been performed for that species only. Next we turn to the spectrum of the bare neptunyl ion. In both cases, our results will be compared to computational data from the literature. Mean absolute deviations (m.a.d.) with respect to the best theoretical values available so far, that is that of IHFSCC published by Infante $et \ al.^8$ are reported at the bottom of Tables I, II, and III. The second part of the discussion will focus on the spectra of the solvated species, and on the discussion of bulk solvent effects. The subsection on $[U(H_2O)_8]^{4+}$ is rather lengthy since we did a very detailed investigation of this system, complementing our recently published work.¹⁷

A. Spectra of the bare PuO_2^{2+} and NpO_2^+ ions

1. Electronic spectrum of plutonyl(VI)

Table I displays the results for the spectrum of plutonyl obtained at the SO-CI level with different definitions of the SO-CI space (No S or S-f), by dressing the effective Hamiltonian matrix with either CASPT2 or MRCI+DC correlated energies obtained for two different frozen orbital spaces. First we will discuss the effect of the correlation of the 5d electrons and then that of the SO-CI configuration space.

A general trend is that the SO-MRCI+DC method yields on the average higher transition energies than the SO-CASPT2 method. Especially the highest state, $0^+_a,$ is about 1500 to 2100 cm^{-1} higher in energy with the former method than with the latter, depending on the SO-CI space and the correlation space. The same effect was found for U⁴⁺.^{17,59} For the other states, the differences are smaller than 1000 cm^{-1} . The only exception is the highest 6_g state, which is lowered by 1248 and 1262 cm^{-1} for the 5*d* correlated and frozen, respectively. The correlation of the 5d electrons decreases marginally the transition energies at the SO-CASPT2 level, and the largest effects, 1041 cm^{-1} and 574 cm^{-1} , were found for the highest 5_g and 6_g states, respectively. At the SO-MRCI+DC level, 5d correlation shifts some states up and some others down, but the largest energy changes are 568, -677, and -561 cm⁻¹ for the highest 0_q^+ , 5_g and 6_a states, respectively. Although not fully negligible, the correlation of the 5d orbitals does not appear to be crucial for the overall accuracy of the plutonyl spectrum; the m.a.d. with respect to the IHFSCC results of Infante et $al.^8$ is improved by 158 cm⁻¹ at the SO-CASPT2 level, while it does not change at the SO-MRCI+DC level. This is in agreement with the observations made for the bare U^{4+} spectrum.^{17,59} We thus conclude that we can exclude the 5d orbitals from the dynamical correlation treatment without deteriorating significantly the accuracy. This will help to keep the computational cost reasonable when calculations on the solvated actinide complexes will be performed.

The influence of the choice of the SO-CI configuration space has also been tested. In our previous study on U^{5+} and U^{4+} ,¹⁷ we have noted that the single excitations from the outer-core 6p and 5d shells yielded opposite contributions to the SO splitting of U^{5+} , while single excitations out of the 5f orbitals had negligible contributions. We therefore concluded that either none or all single-excitations out of the core orbitals had to be considered in the SO-CI treatment. However, Fromager $et \ al.^{60}$ have shown that single excitations from the singly-occupied 5f orbitals to the virtuals are important when treating actinul ions as they account for scalar (electrostatic) relaxation effects in the excited reference states. We thus consider here only single excitations from the nonbonding δ_u and ϕ_u orbitals to the virtual orbitals that are coupled with the former by the spin-orbit operator. This yields 956 determinants in the SO-CI space. The extra computational cost is minimal. The result is an increase of all transition energies by several hundred wave numbers. The second 0_g^+ and the third 1_g states bear the largest upward shifts, of about 1305 and 1080 cm^{-1} , respectively. On the basis of these findings, single-excitations will always be included for the calcu-
TABLE I: Comparison of the vertical excitation energies in cm^{-1} for $\text{PuO}_2^{2^+}$ computed for the equilibrium geometry 1.65 Å at the dressed SOCI levels with, or without the 5d orbitals frozen, and with various SOCI spaces (No S or S-f). Mean absolute deviations (m.a.d.) with respect to the DC-IHFSCC results of Ref. 8.

			SO-CA	SPT2		SO-MR	CI+DC	$IHFSCC^{a}$
		5d fr	ozen	5d correlated	5d fr	ozen	5d correlated	5d frozen
Ω	weight of the $\Lambda - \Sigma$ states ^b	No S	S-f	S-f	No S	S-f	S-f	
4_{g}	95% $^{3}H_{g}$	0	0	0	0	0	0	0
0_g^+	$54\% {}^{3}\Sigma_{g}^{-}+26\% {}^{3}\Pi_{g}+18\% {}^{1}\Sigma_{g}^{+}$	3019	2979	2969	3534	3488	3562	2530
1_{g}	$50\% {}^{3}\Pi_{g} + 26\% {}^{3}\Sigma_{g}^{-} + 22\% {}^{1}\Pi_{g}$	5083	5175	5121	5872	5942	6046	4870
5_{g}	99% $^{3}H_{g}$	7040	7475	7474	7035	7464	7471	6700
0_{g}^{-}	100% $^3\Pi_{ m g}$	10689	11334	11237	11500	12140	12266	10334
1_{g}	$69\% {}^{3}\Sigma_{g}^{-}+22\% {}^{1}\Pi_{g}$	11212	11532	11530	11766	12091	12170	10983
0_g^+	$61\% {}^{3}\Pi_{g} + 29\% {}^{1}\Sigma_{g}^{+}$	11067	12375	12325	11909	13214	13338	11225
2_{g}	$98\% \ ^{3}\Pi_{g}$	13382	13510	13415	14193	14303	14427	12326
6_{g}	93% $^{3}H_{g}$	12899	13609	13567	12789	13492	13447	11651
0_g^+	$52\% {}^{3}\Sigma_{g}^{-}(2) + 19\% {}^{1}\Sigma_{g}^{+} + 15\% {}^{3}\Sigma_{g}^{-}(2) + 13\% {}^{1}\Sigma_{g}^{+}(2)$	17755	18299	18122	18194	18713	18819	16713
1_{g}	$34\% \ {}^{3}\Sigma_{g}^{-}(2) + 32\% \ {}^{3}\Pi_{g} + 30\% \ {}^{1}\Pi_{g}$	18970	20069	19891	19636	20697	20773	17737
4_{g}	93% $^{1}\Gamma_{g}$	21064	21120	21046	21439	21471	21220	18565
0_g^+	$33\% {}^{1}\Sigma_{g}^{+}+25\% {}^{3}\Sigma_{g}^{-}(2)+24\% {}^{3}\Sigma_{g}^{-}+11\% {}^{3}\Pi_{g}$	21550	21567	21486	22092	22135	22223	20029
1_{g}	$64\% {}^{3}\Sigma_{g}^{-}(2)+25\% {}^{1}\Pi_{g}+10\% {}^{3}\Pi_{g}$	24708	24761	24502	25211	25278	25359	22703
5_{g}	$97\% {}^{1}H_{g}$	24723	24842	23801	25431	25535	24858	23022
$6_{\rm g}$	93% $^1\mathrm{I_g}$	25827	26467	25892	24569	25205	24644	22889
0_{g}^{+}	$72\% {}^{1}\Sigma_{g}^{+}(2) + 23\% {}^{3}\Sigma_{g}^{-}(2)$	36069	36222	36265	37735	37751	38319	32759
m.a.d.		1196	1547	1389	1639	1993	1994	0

 $^a\mathrm{DC}\textsc{-}\mathrm{IHFSCC},$ 5d orbitals frozen; uncontracted double-
 ζ quality

Pu basis set; O: cc-pVTZ basis set; $R(Pu-O_{yl}) = 1.645$ Å; Ref. 8. ^bOnly weights from the SO-CASPT2 calculation with frozen 5d orbitals and S-f SOCI space larger than 8% are given.

lation of the bare and solvated actinyl spectra. However it was noted for U⁴⁺,¹⁷ that the smallest errors with respect to experiment were obtained using either no single excitations or all single excitations from the doubly occupied orbitals in the near valence region, that is the 5*d*, 5*f*, 6*p* orbitals. In that case, we have chosen not to consider single excitations to speed the SO-CI calculations up.

Table II gathers our SO-CASPT2 and SO-MRCI+DC, obtained with the 5d orbitals frozen and the S-f SO-CI space (See columns 4 and 7 of Table I), together with theoretical data from the literature.^{8,10,12,13} The reference values are the ones of Infante $et \ al.^8$ obtained with the IHFSCC method. La Macchia et al.¹³ have computed the seven lowest transition energies with the CASPT2-RASSI method. Their calculation differs from the present SO-CASPT2 in two ways: they have used less extended basis sets of triple- ζ quality, and spin-orbit polarization effects are not included in the RASSI method. The CASPT2-RASSI transitions are systematically lower than the SO-CASPT2 ones by few hundred up to 1355 cm^{-1} . We have discussed earlier that single-excitations in the SO-CI space tend to increase the transition energies by several hundred wave numbers. This indicates that a large part of the discrepancies between the two sets of numbers might be attributed to the SO-CI effect, and negligibly to the basis set quality. The overall mean absolute deviation (m.a.d.) with respect to the IHFSCC values of both SO-CASPT2 and SO-MRCI+DC results are 1549 and 1996 cm⁻¹. The assignments of the spectra match each other, except the two dense regions of the spectrum, that is 10000-14000 cm⁻¹ and 22000-26000 cm⁻¹, where changes in the state ordering are observed. Since the manifold of states is dense and many states strongly interact through both electron correlation and spin-orbit coupling, a small difference in the accuracy of relativistic correlation treatment can change the assignment. The differences increase in the higher part of the computed spectrum.

Our results agree with that obtained by Clavaguéra-Sarrio et al.¹² obtained at the SOCI level using the Difference Dedicated Configuration Interaction method (DDCI) for electron correlation. However, there are important differences with the MRCI+DC+CIPSO values reported by Maron *et al.*¹⁰ using a small-core relativistic Wood-Boring pseudopotentials and the original set of pseudopotential (PP) spin-orbit operators.⁵² The latter results differ by up to 10000 cm^{-1} from either the newly reported value or the from the IHFSCC ones. The comparison of the energy splitting between the $\Omega=4_{\rm g}$ and $\Omega=\!6_{\rm g}$ spin-orbit components of the $^3{\rm H}_{\rm g}$ spin-free state enables to judge how well spin-orbit coupling is taken into account. SO-CASPT2 and SO-MRCI+DC values give a splitting of about 13500 $\rm cm^{-1}$, while IHFSCC yields a smaller value of 11651 $\rm cm^{-1}$. As outlined by Weigand $et \ al.^{59}$ in the discussion of the SO-splitting of

TABLE II: Comparison of the SO-CASPT2 and SO-MRCI results computed at the equilibrium geometry 1.65 Å to other computational data for the vertical transition energies of PuO_2^{2+} in cm⁻¹. Calculations were made with various SOCI spaces (No S or S-f). Mean absolute deviations (m.a.d.) with respect to the DC-IHFSCC results of Ref. 8.

		SO-CASPT2	SO-MRCI+DC	IHFSCC ^a	CASPT2-RASSI ^b	SO-DDCI ^c	MRCI+DC+ CIPSOd
Ω	weight of the $\Lambda - \Sigma$ states ^{<i>e</i>}	S-f	S-f		No S	S-f	No S
4g	95% ³ Hg	0	0	0	0	0	0
o_g^+	$54\% \ {}^{3}\Sigma_{g}^{-} + 26\% \ {}^{3}\Pi_{g} + 18\% \ {}^{1}\Sigma_{g}^{+}$	2979	3488	2530	2268	4194	4295
1_{g}	$50\% {}^{3}\Pi_{g} + 26\% {}^{3}\Sigma_{g}^{-} + 22\% {}^{1}\Pi_{g}$	5175	5942	4870	5065	6068	7044
$^{5}\mathrm{g}$	99% ³ Hg	7475	7464	6700	6955	8037	6593
0_{g}^{-}	$100\% \ ^{3}\Pi_{g}$	11334	12140	10334	10436	12878	7303
1_{g}	$69\% \ {}^{3}\Sigma_{g}^{-} + 22\% \ {}^{1}\Pi_{g}$	11532	12091	10983	10450	12909	12902
o_g^+	$61\% \ ^{3}\Pi_{g}^{-}+29\% \ ^{1}\Sigma_{g}^{+}$	12375	13214	11225	11262	14609	7390
$^{2}\mathrm{g}$	$_{98\%}$ $^{3}\Pi_{g}$	13510	14303	12326		14914	14169
6_{g}	93% ³ Hg	13609	13492	11651	12257	14329	7849
0_g^+	$52\% \ {}^{3}\Sigma_{g}^{-}(2) + 19\% \ {}^{1}\Sigma_{g}^{+} + 15\% \ {}^{3}\Sigma_{g}^{-}(2) + 13\% \ {}^{1}\Sigma_{g}^{+}(2)$	18299	18713	16713			9415
1_{g}	$34\% \ {}^{3}\Sigma_{g}^{-}(2) + 32\% \ {}^{3}\Pi_{g} + 30\% \ {}^{1}\Pi_{g}$	20069	20697	17737			27005
4_{g}	93% ¹ Гg	21120	21471	18565			23091
0_g^+	$^{33\%} {}^{1}\Sigma_{g}^{+} + 25\% {}^{3}\Sigma_{g}^{-}(2) + 24\% {}^{3}\Sigma_{g}^{-} + 11\% {}^{3}\Pi_{g}$	21567	22135	20029			33314
1_{g}	$^{64\%}~^{3}\Sigma_{g}^{-}(2){+}25\%~^{1}\Pi_{g}{+}10\%~^{3}\Pi_{g}$	24761	25278	22703			36703
5_{g}	$97\% {}^{1}{ m Hg}$	24842	25535	23022			16984
6_{g}	93% ¹ Ig	26467	25205	22889			30254
0g ⁺	$72\% \ ^{1}\Sigma_{g}^{+}(2) + 23\% \ ^{3}\Sigma_{g}^{-}(2)$	36222	37751	32759			35210
m.a.d.		1547	1993	0	222	1924	4865

^aDC-IHFSCC; uncontracted double-ζ quality Pu basis set; O: ccpVTZ basis set; 5d orbitals frozen; R(Pu-O_{yl}) = 1.645 Å; Ref. 8. ^bCASPT2-RASSI; ANO-RCC triple-ζ basis sets; 5d orbitals frozen; R(Pu-O_{yl}) = 1.675 Å; Ref. 13.

 $^c\rm{SO-DDCI};$ Pu: small-core MWB PP, O: MWB PP and corresponding basis set; 5d frozen; $\rm{R}(\rm{Pu-O_{yl}})=1.699$ Å; Ref. 12.

^dMRCI+DC+CIPSO; Pu and O: small-core MWB PP and corresponding basis sets; 5d frozen; $R(Pu-O_{yl}) = 1.677$ Å; Ref. 10.

 $^{e}\mathrm{Only}$ weights from the SO-CASPT2 calculation larger than 8% are given.

the $5f^1$ configuration in U⁵⁺, all-electron DKH calculations do not include the Breit interaction which tends to decrease the strength of spin-orbit coupling by about 300 cm^{-1} . However, the IHFSCC calculation also neglects the Breit interaction, thus the difference between the two SO splittings may be related to the accuracy of spin-orbit polarization effects, which are included from the start in the four-component Dirac-Hartree-Fock calculation. MRCI+DC+CIPSO significantly underestimates the SO splitting, 7849 cm^{-1} .¹⁰ This may have to do with the poor accuracy of the original spin-orbit pseudopotential⁵² which was later replaced by a better operator adjusted to reproduce the energy of many atomic levels computed at the all-electron state-averaged multiconfiguration Dirac-Hartree-Fock level of theory.⁶¹ Very recently, Cao and Dolg⁶² have adjusted a new PP to four-component all-electron multi-configuration Dirac-Hartree-Fock level using the Dirac-Coulomb Hamiltonian with a Fermi nucleus charge distribution and perturbatively including the Breit interaction. The new PP was shown to perform better than the old one for the spectra of U^{5+} and U^{4+} , ⁵⁹ and it will thus be interesting to develop new PP for the other actinides as well. Even though not all discrepancies in the results of Maron et $al.^{10}$ can be attributed to the spin-orbit PP, the use of MRCI+DC for the electron correlation treatment is not

questionable as consistent results are reported here with that correlation method.

Leaving that discussion open, we may conclude here that the agreement between the newly reported SO-MRCI+DC and SO-CASPT2 results and the best theoretical results available so far is in the range of 1500-2000 cm⁻¹. The same accuracy was obtained for similar actinide spectra, such as U^{4+} ,¹⁷ uranyl(VI),^{63,64} or uranyl(V).⁶⁵ This makes us fairly confident in using the SO-CASPT2 approach for the theoretical study of the spectra of neptunyl and the solvated isoelectronic f² actinide ions.

2. Electronic spectrum of neptunyl(V)

In Table III we report the vertical transition energies computed at the SO-CASPT2 and SO-MRCI+DC levels obtained using either an active space that solely includes the nonbonding f_{δ} and f_{ϕ} orbitals, or also includes the antibonding π_{u}^{*} orbitals. The vertical transition energies for NpO₂⁺ are in general somewhat lower than those of PuO₂²⁺ as expected since the 5f orbitals are more contracted in Pu than in Np, as a result of relativistic contraction, and thus subject to a stronger spin-orbit coupling. With the smallest active space we

7

	Method	SO-	CASPT2	SO-MRCI	IHFSCC ^a	DGCI ^b
	active space	$\mathbf{f}_{\delta}, \mathbf{f}_{\phi}$	$f_{\delta}, f_{\phi}, \pi_{u}^{*}$	f_{δ}, f_{ϕ}	$f_{\delta}, f_{\phi}, \pi^*_u$	$\sigma_{\mathrm{u}}, \mathrm{f}_{\delta}, \mathrm{f}_{\phi}$
	SOCI space	S-f	S-f	S-f		
Ω	weight of the $\Lambda - \Sigma$ states ^c					
$^{4}\mathrm{g}$	$_{95\%}$ $^{3}\mathrm{H}_{\mathrm{g}}$	0	0	0	0	0
0_g^+	$54\% \ {}^{3}\Sigma_{g}^{-} + 27\% \ {}^{3}\Pi_{g} + 18\% \ {}^{1}\Sigma_{g}^{+}$	2601	2364	3143	2527	3366
1_{g}	$50\% \ {}^{3}\Pi_{g} + 27\% \ {}^{3}\Sigma_{g}^{-} + 21\% \ {}^{1}\Pi_{g}$	4459	3722	5283	4102	4938
$_{5g}$	$_{99\%}$ $^{3}{}_{\mathrm{Hg}}$	6343	6528	6342	5379	4721
0_g^-	$100\% \ ^{3}\Pi_{g}$	9804	9177	10734	8628	9537
1_{g}	$68\% \ {}^{3}\Sigma_{g}^{-} + 23\% \ {}^{1}\Pi_{g} + 8\% \ {}^{3}\Pi_{g}$	9861	9687	10469	8929	9076
0_{g}^{+}	$61^{-3}\Pi_{g} + 29\%^{-1}\Sigma_{g}^{+}$	10870	10068	11829	9378	9708
2_g	98% ³ Пg	11485	10697	12392	10056	11187
6g	95% ³ Hg	11646	11816	11574	9690	8867
0_g^+	$45\% \ {}^{3}\Sigma_{g}^{-}(2) + 23\% \ {}^{1}\Sigma_{g}^{+} + 17\% \ {}^{3}\Sigma_{g}^{-} + 13\% \ {}^{1}\Sigma_{g}^{+}(2)$	15929	15299	16628	14105	14415
1_{g}	$35\% \ ^{1}\Pi_{g} + 34\% \ ^{3}\Pi_{g} + 27\% \ ^{3}\Sigma_{g}^{-}(2)$	17420	16678	18321	15031	16156
4_{g}	90% ¹ Гg	18310	14533	18394	14422	15249
0_g^+	$29\% {}^{1}\Sigma_{g}^{+} + 28\% {}^{3}\Sigma_{g}^{-}(2) + 22\% {}^{3}\Sigma_{g}^{-} + 11\% {}^{3}\Pi_{g} + 9\% {}^{1}\Sigma_{g}^{+}(2)$	18448	18017	19170	16551	19647
3g	$_{91\%}$ $^3\Gamma_{ m g}$	-	19883	-	19735	-
1_{g}	$71\% \ {}^{3}\Sigma_{g}^{-}(2) + 20\% \ {}^{1}\Pi_{g}$	21423	21041	22045	18992	21672
$^{5}\mathrm{g}$	94% ¹ Hg	21869	21496	22530	19761	22031
2_{g}	$44\% \ ^{3}\Delta_{\rm g} \ + \ 35\% \ ^{1}\Delta_{\rm g} \ + \ 12\% \ ^{3}\Phi_{\rm g}$	-	21852	-	23187	-
$^{2}\mathrm{g}$	$85\% \ ^{3}\Phi_{g}$	-	23089	-	23322	-
$_{6g}$	95% ¹ Ig	23736	23813	22649	20035	23327
$^{4}\mathrm{g}$	$_{91\%}$ $^{3}\Gamma_{ m g}$	-	25778	-	25119	-
1_{g}	$92\% {}^3\Delta_{\mathrm{g}}$	-	25826	-	25436	-
1_{g}	62% ³ Π _g	-	27494	-	-	-
3_{g}	$^{63\%}{}^{3}\Phi_{\rm g} + ^{32\%}{}^{3}\Delta_{\rm g}$	-	28068	-	-	-
3g	$65\%^{3}\Delta_{\rm g} + 31\%^{3}\Phi_{\rm g}$	-	28416	-	-	-
0 ⁺ g	$67\% \ {}^{1}\Sigma_{\rm g}^{+}(2) + 26\% \ {}^{3}\Sigma_{\rm g}^{-}(2)$	30726	29649	32809	-	-
m.a.d.		1664	1010	2120	0	1205

 $^a \rm DC-IHFSCC;$ uncontracted double- ζ quality Pu basis set; O: cc-pVTZ basis set; 5d orbitals frozen; R(Np-O_yl) = 1.701 Å; Ref. 8.

^bDGCI calculations; $R(Np-O_{vl}) = 1.72$ Å; Ref. 6. ^cOnly weights from the SO-CASPT2 calculation with the f_{δ}, f_{ϕ}

active space and S-f SOCI space larger than 8% are given.

note that, like in the case of ${\rm PuO}_2^{\,2+},$ the SO-MRCI+DC method yields transition energies that are on the average $375~{\rm cm}^{-1}$ higher than the SO-CASPT2 ones. Table III contains also the results of Infante $et al.^8$ computed with the DC-IHFSCC method and that of Matsika and Pitzer⁶ obtained with the Double Group Configuration Interaction (DGCI) method. We note that the agreement between the SO-CASPT2 and the DC-IHFSCC transitions energies is of the same order as that found for the plutonyl(VI) ion. The largest deviation is 3888 cm⁻¹ for the highest 4g state, and there are two changes in the state ordering in the 10000 and 15000 $\rm cm^{-1}$ energy regions where the spectra are dense. The differences between the SO-CASPT2 and the DGCI values reach 3000 cm^{-1} in the lower part of the spectrum, leading to more pronounced changes in the assignment of the electronic states up to $16000~{\rm cm^{-1}}.$ However, all methods agree that the states corresponding to the spin-free f_{δ}^2 , f_{ϕ}^2 , and f_{δ} , f_{ϕ} configurations form a dense manifold in the lowest part of the spectrum, up to about 20000 cm^{-1} , and that there is a large gap between the highest 6_g , and 0_g^+ states, the

latter being place at 30726 cm⁻¹ and 32809 cm⁻¹ at the SO-CASPT2 and SO-MRCI, respectively. At about 20000 cm⁻¹ may appear states that arise from other configurations, as it will be discussed below.

In their study of the bare neptunyl(V) spectroscopy, Matsika and Pitzer⁶ have also considered configurations that correspond to excitations from the bonding σ_u orbital to the nonbonding f_{δ}, f_{ϕ} orbitals, also referred to as oxygen-to-neptunium charge-transfer states. They reported the four lowest transitions with this electronic character at 23079, 23649, 24834, and 26592 $\rm cm^{-1.6}$ These configurations were not included in the P_m model space of the DC-IHFSCC calculation since the present implementation does not allow for reference configurations with four unpaired electrons (defined as the sector (1,3) in the Fock-space theory, allowing one hole and three particles from the neptunyl(VII) closed-shell reference configuration). However, other configurations corresponding to the occupation of one nonbonding f_{δ}, f_{ϕ} orbital and one antibonding π_{u}^{*} orbital were included. States arising from this electronic configuration are found

beyond 20000 cm^{-1} , in the same energy range as the charge-transfer states. It is interesting to point out that neptunyl(V) bears strong similarities with the uranyl(V) system, which was recently studied by Ruipérez et al.⁶⁵ using the SO-CASPT2 method. Uranyl(V) has only one unpaired 5f electron in its electronic ground state, but uranium has the same oxidation state (V) as NpO_2^+ . Ruipérez et al.⁶⁵ reported the first oxygen-to-uranium charge-transfer transition at 19049 cm⁻¹, and the first excitation to the π_u^* orbital at 19675 cm⁻¹, that is in an charge-transfer transition at 19049 $\rm cm^{-}$ energy range comparable to that reported by Matsika and Pitzer⁶ and Infante $et \ al.^8$ Nevertheless, in uranyl(V), excitations to the $\delta_{\rm g}$ (6d orbital), that were not considered so far in the case of neptunyl(V), also appear at $20092~{\rm cm^{-1}}.$ We may thus expect that the spectrum of neptunyl(V) is much more complex beyond 20000 $\rm cm^{-1}$ than the few sparse values obtained if one only considers the f_{δ}, f_{ϕ} manifold.

The situation seems to be different when actinyl ions are coordinated. Indeed, Matsika et al.⁷ also studied the spectrum of neptunyl(V) coordinated by up to five chlorine or five water molecules. No oxygen-toneptunium charge-transfer configurations were considered since these transitions appeared beyond the energy range they were interested in, that is beyond 25000 cm^{-1} . However, for the hydrated ion, the configurations involving the antibonding π_u^* orbital were included and appeared from 13150 cm⁻¹ in the spectrum, that is about 7000 cm^{-1} lower than their expected energy in the bare ion.⁸ Similarly, the excited state corresponding to a nonbonding f_{δ} to uranyl antibonding π_{μ}^* excitation was found significantly lower in energy, at 8674 cm^{-1} , in the uranyl triscarbonate complex than in the bare ion where it was at 19675 cm^{-1} (see the spin-orbit transition energies reported in Tables 6 and 8 of Ref. 65). This indicates that the configurations involving the antibonding π_{u}^{*} orbital will likely come into play in the 10000-20000 $\rm cm^{-1}$ energy window for complexes of neptunyl(V) while the oxygento-neptunium charge-transfer transitions are shifted upwards.

We have thus decided to enlarge the active space for the bare NpO₂⁺ calculations with the two $\pi_{\rm u}^*$. The size of the active space marginally affects the lowest transition energies. The lowest transitions, that have a nonbonding character, are shifted downwards by few hundred wave numbers, certainly as a result of small interactions with the new manifold of states, some of which have the same Ω values. SO-CASPT2 places the π^*_u states within few hundred wave numbers of the DC-IHFSCC method. The end result is that the m.a.d. with respect to the DC-IHFSCC results is 1010 cm^{-1} , that is 654 cm^{-1} smaller than with the smaller active space. Since our goal is to discuss the nature of the lowest electronic states, we will only consider in the calculations of the hydrated ions the nonbonding electronic configurations, but we will keep in mind that ignoring the π_{u}^{*} does not allow us to completely assign the experimental spectra for recorded energies beyond about 10000 cm^{-1} .

B. Spectra of the solvated U^{4+} , PuO_2^{2+} , and NpO_2^+

1. Electronic spectrum of $[U(H_2O)_8]^{4+}$

TABLE IV: Excitation energies in cm^{-1} of the bare U⁴⁺ ion computed at the SO-CASPT2 level. Mean absolute errors (m.a.e.) with respect to experimental data are reported.

J	SO states	$SO-CASPT2^{a}$	Exp. ^{<i>t</i>}
4	$88\% {}^{3}H_{4} + 11\% {}^{1}G_{4}$	0	0
2	$86\% {}^{3}F_{2} + 13\% 1D_{2}$	4260	4161
5	$100\% {}^{3}{ m H}_{5}$	6595	6137
3	$100\% {}^{3}\mathrm{F}_{3}$	9427	8984
4	$45\% \ ^3F_4 + 45\% \ ^1G_4 + 10\% \ ^3H_4$	9630	9434
6	$86\% {}^{3}{ m H}_{6}$	12321	11514
4	$54\% {}^{3}F_{4} + 44\% {}^{1}G_{4}$	17254	16656
2	$59\% \ ^1D_2 + 28\% \ ^3P_2 + 12\% \ ^3F_2$	17609	16465
0	$92\% {}^{3}P_{0} + 8\% {}^{1}S_{0}$	18688	17128
1	$100\% {}^{3}P_{1}$	21946	19819
6	95% $^{1}\mathrm{I}_{6}$	24742	22276
2	$71\% {}^{3}P_{2} + 27\% {}^{1}D_{2}$	26840	24653
0	$92\% {}^{1}S_{0} + 8\% {}^{3}P_{0}$	45316	43614
m.a.e.		1149	

 $^{a}\mathrm{5f}$ and 6d active; 6s, 6p orbitals correlated; no single-excitation in the SOCI.

^bReferences 23 and 24.

In a previous article 17 we have benchmarked the spectrum of the bare U^{4+} ion using various methods to handle electron correlation in a dressed SO-CI framework. Either the variational MRCI or the perturbative CASPT2 methods were used for the treatment of electron correlation. The CASPT2 method yielded transition energies that were systematically lower than the MRCI+DC ones, except for ¹D, ³P, ¹I states, for which the largest discrepancies of 1000-3000 $\rm cm^{-1}$ were observed. It was shown that the CASPT2 results are very sensitive to the size of the active space. This indicates that strong correlation effects are present, in particular angular correlation of the 5f orbitals by the 6d orbitals, imposing the latter to be included in the active space to improve the agreement between the CASPT2 results and the MRCI+DC ones. We have also shown that the correlation of the outer-core 5d electrons has minor influence on the lowest excited states of the $5f^2$ manifold, but increases the transition energy toward the highest ${}^{1}S_{0}$ state up to 1300 cm^{-1} . Sizeable contributions of spin-orbit polarization of the 6p, 5d outer-core orbitals were noted, although they contributed with opposite signs to the spinorbit contributions. Equally good fine-structure spectra were obtained if either no single excitations or all single excitations from the outer-core orbitals were considered. To summarise, for the discussion of the spectroscopy of both U^{4+} and $[U(H_2O)_8]^{4+}$, we can choose with confi-

U ⁴⁺		$[U(H_2O)_8]^{4+}$							
				absorpti	on	(emission		
J	gas-phase	U^{4+} SO states ^{<i>a</i>}	gas-phase	PCM^{b}	Exp. ^c	$PCM^{d, e}$	Exp. ^c		
4	0	³ H ₄	0-1464	0-1446		36103-37362			
2	4260	${}^{3}\mathrm{H}_{5}$ + ${}^{3}\mathrm{F}_{2}$	5114 - 5238	5174 - 5442		32168-32439	34229, 34597		
5	6595	³ H ₅	6495 - 7909	6377 - 7797	6277, 6465, 6833	29461 - 30886	$31162,\ 31323,\ 31943$		
3	9427	${}^{3}\mathrm{F}_{3}$ + ${}^{3}\mathrm{H}_{5}$ + ${}^{3}\mathrm{F}_{4}$ + ${}^{1}\mathrm{G}_{4}$	9846 - 12310	9848 - 12081	8735, 9370, 11106, 11917	26147 - 27793	28916, 29524, 29823		
4	9630								
6	12321	³ H ₆	12454 - 15237	12337 - 15146	14866, 15369, 15769	22721-25292	22346, 24416, 25369		
4	17254	${}^{3}\mathrm{F}_{4} + {}^{1}\mathrm{G}_{4} + {}^{1}\mathrm{D}_{2}$	18727 - 21155	18903-21286	20145, 20549, 21264	18976 - 20384			
2	17609	${}^{1}D_{2} + {}^{3}P_{2}$	20117-20799	20372 - 20749	20549	18627-19735			
0	18688	³ P ₀	19331	19399		18809	19041		
1	21946	³ P ₁	22265-22632	22317-22630	22832, 23261	15340 - 15971			
6	24742	¹ I ₆	26586-30731	27057-30776		9928-13531			
2	26840	${}^{3}P_{2} + {}^{1}D_{2} + {}^{1}I_{6}$	26642-32342	26828-32195		8042 - 12854			
0	45316	¹ S ₀	48323	48357	40670	0	0		

TABLE V: Transition energies of the bare U^{4+} ; absorption and emission spectra of the hydrated U^{4+} ion computed either in gas-phase or in a PCM solvent. The SO-CASPT2 approach was used with the 5d orbitals frozen, the No S SOCI space. Experimental transition energies²⁰ are given for comparison.

 a Only states with overlaps larger than 8 % are given.

^bPCM equilibrated on the triplet ground-state.

^cRef. 20.

^dPCM equilibrated on the highest singlet ¹S₀ state.

 $^{-1}\mathrm{S}_0$ shifted by -7687 cm $^{-1}$ to match the $^{1}\mathrm{S}_0$ experimental absorption energy.

dence to use the CASPT2 method with the 5f and 6d orbitals included in the active space and correlating the closed-shell 6s and 6p electrons. No single-excitations will be included in the SO-CI calculations.

In Table IV we compare the computed spectrum of the bare U^{4+} to the experimental data of Wyart et $al.^{23}$ and van Deurzen $et al.^{24}$ The mean absolute error (m.a.e.) with respect to the experimental data amounts to 1149 cm^{-1} . It is slightly larger than the value, 781 cm⁻¹, obtained in our previous study¹⁷ with the same correlation space but using the SO-MRCI+DC level of theory. The SO-CASPT2 systematically overestimates the experimental absorption energies. In the lower part of the spectrum, up to 13000 cm^{-1} , the differences are not larger than 800 cm^{-1} . The deviations increase up to about 2500 cm⁻¹ (for the highest J = 6state) in the higher part of the spectrum. These transitions and in particular the ${}^{1}S_{0}$ state are very sensitive to electron correlation as demonstrated by the span of computed transitions energies reported earlier.^{14-17,59} It thus has to be accepted that the computed transition energies of the highest states are shifted upward by about $2000-2500 \text{ cm}^{-1}$.

The B3LYP geometry of $[U(H_2O)_8]^{4+}$ has D_{4h} with two sets of U–OH₂ distances equal to 2.475 and 2.479 Å (See Table S1 of the Supporting Information). The distances agree with that computed by Tsushima and Yang,³² 2.43 and 2.45 Å. However all these distances are longer than that obtained from EXAFS experiment.^{29–31} These discrepancies are due to the crude solvation model. Indeed, explicit treatment of the second-hydration shell results in a shortening the first-hydration shell radius, as shown for example for the uranyl(VI) ion.^{66,67} Table V compares the spectra of the bare U⁴⁺ and that of the $[U(H_2O)_8]^{4+}$ in the gas phase or embedded in a continuum dielectric aqueous solvent equilibrated either on the ground triplet state for the absorption spectrum, or on the highest singlet state for the emission spectrum. The complete set of transitions energies are reported in Tables S4, S5, and S6 of the Supporting Information. Experimental absorption and emission transition energies are also reported.^{19,20} To help the discussion and the assignment of the experimental data, the decomposition of SO states of the hydrated U⁴⁺ into SO states of the bare ion has been added as well. It is noteworthy that for every state, the contributions are significantly less than 100%. But we must keep in mind that: i) these are overlap integrals (See Eq. 1); *ii*) the projection space is not complete since the states implying the polarization of the water molecules are not considered in the calculation.

Comparing first the spectra of $[U(H_2O)_8]^{4+}$ in the gas phase and the bare U^{4+} indicates that ligand-field induced by the eight water molecules present in the first hydration sphere of U^{4+} lifts the degeneracies of the atomic levels, by up to about 6000 cm⁻¹. As a result, the spectrum of $[U(H_2O)_8]^{4+}$ displays more energy levels than that of the bare ion. In the dense regions of the spectrum, such as 12000-16000 cm⁻¹ or 19000-33000 cm⁻¹, the electronic states of the $[U(H_2O)_8]^{4+}$ have contributions of several close lying atomic states that split and interact through the ligand field. Despite this admixture of states and the ligand-field splitting, the transition energies between the centres of gravity of each group of states match within few hundred wave numbers that of the bare ion. This reflects the fact that the open-shell orbitals keep a strong atomic character and do not mix with the orbitals of the bonded water molecule. This is further confirmed by the Mulliken spin population analy-

sis carried out at the CASSCF level (not reported here), which indicates that the two unpaired electrons (1.98) are localised on the uranium atom. The most visible impact of the eight water molecules is on the highest excited state of $[U(H_2O)_8]^{4+}$. Its transition energy is about 3000 cm⁻¹ higher than in the bare U⁴⁺ ion. This is expected since the spatial extent of the 5f orbitals is more diffuse (0.78 Å) in the highest ${}^{1}S_0$ than in the ${}^{3}H$ ground state (0.75 Å). Thus the former is pushed up by the exchange repulsion.

110

Bulk solvent effects have been taken into account via the non-equilibrium PCM formalism. The PCM solvent must be equilibrated on the ground-state electronic density for the calculation of the absorption spectrum. The effect of the bulk solvent is relatively unimportant on all transition energies, as we observe no difference larger than 100 cm⁻¹ on the transition energies. To compute the emission spectrum the PCM solvent was equilibrated on the highest state, ¹S₀ from which the photon emission process takes place.²⁰ This stabilises the highest state by 3309 cm⁻¹ with respect to the electronic ground state (See Tables S5 and S6 of the Supporting Information). All transition energies beyond 16000 cm⁻¹ are strongly stabilised by 1000 up to 3700 cm⁻¹, while the effect is less significant in the lower part of the spectrum, with maximal downward shift of 1000 cm⁻¹.

The absorption and luminescence spectra of tetravalent uranium in aqueous solution were recorded by Kirishima $et \ al.^{19,20}$ 17 absorption transitions were deconvoluted from the absorption spectrum in the UV-VIS. They were all attributed to $5f \rightarrow 5f$ transitions and were assigned from the comparison with the energy levels of the free ion^{23,24} and of U^{4+} in ThBr₄ matrix.⁶⁸ The highest experimental transition energy at 40670 $\rm cm^{-1}$ is well separated from the lower energy absorption peaks and can undoubtedly be assigned to the ${}^{1}S_{0}$ level of $U^{4+}(aq)$ which is about 2800 cm^{-1} lower than that of the free ion.^{23,24} Our calculation severely overestimates this transition energy by 7687 $\rm cm^{-1}$. To understand the origin of this discrepancy, we noted earlier that this state is already overestimated in the case of the bare ion (See Table IV). We recalled earlier that this state is very sensitive to electron correlation. Although the best agreement between the perturbative CASPT2 and the variational MRCI methods is achieved when the 6d orbitals are allowed to correlate (within the active space) angularly the 5f orbital,¹⁷ the ${}^{1}S_{0}$ transition energy is about 1500 cm⁻¹ higher than both the experimental value and the value obtained when the correlation by 6d orbital is included at the perturbative level (See Table IV and Table II of Ref. 17). We have checked whether this also holds for the hydrated ion $[U(H_2O)_8]^{4+}$. When the active space includes only the 5f orbital, the transition energy of the highest ${}^{1}S_{0}$ state is 42391 cm⁻¹, 5923 cm⁻¹, lower than that obtained, 48323 cm^{-1} (See Table V), with the 5f and 6d orbitals active. We can thus consider that the discrepancy of 7687 $\rm cm^{-1}$ between the latter computed value and the experimental peak is essentially due to shortcomings of the electron correlation treatment, that strongly impact the position of the highest state, while the lower transitions are less sensitive.¹⁷ However, smaller discrepancies of few hundred up to a thousand wave numbers should be expected for the lower lying absorption peaks. Indeed the computed transition energies compare well with the experimental values.

In addition to Tables IV and V, we can make use of the Table S5 of the Supporting Information, which contains the complete set of transition energies. Because of the D_{4h} symmetry of $[U(H_2O)_8]^{4+}$, all the f-f transitions are symmetry forbidden. We can thus not be guided by computed oscillator strengths but only by the computed transition energies to propose an assignment of the various experimental transitions. The first three transitions $6277,\,6465,\,6833~{\rm cm^{-1}}$ all correspond to states with a $^3{\rm H}_5$ character. The next two transitions, 8735, 9370 cm⁻¹ match within several hundred wave numbers states that have ${}^{3}F_{3}$ character while the following two, 11106, and 11917 cm⁻¹ may have mixed contributions of the ${}^{3}F_{3}$, ${}^{3}F_{4}$, ${}^{3}H_{6}$, and ${}^{1}G_{4}$ atomic states. We can without doubt assign the three transitions at 14866 cm^{-1} , 15369 cm^{-1} , and 15769 cm⁻¹ to the ${}^{3}\text{H}_{6}$ atomic state. The three transitions at 20145, 20549, and 21264 cm^{-1} are in an energy window where the ${}^{3}F_{4}$, ${}^{1}G_{4}$, ${}^{3}P_{2}$, and ${}^{1}D_{2}$ states mix. Therefore no assignment of the state character is possible. On the other hand, both absorption peaks measured at 22832 and 23261 cm^{-1} nicely match computed states with a pure ${}^{3}P_{1}$ character. There is an intense absorption band at $< 230 \text{ nm} (> 43478 \text{ cm}^{-1})$ that corresponds to parity allowed $5f \rightarrow 6d$ transitions. These excitations will be the subject of a forthcoming study.

Kirishima *et al.*^{19,20} attempted to excite $U^{4+}(aq)$ with UV or VIS light corresponding to each of the observed absorption transitions. Emission was only observed for the excitation light at 245 nm (= 40670 cm⁻¹) which corresponds to the transition energy of the ${}^{1}S_{0} \leftarrow {}^{3}H_{4}$. The deconvolution of the emission spectrum revealed 12 emission peaks. Excitation spectra recorded at four emission wavelengths all have one main sharp peak at 245 nm, which can only be attributed to the ${}^{1}S_{0} \leftarrow {}^{3}H_{4}$ transition. The ${}^{1}S_{0}$ is thus alone responsible for the observed luminescence. Since the calculated absorption energy of the ${}^{1}S_{0}$ overestimated by 7687 cm⁻¹ the experimental value, we have shifted the ${}^{1}S_{0}$ energy in the emission spectra by that quantity to account for this bias and to facilitate comparison with the experimental bands. We already noted in the discussion of bulk solvent effects that there is a significant difference, 3309 cm^{-1} , between the absorption and emission transition energies between the highest ${}^{1}S_{0}$ and the ground ${}^{3}H_{4}$. This large Stokes shift should result in low luminescence quenching due to reabsorption, which should favourably contribute to the emission quantum efficiency. The emission spectrum is not sensitive to the temperature, but the luminescence lifetime is longer at low temperature, 149 ns, while it is shorter than 20 ns at room temperature. More precise measurements are limited by the 20 ns resolution of the experimental time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). Nevertheless, the luminescence lifetime is long enough to consider that the bulk solvent equilibrates with the excited hydrated U⁴⁺. Barandiarán *et al.*⁶⁹ and Ordejón *et al.*⁷⁰ have computed the energies of the 5f² manifold of U⁴⁺ in Cs₂ZrCl₆ and Cs₂GeF₆ matrices and shown that all states have very similar equilibrium geometries. We thus do not expect the contribution of structural relaxation of the first hydration shell to the Stokes shift to be significant.

The comparison of the ¹S₀-corrected computed emission energies with the experimental values reported in Table V leads us to a different assignment of the emission bands from that proposed by Kirishima *et al.*^{19,20} The first transition at 19041 cm⁻¹ matches the position of the ${}^{3}P_{0}$ state at 18809 cm⁻¹, while Kirishima *et al.* assigned it to a ${}^{1}I_{6}$ state. Emission energies of states with a strong ${}^{1}I_{6}$ states are computed at 9928 cm⁻¹ to 13531 cm^{-1} that is 5500 to 10000 cm⁻¹ lower than the first measured band. When proposing the assignment of the emission band, Kirishima et al. did not consider the possibility of a large Stokes shift. The next three emission bands, 22346, 24416, 25369 $\rm cm^{-1}$ can be attributed to states with a pure ${}^{3}\text{H}_{6}$. The assignment of the other eight lines is more difficult, because the computed emission transitions do not exactly match the experimental bands. We have noted that the absorption energies in that region had uncertainties of several hundred wave numbers, up to a thousand. With that in mind, we may attribute the three bands at 28916, 29524, 29823 cm^{-1} to states with mixed ${}^{3}F_{3}$, ${}^{3}H_{5}$, ${}^{3}F_{4}$, and ${}^{1}G_{4}$ characters. The next three bands, 31162, 31323, 31943 cm⁻¹ are separated by a few hundred wave numbers only, and may correspond to the $[U(H_2O)_8]^{4+}$ states with a strong 3H_5 character. The last two close lying bands at 34229 and $34597~\mathrm{cm^{-1}}$ could match the states computed between $32168-32439 \text{ cm}^{-1}$ with either a pure ${}^{3}F_{2}$ or mixed ${}^{3}H_{5} {}^{3}F_{2}$ character, although the computed transitions would be about 2000 cm^{-1} too low. It is clear that these calculations do not allow a definite assignment of the emission spectra. A more complete theoretical study would involve to sample all possible conformations of the coordinated water molecules with quantum or classical molecular dynamics and computing the spectra for statistically relevant snapshots. Work in this direction is in progress in our group.

2. Electronic spectrum of $[PuO_2(H_2O)_5]^{2+}$

The Pu– O_{yl} and Pu– OH_2 bond distances computed at the B3LYP level are 1.29, and 2.49 Å, respectively (See Table S1 of the Supporting Information). The "yl" bond distance is about 0.02 Å shorter than the reported EXAFS values, while the equatorial bond distances are about 0.04-0.09 Å longer than the corresponding experimental values.^{71,72} As discussed previously for the uranyl(VI) aqua ion,^{66,67} a more complete solvation 11

model that includes water molecules beyond the first hydration sphere would be needed to yield shorter bond distances which would agree better with experimental data.

To quantify the influence on the electronic spectra of both the first hydration shell and the bulk CPCM solvent, we have reported in Table VI the computed spectra of the bare and hydrated plutonyl(VI) ions. The splitting induced by the ligand-field created by the five coordinated water molecules is small, less than 100 cm^{-1} . This is not surprising since all the computed transitions correspond to excitations within the nonbonding 5f orbitals which, because of symmetry reasons, do not interact with the water molecules. Because the presence of the five water molecule lowers the symmetry from $D_{\infty h}$ to C_5 , the bare ion SO states can interact and mix. Such interactions only appear between 18000 and 22000 cm^{-1} , a region where the final SO states of $[PuO_2(H_2O)_5]^{2+}$ have contributions of two close lying states of the bare ion, the 0^+ and 4 states. The water molecules shift most transitions energies by few hundred wave numbers up or down depending on the states, with the exception of the downward shift of 2558 cm^{-1} , from 21120 cm^{-1} to 18562 cm^{-1} , for the ${}^{1}\Gamma_{4}$ state, and the 2647 cm $^{-1}$ upward shift of the ${}^{1}I_{6}$ state. The bulk continuum solvent has no significant impact on the transition energies, will it be equilibrated on the ground-state (PCM-absorption) or on the highest ${}^{1}\Sigma_{0^{+}}^{+}$ (PCM-emission). The electronic relaxation between absorption and emission is tiny, 24 cm⁻¹. Geometrical relaxation of the highest ${}^{1}\Sigma_{0^{+}}^{+}$ is expected to be small as well, since Clavaguéra-Sarrio et al.¹² showed that all the nonbonding states in the bare plutonyl have nearly identical equilibrium geometries. We thus expect the Stokes shift for these states to be negligible.

Eisenstein and Pryce have measured the absorption spectrum of the solvated PuO_2^{2+} and interpreted it using a model in which the parameters for the spin-orbit and ligand field interaction were fitted to the experimental data.²¹ They assumed a 6-fold crystal field. The experimental oscillator strength can be calculated from the integrated extinction coefficients as approximated by:⁷³

$$f = 4.3 \times 10^{-9} \int \epsilon_v d_v \approx 4.3 \times 10^{-9} \frac{\epsilon_{max} \Delta \nu_{1/2}}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}$$
(3)

where ϵ_{max} is the maximum extinction coefficient, $\Delta \nu_{1/2}$ is the width at half-height, and assuming a Gaussian peak shape. 10 sharp peaks and two broader peaks were observed in the 10185-21840 cm⁻¹ energy range. The two broader peaks at 19100 and 21200 cm⁻¹ were assigned to electronic configurations where one electron occupies one of the nonbonding δ_u or ϕ_u orbitals and the other the antibonding π_u^* orbital. Since the latter configurations were not included in our active space, we restrict ourselves to discussing the assignments of the 10 sharp peaks, keeping in mind that the transitions energies computed at the SO-CASPT2 level overestimated the IHFSCC ones in the bare plutonyl(VI) ion. Our computed oscillator strengths help us assigning the first three experimental

	0. ²⁺		12+						
- F	$^{\prime}uO_{2}^{-}$	$[PuO_2(H_2O)]$	gos phoso	PCV	Labo		Evp b		PCM om
Ω	ΔE	Contributions of the PuO_c^{2+} SO states ^c	ΔE	ΔE	f ^d	State	ΔE	f^d	$\frac{1 \text{ CM-em}}{\Delta E}$
4 _g	0	$71\% {}^{3}H_{4\pi}$	0	0	-				0
0_{g}^{+}	2979	$44\% \ {}^{3}\Sigma^{-}_{0^{+}_{\pi}} + 14\% \ {}^{5}\Lambda^{-}_{0^{+}_{\pi}}$	2618	2657	0				2658
$1_{\rm g}$	5175	$32\% \ ^{3}\Pi_{1_{g}} + 24\% \ ^{3}\Sigma_{1_{g}}^{-} + 14\% \ ^{1}\Pi_{1_{g}}$	4720	4914	11.7				4912
		$32\% \ ^{3}\Pi_{1g} + 24\% \ ^{3}\Sigma_{1g}^{-} + 14\% \ ^{1}\Pi_{1g}$	4722	4930	11.9				4928
5_{g}	7475	$75\% {}^{3}H_{5g}$	7725	7751	0				7743
		$75\% {}^{3}H_{5g}$	7807	7821	0				7812
$1_{\rm g}$	11532	$47\% \ ^{3}\Sigma_{1g}^{-} + 16\% \ ^{1}\Pi_{1g} + 10\% \ ^{3}\Pi_{1g}$	11251	11528	107.6	Σ_1	10500	198.1	11521
		$47\% \ ^{3}\Sigma_{1_{g}}^{-} + 16\% \ ^{1}\Pi_{1_{g}} + 10\% \ ^{3}\Pi_{1_{g}}$	11254	11543	107.5				11535
$0_{\rm g}^-$	11334	$35\%^{3}\Pi_{0_{\sigma}^{+}} + 35\%^{3}\Pi_{0_{\sigma}^{-}}$	11571	11643	0.3	$^{3}\Pi_{0}$	10185	70.0	11637
$0_{\rm g}^+$	12375	$23\% \ {}^{3}\Pi_{0_{g}^{+}} + 23\% \ {}^{3}\Pi_{0_{g}^{-}} + 20\% \ {}^{1}\Sigma_{0_{g}^{+}}^{+}$	12345	12392	0.8	$^{3}\Pi_{0}$	10700	32.2	12379
2_{g}	13510	$68\% \ ^{3}\Pi_{2g}$	13599	13656	563.1	$^{3}\Pi_{2}$	12037	466.9	13646
		$72\% {}^{3}\mathrm{H_{6_{g}}}$	14179	14222	0.2	vib	12660	49.4	14210
6_{g}	13609	$72\% {}^{3}\mathrm{H_{6g}}$	14180	14228	0.2	vib	12890		14215
$0^+_{\rm g}$	18299	$25\% \ {}^{3}\Sigma^{-}_{0_{g}^{+}}(2) + 22\% \ {}^{1}\Sigma^{+}_{0_{g}^{+}} + 12\% \ {}^{1}\Gamma_{4_{g}}$	18404	18442	0.6	${}^{1}\Gamma_{4}$	15420	5.5	18427
$4_{\rm g}$	21120	$59\% \ ^{1}\Gamma_{4g}$	18562	18643	0	Σ_0	16075	42.3	18645
		$47\% \ ^{1}\Gamma_{4g}$ (*)	18592	18685	0.2				18690
$1_{\rm g}$	20069	$28\% {}^{1}\Pi_{1_{g}} + 22\% {}^{3}\Pi_{1_{g}} + 22\% {}^{3}\Sigma_{1_{g}}^{-}(2)$	20425	20810	33.2	Σ_1	17800	74.2	20799
		$28\% {}^{1}\Pi_{1g} + 22\% {}^{3}\Pi_{1g} + 22\% {}^{3}\Sigma_{1g}^{-}(2)$	20426	20834	33.6				20822
$0_{\rm g}^+$	21567	$22\% \ {}^{3}\Sigma_{0_{\sigma}^{+}}^{-}(2) + 19\% \ {}^{3}\Sigma_{0_{\sigma}^{+}}^{-} + 12\% \ {}^{1}\Sigma_{0_{\sigma}^{+}}^{+}(2) + 11\% \ {}^{1}\Sigma_{0_{\sigma}^{+}}^{+}(*)$	22024	22101	1.1	Σ_0	19810	25.6	22094
5_{g}	24842	70% $^{1}H_{5g}$	24889	24892	0.1				24889
		$70\% {}^{1}\mathrm{H}_{5_{\mathrm{g}}}$	24925	24918	0.9				24915
1_{g}	24761	$49\% \ ^{3}\Sigma_{1_{g}}^{-}(2) + 13\% \ ^{1}\Pi_{1_{g}}$	25944	26387	73.9				26359
		$49\% \ ^{3}\Sigma_{1_{g}}^{-}(2) + 13\% \ ^{1}\Pi_{1_{g}}$	25951	26389	74.2				26361
6_{g}	26467	$72\% {}^{1}I_{6_{\sigma}}$	29114	29202	0.1				29202
		72% ${}^{1}I_{6_{g}}$	29114	29300	0				29396
0_{g}^{+}	36222	$23\% \ ^{1}\Sigma_{0g}^{+}(2) + 19\% \ ^{3}\Sigma_{0g}^{-}$	36686	36612	25.1				36588

TABLE VI: Transition energies of the bare $PuO_2^{2^+}$; absorption and emission spectra of the hydrated $PuO_2^{2^+}$ ion computed either in gas-phase or in a PCM solvent. The SO-CASPT2 approach was used with the 5d orbitals frozen, the S-f SOCI space. Experimental transition energies and the original assignments²¹ are given for comparison.

 $^a\mathrm{calculations}$ with S-f SOCI space and the 5d orbitals frozen; See Tables I and II.

^bReference 21.

 $^c\text{Overlap}$ computed for the PCM-abs spectrum. Only overlaps larger than 8 % are given. The states marked with stars contain small, less than 8%, contributions from bare-ion states with a different Ω value.

^doscillator strength $\times 10^{-7}$.

peaks. The second peak, which is the most intense one, can be paired with the two nearly degenerate transitions computed at 11528 and 11543 cm⁻¹. They have contributions from the ${}^{3}\Sigma_{1}^{-}$ and ${}^{3}\Pi_{1}$ states, while Eisenstein and Pryce found only contributions from the Σ_{1} state. Two transitions at 10185 and 10700 cm⁻¹ appear clearly in the experimental spectrum and were originally assigned to ${}^{3}\Pi_{0}$ states. However, we only find weak transitions at 11643 and 12392 cm⁻¹, with contributions of the ${}^{3}\Pi_{0^{+}}$, ${}^{3}\Pi_{0^{-}}$, and ${}^{1}\Sigma_{0^{+}}^{+}$. However, as these transitions are close to the other low-lying stronger peaks, geometrical fluctuation may favour mixing between these states and induce intensity borrowing. It is noteworthy that the computed transitions are about 1000-1500 cm⁻¹ higher in energy than the experimental values. As recalled earlier, this discrepancy can be attributed to the inherent bias of the SO-CASPT2 method.

Knowing that most transition energies are biased, we assign the next strong absorption peak measured at 12037 cm⁻¹ (f = 466.9 × 10⁻⁷) to the ³Π₂ state computed at 13656 cm⁻¹. The two small peaks at 12660, 12980 cm⁻¹ were originally assigned by Eisenstein and Pryce²¹ to a component of ³H₆ state, and symmetric vibrational stretch of the 12037 cm⁻¹ electronic transition, even though the energy spacing, 850 cm⁻¹, did not exactly match the symmetric stretching frequency, 930 cm⁻¹. However, our calculations of the hydrated PuO₂²⁺ indicate that the ³Π₂ plutonyl state, because

of the ligand field, splits in two states at 13656 and 14222 cm⁻¹, only separated by 566 cm⁻¹. Within 6 cm^{-1} , 14228 cm⁻¹, lies also the ${}^{3}\text{H}_{6}$ state. We therefore suggest to attribute these smaller peaks to these electronic states, instead. There is a gap of 2760 cm⁻¹ in the absorption spectra to the next absorption peak at 15420 cm⁻¹.

We reach now an energy range, beyond 15000 cm^{-1} , where SO-CASPT2 results and IHFSCC results differ by up to 3000 cm^{-1} . This is also a region where excitation to the antibonding orbitals π^*_u may occur as found by Matsika et $al.^7$ for the iso-electronic hydrated neptunyl(V). Bearing this in mind, we expect a significant bias in the computed spectra. Two narrow peaks are observed at 15420, 16075, the strongest being the second one. There are three states in the 18000-19000 cm^{-1} range, whose energies are strongly biased by the SO-CASPT2 method, but may correspond to the observed peaks. The next strong experimental peak at 17800 ${\rm cm}^{-1}$ can be connected with the two close lying states computed at 20810 and 20834 cm^{-1} , as their oscillator strengths sum up to 67×10^{-7} , a value close to the experimental value, 74.2×10^{-7} . Moreover the character tag of the state would match that proposed by Eisenstein $e\bar{t} al.^{21}$ The last two peaks at 19810 and 21840 cm^{-1} may be attributed to the computed state at 22101 and 24892 cm^{-1} , despite the fact that the computed oscillator strengths are negligible. The lowest computed transition is a mixture of ${}^{3}\Sigma_{0^{+}}^{-}$ and ${}^{1}\Sigma_{0^{+}}^{+}$, while the highest has a ${}^{1}H_{5}$ character. This agrees with the original assignments.

3. Electronic spectrum of $[NpO_2(H_2O)_5]^+$

The Np–O_{yl} and Np–OH₂ bond distances computed at the B3LYP level are 1.79, and 2.59 Å, respectively (See Table S1 of the Supporting Information). The "yl" bond distance is about 0.03 Å shorter than the reported EXAFS values, while the equatorial bond distances are about 0.07-0.15 Å longer than the corresponding experimental values.^{27,28,74–76} It is noteworthy that experimental bond distances span a wide range of values depending on the concentration of the neptunyl(V) solution; Np(V)O₂⁺ cation-cation interaction occur in highly concentrated solution.

As bulk solvent effects have a negligible impact on the electronic spectrum of $[PuO_2(H_2O)_5]^{2+}$, we did not embed the $[NpO_2(H_2O)_5]^+$ in a continuum solvent. Table VII thus only includes the absorption spectrum calculated in the gas phase, together with the experimental and theoretical transitions reported by Matsika *et al.*⁷ Like in $[PuO_2(H_2O)_5]^{2+}$, the ligand-field created by the first hydration sphere is small. Matsika *et al.*⁷ have shown that states corresponding to configurations where the antibonding π_u^- orbital is occupied appear in the spectrum of $[NpO_2(H_2O)_5]^+$ in the 13000-22705 cm⁻¹. The first intense peak measured at 10202 cm⁻¹ has an oscillator strength of 1200×10^{-7} . The first com-

13

puted transition with an oscillator strength approaching the experimental value is computed at 11740 cm⁻¹ (f = 954 × 10⁻⁷) and has a ³Π₂ character. Matsika *et al.*⁷ placed this state at 9321 cm⁻¹. There are three peaks at lower energies in both the experimental and theoretical data. The most intense peak of the three is a (${}^{3}\Sigma_{1}^{-}$ + ${}^{1}\Pi_{1}$) and it is computed at 9719 cm⁻¹ and has oscillator strength of 156 × 10⁻⁷. It agrees well with the experimental peak measured at 9116 cm⁻¹ with an oscillator strength of 136 × 10⁻⁷. While the other two peaks appear on both sides of the larger peak in the experiment, they are placed at higher energy in the theory, as found by Matsika *et al.*⁷

As Matsika *et al.*,⁷ we do not report any allowed transition that could match the experimental peak at 10952 cm^{-1} . This supports their idea that it might correspond to a vibrational transition of the symmetric stretching mode $(767 \text{ cm}^{-1})^{77}$ upon the 10202 cm⁻¹ electronic transition. The next transition was assigned by Matsika *et al.* to the ${}^{3}\Phi_{2}$ state which corresponds to the $\phi_{\rm u}\pi_{\rm u}^*$ configuration, a state that we have not considered in the current work. While Matsika et al. assigned the next peak at 14558 cm⁻¹ to the ${}^{1}\Pi_{1}$ state ($\phi_{u}\delta_{u}$), these states appear at higher energies in our calculations. The next experimental peak at 16221 cm^{-1} with an oscillator strength 181×10^{-7} may be attributed to the computed transition at 17832 cm^{-1} , although its oscillator strength would be too small. Alternatively Matsika et al. reported a transition at 17346 cm^{-1} with an antibonding character (${}^{3}\Delta_{2}, \phi_{u}\pi_{u}^{*}$). For the last intense peaks at 21004 $(f = 109 \times 10^{-7})$ and 23245 cm⁻¹ $(f = 532 \times 10^{-7})$, Matsika et al. proposed that the lowest corresponds to the ${}^{3}\Pi_{2}$ state with an antibonding character, while the highest corresponds to the ${}^{3}\Sigma_{1}^{-}$ state. We agree with the latter attribution, as we computed this state at 22408 cm^{-1} .

C. Comment on the nature of the ground states of the $5f^2$ hydrated ions

We now shortly return to the question raised by NMRD data as to the nature of the ground state of the $5f^2$ isoelectronic systems.⁴ As we have noted in the previous section, the ligand-field and the bulk solvent lift some of the degeneracies present in the bare systems, and induce some mixing of states with different J or Ω values in dense parts of the spectra. However, all three systems keep a ${}^{3}H_{4}$ ground state when they are solvated. In the actinul ions, the contribution from the close lying 0^+ state are negligible (less than 1 %). Therefore the argument of an admixture of the 0^+ state or even a change of the nature of the ground state in the actinyl systems with respect to U⁴⁺ cannot be used to interpret the difference in relaxivity. We are currently exploring the theory of NMRD to capture the key arguments for the interpretation of these NRMD experiments.

N	IpO_2^+	$[NpO_2(H_2O)_5]^+$							
SO-C	$CASPT2^{a}$	SO-CASPT2			DGC	CI^b		$\operatorname{Exp.}^{b}$	
Ω	ΔE	Contribution of the NpO_2^+ SO states ^c	ΔE	f^d	NpO_2^+ SO states	ΔE	f^d	ΔE	f^d
$4_{\rm g}$	0	$83\% {}^{3}\mathrm{H}_{4\mathrm{g}}$	0		${}^{3}\mathrm{H}_{4}$	0			
$0_{\rm g}^+$	2601	$50\% \ {}^{3}\Sigma_{0_{g}^{+}}^{-} + 15\% \ {}^{1}\Sigma_{0_{g}^{+}}^{+} + 9\% \ {}^{3}\Pi_{0_{g}^{+}} + 9\% \ {}^{3}\Pi_{0_{g}^{-}}$	2326	0	${}^{3}\Sigma_{0+}^{-}$	1277	0		
$1_{\rm g}$	4459	$36\% \ {}^{3}\Pi_{1_{g}} + 28\% \ {}^{3}\Sigma_{1_{g}}^{-} + 17\% \ {}^{1}\Pi_{1_{g}}$	4243	15.5	${}^{3}\Sigma_{1}^{-}$	2865	48.2		
5_{g}	6343	$87\% {}^{3}H_{5g}$	6585	0	$^{3}H_{5}$	4883	0		
		$87\% {}^{3}H_{5g}$	6618	0	${}^{3}H_{5}$	4900	0		
1_{g}	9861	$56\% \ {}^{3}\Sigma_{1_{g}}^{-} + 18\% \ {}^{1}\Pi_{1_{g}}^{-} + 9\% \ {}^{3}\Pi_{1_{g}}^{-}$	9719	156.0	${}^{3}\Pi_{1} + {}^{3}\Sigma_{1}^{-}$	7875	103.8	9116	136
$0_{\rm g}^-$	9804	40% ${}^{3}\Pi_{0_{g}^{+}} + 40\%$ ${}^{3}\Pi_{0_{g}^{-}}$	10101	0.4	${}^{3}\Pi_{0}-$	8244	0.9	8953	10
$0_{\rm g}^+$	10870	$27\% \ {}^{3}\Pi_{0^{+}_{g}} + 27\% \ {}^{3}\Pi_{0^{-}_{g}} + 24\% \ {}^{1}\Sigma^{+}_{0^{+}_{g}}$	11094	0.2	${}^{3}\Pi_{0^{+}}$	8885	0.8	9777	40
$2_{\rm g}$	11485	$76\% \ ^{3}\Pi_{2g}$	11740	953.8	${}^{3}\Pi_{2}$	9321	1246.0	10202	1200
6_{g}	11646	85% ³ H _{6g}	12135	0	${}^{3}H_{6}$	8993	0		
$0_{\rm g}^+$	15929	$33\% \ ^{1}\Sigma_{0g}^{+} + 32\% \ ^{3}\Sigma_{0g}^{-}(2) + 15\% \ ^{3}\Sigma_{0g}^{-}$	16231	0	${}^{1}\Sigma_{0+}^{+}$	12704	0		
$4_{\rm g}$	18310	62% $^1\Gamma_{4 m g}$	16373	0					
$1_{\rm g}$	17420	$36\% {}^{1}\Pi_{1g} + 28\% {}^{1}\Pi_{1g} + 18\% {}^{3}\Sigma_{1g}^{-}(2)$	17832	65.1	$^{1}\Pi_{1}$	15891	94.0	16221	181
		$-29\% \ {}^{3}\Sigma_{0_{g}^{+}}^{-}(2) + 18\% \ {}^{3}\Sigma_{0_{g}^{+}}^{-} + 14\% \ {}^{1}\Sigma_{0_{g}^{+}}^{+}(2) + 12\% \ {}^{1}\Sigma_{0_{g}^{+}}^{+}$	18918	0.5					
5_{g}	21869	$75\% {}^{1}\mathrm{H}_{5\mathrm{g}}$	21930	0	$^{1}H_{5}$	24761	0		
		$75\% {}^{1}\mathrm{H_{5g}}$	21975	0	${}^{1}H_{5}$	24716	0		
$1_{\rm g}$	21423	$64\% {}^{3}\Sigma_{1g}^{-}(2) + 11\% {}^{1}\Pi_{1g}$	22408	280	${}^{3}\Sigma_{1}^{-}(2)$	23877	605.0	23245	532
6_{g}	23736	$^{-84\%}$ $^{1}\mathrm{I}_{6\mathrm{g}}$	25728	0					
$0_{\rm g}^+$	30726	$22\% \ {}^{3}\Sigma_{0g}^{-} + 21\% \ {}^{1}\Sigma_{0g}^{+}$	31032	0.2					

TABLE VII: Transition energies of the bare NpO_2^+ ; absorption and emission spectra of the hydrated NpO_2^+ ion computed in gas-phase. The SO-CASPT2 approach was used with the 5d orbitals frozen, the S-f SOCI space. DGCI theoretical values and experimental transition energies and oscillator strengths from Ref. 7 are given for comparison.

 $^a\mathrm{SO\text{-}CASPT2}$ calculations with S-f and 5d orbitals frozen: See

Table III.

^bReference 7.

 $^c \mathrm{Only}$ overlaps larger than 8 % are given.

^doscillator strength $\times 10^{-7}$.

IV. CONCLUSIONS

In the present study we have calculated the spectra of the iso-electronic systems U^{4+} , PuO_2^{2+} , and NpO_2^+ using both CASPT2 and Davidson corrected MRCI. The spectrum of the bare ion U^{4+} has been calculated previously, and in the present study we have calculated the spectra of the bare ions NpO_2^+ and PuO_2^{2+} and the spectra of all three ions in solution, that is with a saturated first hydration sphere and the remaining solvent described by a continuum model.

In gas phase the difference between CASPT2 and MRCI+DC for both NpO₂⁺ and PuO₂²⁺ is similar to that previously found for U⁴⁺.¹⁷ MRCI+DC gives in general higher excitation energies than CASPT2, in particular for the highest sigma type state, 0⁺_g. The vertical transition energies for NpO₂⁺ are in general somewhat lower than those of PuO₂²⁺ as expected since the f-orbitals in Pu are closer to the nucleus and thus more stable than those in Np.

When the first hydration sphere is added to the ions more transitions appear since a number of degeneracies are lifted. This effect is moderate, at most a few thousand cm⁻¹, and dense bands of transitions appear. In U⁴⁺, the effect on the transitions is fairly small except for the highest level, which is raised by about 3000 cm⁻¹. This is expected since the higher levels are more diffuse and thus pushed up by the exchange repulsion. The effect of the rest of the solvent is small. The results are in good agreement with experiment and allow us to identify the observed transitions.

The effect of the solvent on the spectra of NpO₂⁺ and PuO_2^{2+} is similar to that for U⁴⁺ but in general smaller. Degeneracies are lifted, but the splittings of the levels are a few hundred rather than a few thousand cm⁻¹, and the upward shift is small in all cases. Like for U⁴⁺, the effect of the remaining solvent is small.

The calculations have allowed us to make assignments of the experimentally observed spectra for all species. The agreement is quite satisfactory both for transition energies and intensities. A full interpretation of the spectra of solvated NpO₂⁺ and PuO₂²⁺, in particular beyond 1000 cm⁻¹, would imply to consider configurations that involve, in addition to the excitations among the nonbonding orbitals, either excitations out of the bonding $\sigma_{\rm u}$ to the nonbonding ones or excitations into the antibonding π_{u}^{*} orbitals.

In this study we have shown that theoretical spectra of a very good quality can be obtained for NpO₂⁺ and PuO₂²⁺ using an active space large enough to accommodate all excitations. A very good agreement with experiment was obtained with the spin-orbit effects calculated using the mean-field approximation in conjunction with the dressed effective Hamiltonian method using CASPT2 energies for the dressing, state averaged orbitals and single excitations from the nonbonding occupied 5f orbitals. A larger CAS was needed for U⁴⁺, but the size of the calculations stayed moderate. The theoretical spectra presented in the present study are of high quality, obtained at a modest computational price.

Acknowledgments

Prof. J.-F. Desreux (University of Liège) is gratefully acknowledged for suggesting that we initiate a the-

- * Electronic address: valerie.vallet@univ-lille1.fr
- ¹ J. L. Ryan, *Lanthanide and actinides*, Butterzorths, London, 1972, vol. 7, pp. 323–367.
- ² The chemistry of the actinide and transactinide elements, ed. L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger and J. J. Katz, Springer Netherlands, 3rd edn., 2006.
- ³ R. G. Denning, J. Phys. Chem. A, 2007, **111**, 4125–4143.
- ⁴ J.-F. Desreux, Adv. Inorg. Chem., 2005, 57, 381–403.
- ⁵ J.-F. Desreux, Presentation at the ACTINET ThUL school 2006.
- ⁶ S. Matsika and R. M. Pitzer, J. Phys. Chem. A, 2000, **104**, 4064–4068.
- ⁷ S. Matsika, R. M. Pitzer and D. T. Reed, J. Phys. Chem. A, 2000, **104**, 11983–11992.
- ⁸ I. Infante, A. S. P. Gomes and L. Visscher, J. Chem. Phys., 2006, **125**, 074301.
- ⁹ N. Ismail, J.-L. Heully, T. Saue, J.-P. Daudey and C. J. Marsden, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **300**, 296–302.
- ¹⁰ L. Maron, T. Leininger, B. Schimmelpfennig, V. Vallet, J.-L. Heully, C. Teichteil, O. Gropen and U. Wahlgren, *Chem. Phys.*, 1999, **244**, 195–201.
- ¹¹ P. J. Hay, R. L. Martin and G. Schreckenbach, J. Phys. Chem. A, 2000, **104**, 6259–6270.
- ¹² C. Clavaguéra-Sarrio, V. Vallet, D. Maynau and C. Marsden, J. Chem. Phys., 2004, **121**, 5312–5321.
- ¹³ G. La Macchia, I. Infante, J. Raab, J. K. Gibson and L. Gagliardi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 7278– 7283.
- ¹⁴ E. Eliav, U. Kaldor and Y. Ishikawa, *Phys. Rev. A*, 1995, 51, 225–230.
- ¹⁵ M. Seth, K. G. Dyall, R. Shepard and A. Wagner, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 2001, **34**, 2383–2406.
- ¹⁶ I. Infante, E. Eliav, M. J. Vilkas, Y. Ishikawa, U. Kaldor and L. Visscher, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 124308.
- ¹⁷ C. Danilo, V. Vallet, J.-P. Flament and U. Wahlgren, J. Chem. Phys., 2008, **128**, 154310.
- ¹⁸ J. S. Craw, M. A. Vincent, I. H. Hillier and A. L. Wallwork, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 10181–10185.

oretical work on the spectroscopy of the isoelectronic $5f^2$ actinide complexes. This study was made within two joint research projects (JRP 02-06 and JRP 06-11) within the EC-supported ACTINET Network of Excellence. Funding was provided by the CNRS and French Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche. Parts of the computations have been carried out at the CRI (Centre de Ressources Informatiques), on the IBM-SP3 which is supported by the "programme de calcul intensif et parallèle" of the ministère chargé de la Recherche, the Région Nord/Pas de Calais and the Fonds Européen de Développement des Régions. Computational resources have also been provided by the Institut de Développement et de Ressources en Informatique Scientifique du Centre National de la Recherche Scientifique (IDRIS-CNRS) (Contract 71859) and by the Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur, CINES France (Project phl2531).

- ¹⁹ A. Kirishima, T. Kimura, O. Tochiyama and Z. Yoshida, *Chem. Commun.*, 2003, 910–911.
- ²⁰ A. Kirishima, T. Kimura, R. Nagaishi and O. Tochiyama, *Radiochim. Acta*, 2004, **92**, 705–710.
- ²¹ J. C. Eisenstein and M. H. L. Pryce, J. Res. Nat. Bur. Stand., 1966, **70A**, 165–173.
- ²² M. P. Wilkerson and J. M. Berg, J. Phys. Chem. A, 2008, 112, 2515–2518.
- ²³ J. F. Wyart, V. Kaufman and J. Sugar, *Phys. Scr.*, 1980, 22, 389–396.
- ²⁴ C. H. H. Van Deurzen, K. Rajnak and J. G. Conway, J. Opt. Soc. Am. B, 1984, 1, 45–47.
- ²⁵ J. L. Ryan and C. K. Jørgensen, Mol. Phys., 1964, 7, 17– 29.
- ²⁶ N. Bardin, P. Rubini and C. Madic, *Radiochim. Acta*, 1998, 83, 189–194.
- ²⁷ M. R. Antonio, L. Soderholm, C. W. Williams, J.-P. Blaudeau and B. E. Bursten, *Radiochim. Acta*, 2001, 89, 17–25.
- ²⁸ S. Skanthakumar, M. R. Antonio and L. Soderholm, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 4591–4595.
- ²⁹ M. Sandström, I. Persson, F. Jalivehvand, P. Lindqvist-Reis, D. Spångberg and Hermansson, *J. Synchrotron Rad.*, 2001, 8, 657–659.
- ³⁰ H. Moll, F. Denecke, M. A. Jalilehvand, M. Sanström and I. Grenthe, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 1795–1799.
- ³¹ C. Hennig, K. Schmeide, V. Brendler, H. Moll, S. Tsushima and A. C. Scheinost, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 5882–5892.
- ³² S. Tsushima, T. Yang and A. Suzuki, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **401**, 68–71.
- ³³ I. Farkas, I. Grenthe and I. Banyai, J. Phys. Chem. A, 2000, **104**, 1201–1206.
- ³⁴ M. Douglas and N. M. Kroll, Ann. Phys., 1974, 82, 89–155.
- ³⁵ B. A. Hess, *Phys. Rev. A*, 1986, **33**, 3742–3748.
- K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej and K. Wolinski, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 5483–5488.
 K. Andersson, P. Å. Melmeritt and P. O. Pare, *I. Chem.*
- ³⁷ K. Andersson, P.-Å. Malmqvist and B. O. Roos, J. Chem. Phys., 1992, **96**, 1218–1226.

- ³⁸ J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos and L. Serrano-Andrés, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **288**, 299–306.
- ³⁹ G. Ghido, B. O. Roos and P.-Å. Malmqvist, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **396**, 142–149.
- ⁴⁰ H.-J. Werner and P. Knowles, J. Chem. Phys., 1988, 89, 5803–5814.
- ⁴¹ P. Knowles and H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, 145, 514–522.
- ⁴² S. R. Langhoff and E. R. Davidson, Int. J. Quantum Chem., 1974, 8, 61–72.
- ⁴³ G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady and L. Seijo, *Comput. Mater. Sci.*, 2003, **28**, 222–239.
- ⁴⁴ H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, F. R. Manby, G. Rauhut, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni and T. Thorsteinsson, *MOLPRO, version 2006.1, a package of ab initio programs*, 2006, see http://www.molpro.net.
- ⁴⁵ V. Vallet, L. Maron, C. Teichteil and J.-P. Flament, J. Chem. Phys., 2000, **113**, 1391–1402.
- ⁴⁶ TRANSO is a companion program to EPCISO⁴⁵ computing observables and transition matrix elements for spinorbit free and spin-orbit states.
- ⁴⁷ B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryazov and P.-O. Widmark, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **409**, 295–299.
- ⁴⁸ B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryazov and P.-O. Widmark, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 2851–2858.
 ⁴⁹ A. D. B. J. Phys. *Chem. A*, 1088, **28**, 2009, 2100.
- ⁴⁹ A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 3098–3100.
- ⁵⁰ C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785–789.
- ⁵¹ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, Gaussian 03, Revision B.04, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.

- ⁵² W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll and H. Preuss, J. Chem. Phys., 1994, **100**, 7535–7542.
- ⁵³ X. Cao, M. Dolg and H. Stoll, J. Chem. Phys., 2003, **118**, 487–496.
- ⁵⁴ X. Cao and M. Dolg, J. Mol. Struct. (Theochem), 2004, 673, 203–209.
- ⁵⁵ A. Schäfer, H. Horn and R. Ahlrichs, J. Chem. Phys., 1992, 97, 2571–2577.
- ⁵⁶ A. Schäfer, C. Huber and R. Ahlrichs, J. Chem. Phys., 1994, **100**, 5829–5835.
- ⁵⁷ M. Cossi and V. Barone, J. Chem. Phys., 2000, **112**, 2427– 2435.
- ⁵⁸ R. Llusar, M. Casarrubios, Z. Barandiarán and L. Seijo, J. Chem. Phys., 1996, **105**, 5321–5330.
- ⁵⁹ A. Weigand, X. Cao, V. Vallet, J.-P. Flament and M. Dolg, J. Phys. Chem. A, 2009, DOI: 10.1021/jp902693b.
- ⁶⁰ E. Fromager, V. Vallet, B. Schimmelpfennig, P. Macak, T. Privalov and U. Wahlgren, J. Phys. Chem. A, 2005, 109, 4957–4960.
- ⁶¹ X. Cao, M. Dolg and H. Stoll, J. Chem. Phys., 2003, **118**, 487–496.
- ⁶² X. Cao and M. Dolg, J. Phys. Chem. A, 2009, DOI: 10.1021/jp9044594.
- ⁶³ F. Réal, V. Vallet, C. Marian and U. Wahlgren, J. Chem. Phys., 2007, **127**, 214302.
- ⁶⁴ F. Réal, A. S. P. Gomes, L. Visscher, V. Vallet and E. Eliav, J. Phys. Chem. A, 2009, DOI: 10.1021/jp903758c.
- ⁶⁵ F. Ruipérez, C. Danilo, F. Réal, J.-P. Flament, V. Vallet and U. Wahlgren, J. Phys. Chem. A, 2009, **113**, 1420– 1428.
- ⁶⁶ K. E. Gutowski and D. A. Dixon, J. Phys. Chem. A, 2006, 110, 8840–8856.
- ⁶⁷ B. Siboulet, C. J. Marsden and P. Vitorge, *Chem. Phys.*, 2006, **326**, 289–296.
- ⁶⁸ F. Auzel, S. Hubert and P. Delamoye, J. Lumin., 1982, 26, 251–262.
- ⁶⁹ Z. Barandiarán and L. Seijo, J. Chem. Phys., 2003, **118**, 7439–7456.
- ⁷⁰ B. Ordejón, L. Seijo and Z. Barandiarán, J. Chem. Phys., 2005, **123**, 204502.
- ⁷¹ A. Ankudinov, S. D. Conradson, J. Mustre de Leon and J. J. Rehr, *Phys. Rev. B*, 1998, **57**, 7518–7525.
- ⁷² S. D. Conradson, *Appl. Spectrosc.*, 1997, **52**, 252A–279A.
- ⁷³ G. W. Robinson, Methods of Experimental Physics, Academic Press, New York, 1962, pp. 155–267.
- ⁷⁴ P. G. Allen, J. J. Bucher, D. K. Shuh, N. M. Edelstein and T. Reich, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 4676–4683.
- ⁷⁵ T. Reich, G. Bernhard, G. Geipel, H. Funke, C. Hennig, A. Rossberg, W. Watz, N. Schell and H. Nitsche, *Ra-diochim. Acta*, 2000, **88**, 633–637.
- ⁷⁶ C. Den Auwer, A. C. Grégoire-Kappenstein and P. Moisy, *Radiochim. Acta*, 2003, **91**, 773–776.
- ⁷⁷ L. J. Basile, J. C. Sullivan, J. R. Ferraro and P. LaBonville, *Appl. Spectrosc.*, 1974, **28**, 142–145.

Supporting Information

Cécile Danilo et al.

List of Tables

1	Bond distances in Angstroms of hydrated $[U({\rm H_2O})_8]^{4+},\ [NpO_2({\rm H_2O})_5]^+,$ and
	$[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ complexes
2	Cartesian coordinates of $[U(H_2O)_8]^{4+}$ in Angstroms.
3	Cartesian coordinates of $[NpO_2(H_2O)_5]^+$ in Angstroms.
4	Cartesian coordinates of $[PuO_2(H_2O)_5]^{2+}$ in Angstroms.
5	Spectrum of $\left[U(H_2O)_8\right]^{4+}$ in gas-phase computed at the SO-CASPT2 level. Ener-
	gies are in $cm^{-1}.\ \ldots\ S-8$
6	Absorption spectrum of $\left[U(H_2O)_8\right]^{4+}$ in PCM computed at the SO-CASPT2 level
	(PCM equilibrated on the ground-state). Energies are in cm $^{-1}\!\!\!\!$
7	Emission spectrum of $\left[U(H_2O)_8\right]^{4+}$ in PCM computed at the SO-CASPT2 level
	(PCM equilibrated on the highest singlet state). Energies are in $cm^{-1}.\ .\ .\ .\ S-15$

S-2

Effects of the first hydration sphere and the bulk solvent on the spectra of the f^2 isoelectronic actinide compounds: U^{4+} , NpO_2^+ , and PuO_2^{2+} Cécile Danilo,[†] Jean-Pierre Flament,[†] Valérie Vallet,^{*,†} and Ulf Wahlgren[‡] Université des Sciences et Technologies de Lille 1, Laboratoire PhLAM, CNRS UMR 8523, CERLA, CNRS FR 2416, Bât P5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France, and Department of Physics, Stockholm University, AlbaNova University Centre, 106 91 Stockholm, Sweden and NORDITA, AlbaNova University Centre, 106 91 Stockholm, Sweden

Supporting information for:

E-mail: valerie.vallet@univ-lille1.fr

[†]Université des Sciences et Technologies de Lille 1, Laboratoire PhLAM, CNRS UMR 8523, CERLA, CNRS FR 2416, Bât P5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

[‡]Department of Physics, Stockholm University, AlbaNova University Centre, 106 91 Stockholm, Sweden and NORDITA, AlbaNova University Centre, 106 91 Stockholm, Sweden

Supporting Information

Cécile Danilo et al.

1 Tables

Table S1: Bond distances in Angstroms of hydrated $[U(H_2O)_8]^{4+}$, $[NpO_2(H_2O)_5]^+$, and $[PuO_2(H_2O)_5]^{2+}$ complexes.

Complex	$R(An-O_{yl})$	<i>R</i> (An–OH ₂)
$[U(H_2O)_8]^{4+}$		$4 \times 2.475, 4 \times 2.479$
$[NpO_2(H_2O)_5]^+$	1.790	2.590
$[PuO_2(H_2O)_5]^{2+}$	1.719	2.490 ± 0.005

8.3. ANNEXES

119

Supporting Information

Supporting Information

Cécile Danilo et al.

Table S2: Cartes	ian coordina	tes of [U(H ₂	$(D)_8]^{4+}$ in Angstroms.
Atom	Х	У	Z
U	0.000000	0.000000	0.000000
0	0.000000	2.003970	1.452183
0	0.000000	-2.003970	-1.452183
0	-2.003970	0.000000	1.452183
0	2.003970	0.000000	-1.452183
0	0.000000	-2.003970	1.452183
0	0.000000	2.003970	-1.452183
0	2.003970	0.000000	1.452183
0	-2.003970	0.000000	-1.452183
Н	-0.762458	2.515692	1.787052
Н	0.762458	-2.515692	-1.787052
Н	0.762458	2.515692	1.787052
Н	-0.762458	-2.515692	-1.787052

-2.515692 0.762458

0.762458 -2.515692

2.515692 0.762458

-2.515692 -0.762458

2.515692 -0.762458

-2.515692 -0.762458 1.787052

2.515692 0.762458 -1.787052

2.515692 -0.762458 -1.787052

-0.762458 2.515692 -1.787052

-0.762458 -2.515692 1.787052

0.762458 2.515692 -1.787052

-2.515692 0.762458 -1.787052

1.787052

1.787052

1.787052

-1.787052

1.787052

Н

Н

Н

Η

Н

Н

Н

Н

Н

Н

Н

Н

Cécile Danilo et al.

Table S3: Cartesia	n coordinate	s of [NpO ₂ (H	$H_2O_{5}]^+$ in Angstroms.
Atom	х	У	Z
Np	0.000000	0.000000	0.000000
0	0.000000	0.000000	1.789671
0	0.000000	0.000000	-1.789727
0	-2.462823	-0.800220	-0.000558
0	0.000000	-2.589565	-0.000558
0	-1.522109	2.095002	-0.000558
0	1.522108	2.095003	-0.000558
0	2.462823	-0.800219	-0.000558
Н	-3.094226	-0.690458	-0.720272
Н	-2.911034	-1.258452	0.719042
Н	-0.299504	-3.156147	-0.720272
Н	0.297300	-3.157441	0.719042
Н	-1.612833	2.729421	-0.720272
Н	-2.096418	2.379675	0.719042
Н	2.909122	-1.260148	-0.720272
Н	3.094775	-0.692954	0.719042
Н	2.097440	2.377333	-0.720272
Н	1.615376	2.729172	0.719042

S-5

Supporting Information

Cécile Danilo et al.

Table S4: Cartesian coordinates of $[PuO_2(H_2O)_5]^{2+}$ in Angstroms.

Atom	х	У	Z
Pu	0.000000	0.000000	0.000000
0	0.000000	0.000000	-1.719712
0	-0.000957	0.003909	1.719066
0	1.438517	2.029018	0.004841
0	2.379105	-0.738238	-0.006265
0	-1.561727	1.938500	-0.004294
0	-2.309734	-0.924121	-0.004562
0	0.108563	-2.492715	-0.003283
Н	1.492156	2.699449	0.702664
Н	2.069504	2.289159	-0.683324
Н	3.049829	-0.537295	0.663080
Н	2.802650	-1.298773	-0.673232
Н	-2.192985	2.169668	0.694006
Н	-1.664317	2.601316	-0.704116
Н	0.550419	-3.049073	0.654854
Н	-0.276886	-3.086036	-0.664704
Н	-2.692455	-1.507515	0.667668
Н	-2.987847	-0.792107	-0.683952

Table S5: Spectrum of $[\mathrm{U}(\mathrm{H}_2\mathrm{O})_8]^{4+}$ in gas-phase computed

at the SO-CASPT2 level. Energies are in cm^{-1} .

Energy	Contributions of U ⁴⁺ SO states		
0	46% ³ H ₄		
210	46% ³ H ₄		
309	$44\% {}^{3}H_{4}$		
316	44% ³ H ₄		
1277	43% ³ H ₄		
1345	$44\% {}^{3}H_{4}$		
1464	45% ³ H ₄		
5114	$33\% {}^{3}F_{2} + 13\% {}^{3}H_{5}$		
5286	$20\% {}^{3}F_{2} + 29\% {}^{3}H_{5}$		
5325	$9\% {}^{3}H_{5} + 37\% {}^{3}F_{2}$		
5428	$30\% {}^{3}F_{2} + 16\% {}^{3}H_{5}$		
6495	52% ³ H ₅		
6678	45% ³ H ₅		
6804	$14\% {}^{3}F_{2} + 35\% {}^{3}H_{5}$		
6808	45% ³ H ₅		
7073	49% ³ H ₅		
7452	$21\% {}^{3}H_{5} + 23\% {}^{3}F_{2}$		
7679	37% ³ H ₅		
7909	45% ³ H ₅		
9846	45% ³ <i>F</i> ₃		
9942	$30\% {}^{3}F_{3} + 17\% {}^{3}H_{6}$		
10017	$12\% {}^{3}H_{6} + 35\% {}^{3}F_{3}$		
10734	35% ³ F ₃		

Supporting Information

Cécile Danilo et al.

Table S5: continue

Energy	Contributions of U ⁴⁺ SO states
10747	$11\% {}^{3}H_{6} + 15\% {}^{3}F_{4} + 15\% {}^{1}G_{4}$
11092	$30\% {}^{3}F_{3} + 10\% {}^{3}H_{6}$
11240	$8\% {}^{3}F_{3} + 9\% {}^{1}G_{4} + 9\% {}^{3}F_{4} + 23\% {}^{3}H_{6}$
11301	$13\% {}^{3}F_{4} + 9\% {}^{3}F_{3} + 13\% {}^{1}G_{4} + 13\% {}^{3}H_{6}$
11625	$14\% {}^{3}F_{4} + 14\% {}^{1}G_{4} + 19\% {}^{3}H_{6}$
11787	$11\% {}^{1}G_{4} + 22\% {}^{3}H_{6} + 11\% {}^{3}F_{4}$
11955	$16\% {}^{3}H_{6} + 16\% {}^{3}F_{3} + 9\% {}^{3}F_{4} + 9\% {}^{1}G_{4}$
12047	$15\% {}^{3}F_{4} + 15\% {}^{1}G_{4} + 18\% {}^{3}H_{6}$
12310	$11\% {}^{3}F_{4} + 23\% {}^{3}H_{6} + 11\% {}^{1}G_{4}$
12454	$36\% {}^{3}H_{6} + 9\% {}^{3}F_{3}$
12501	$32\% {}^{3}H_{6}$
13042	$26\% {}^{3}H_{6} + 10\% {}^{3}F_{4} + 10\% {}^{1}G_{4}$
13130	$31\% {}^{3}H_{6}$
13626	$10\% {}^{3}F_{4} + 10\% {}^{1}G_{4} + 26\% {}^{3}H_{6}$
13717	$34\% {}^{3}H_{6}$
14038	$39\% \ {}^{3}H_{6}$
14625	$37\% {}^{3}H_{6}$
15237	38% ³ H ₆
18727	$21\% {}^{3}F_{4} + 17\% {}^{1}G_{4}$
18935	$11\% {}^{1}D_{2} + 17\% {}^{3}F_{4} + 14\% {}^{1}G_{4}$
19331	44% ³ P ₀
19411	$17\% {}^{3}F_{4} + 13\% {}^{1}G_{4} + 13\% {}^{1}D_{2}$
19632	$22\% {}^{3}F_{4} + 18\% {}^{1}G_{4}$
19884	$14\% {}^{1}G_{4} + 11\% {}^{1}D_{2} + 17\% {}^{3}F_{4}$

Table S5:	continue
-----------	----------

Energy	Contributions of 114+ SO states
Energy	
19891	$26\% {}^{3}F_{4} + 22\% {}^{1}G_{4}$
20117	$10\% {}^{3}P_{2} + 21\% {}^{1}D_{2}$
20322	$16\% {}^{1}G_{4} + 19\% {}^{3}F_{4}$
20431	$9\% {}^{3}P_{2} + 18\% {}^{1}D_{2} + 9\% {}^{1}G_{4} + 11\% {}^{3}F_{4}$
20799	$22\% {}^{1}D_{2} + 11\% {}^{3}P_{2}$
21155	$19\% {}^{1}G_{4} + 23\% {}^{3}F_{4}$
22265	50% ³ P ₁
22632	$51\% {}^{3}P_{1}$
26586	43% ¹ <i>I</i> ₆
26623	48% ¹ <i>I</i> ₆
26642	$20\% {}^{3}P_{2} + 23\% {}^{1}I_{6}$
27353	$28\% {}^{3}P_{2} + 11\% {}^{1}D_{2} + 12\% {}^{1}I_{6}$
27638	$46\% \ ^{1}I_{6}$
27828	$50\% \ ^{1}I_{6}$
28012	$11\% {}^{1}D_{2} + 29\% {}^{3}P_{2} + 12\% {}^{1}I_{6}$
28143	$38\% {}^{1}I_{6} + 9\% {}^{3}P_{2}$
28401	$22\% {}^{1}I_{6} + 21\% {}^{3}P_{2} + 8\% {}^{1}D_{2}$
29409	50% ¹ <i>I</i> ₆
29589	43% ¹ <i>I</i> ₆
30731	46% ¹ <i>I</i> ₆
31217	$12\% {}^{3}P_{2} + 30\% {}^{1}I_{6}$
32342	$30\% {}^{1}I_{6} + 12\% {}^{3}P_{2}$
48323	48% ¹ S ₀

Supporting Information

Cécile Danilo et al.

Table S6: Absorption spectrum of $[U(H_2O)_8]^{4+}$ in PCM computed at the SO-CASPT2 level (PCM equilibrated on the ground-state). Energies are in cm⁻¹.

Energy	Contributions of U ⁴⁺ SO states
0	$47\% {}^{3}H_{4}$
150	47% ³ H ₄
157	47% ³ H ₄
468	45% ³ H ₄
504	45% ³ H ₄
1288	$44\% {}^{3}H_{4}$
1301	45% ³ H ₄
1311	45% ³ H ₄
1446	46% ³ H ₄
5174	$12\% {}^{3}H_{5} + 35\% {}^{3}F_{2}$
5184	$11\% {}^{3}H_{5} + 35\% {}^{3}F_{2}$
5350	$29\% {}^{3}H_{5} + 21\% {}^{3}F_{2}$
5389	$37\% {}^{3}F_{2} + 9\% {}^{3}H_{5}$
5442	$16\% {}^{3}H_{5} + 31\% {}^{3}F_{2}$
6377	53% ³ H ₅
6688	50% ³ H ₅
6703	50% ³ H ₅
6818	45% ³ H ₅
6826	45% ³ H ₅
6920	$13\% {}^{3}F_{2} + 36\% {}^{3}H_{5}$
7112	49% ³ H ₅
7413	$23\% {}^{3}F_{2} + 23\% {}^{3}H_{5}$

Table S6: continue

Energy	Contributions of U ⁴⁺ SO states
7732	38% ³ H ₅
7788	45% ³ H ₅
7797	45% ³ H ₅
9848	45% ³ F ₃
9853	45% ³ F ₃
9919	$35\% {}^{3}F_{3} + 13\% {}^{3}H_{6}$
10168	$38\% {}^{3}F_{3} + 11\% {}^{3}H_{6}$
10787	40% ³ <i>F</i> ₃
10900	$13\% {}^{3}H_{6} + 16\% {}^{3}F_{4} + 16\% {}^{1}G_{4}$
11159	$33\% {}^{3}F_{3} + 12\% {}^{3}H_{6}$
11163	$12\% {}^{3}H_{6} + 33\% {}^{3}F_{3}$
11317	$23\% {}^{3}H_{6} + 10\% {}^{1}G_{4} + 10\% {}^{3}F_{4}$
11321	$11\% {}^{3}H_{6} + 15\% {}^{3}F_{4} + 15\% {}^{1}G_{4}$
11326	$11\% {}^{3}H_{6} + 15\% {}^{3}F_{4} + 15\% {}^{1}G_{4}$
11748	$14\% {}^{3}F_{4} + 14\% {}^{1}G_{4} + 20\% {}^{3}H_{6}$
11852	$11\% {}^{3}F_{4} + 11\% {}^{1}G_{4} + 25\% {}^{3}H_{6}$
11872	$10\% {}^{1}G_{4} + 26\% {}^{3}H_{6} + 10\% {}^{3}F_{4}$
11899	$11\% {}^{1}G_{4} + 11\% {}^{3}F_{4} + 16\% {}^{3}H_{6} + 12\% {}^{3}F_{3}$
12081	$23\% {}^{3}H_{6} + 13\% {}^{1}G_{4} + 13\% {}^{3}F_{4}$
12337	33% ³ <i>H</i> ₆
12346	$24\% {}^{3}H_{6} + 10\% {}^{1}G_{4} + 10\% {}^{3}F_{4}$
12363	$32\% {}^{3}H_{6}$
12371	$31\% {}^{3}H_{6}$
12994	$10\% {}^{3}F_{4} + 10\% {}^{1}G_{4} + 26\% {}^{3}H_{6}$

Supporting Information

Cécile Danilo et al.

Table S6: continue

Energy	Contributions of U ⁴⁺ SO states	Energy	Contributions of U ⁴⁺ SO states
13116	29% ³ H ₆	22329	$51\% {}^{3}P_{l}$
13137	28% ³ H ₆	22630	$52\% {}^{3}P_{l}$
13676	$27\% {}^{3}H_{6} + 11\% {}^{1}G_{4} + 11\% {}^{3}F_{4}$	26828	$20\% {}^{3}P_{2} + 24\% {}^{1}I_{6}$
13833	36% ³ <i>H</i> ₆	26838	$20\% {}^{3}P_{2} + 24\% {}^{1}I_{6}$
14013	38% ³ H ₆	27057	$10\% {}^{3}P_{2} + 38\% {}^{1}I_{6}$
14544	38% ³ H ₆	27070	47% ¹ <i>I</i> ₆
14546	38% ³ H ₆	27424	$16\% {}^{1}I_{6} + 26\% {}^{3}P_{2} + 10\% {}^{1}D_{2}$
15146	$8\% {}^{3}F_{3} + 40\% {}^{3}H_{6}$	27654	$50\% \ ^{1}I_{6}$
18903	$21\% {}^{3}F_{4} + 17\% {}^{1}G_{4}$	27708	$51\% \ {}^{1}I_{6}$
19039	$18\% {}^{3}F_{4} + 15\% {}^{1}G_{4} + 10\% {}^{1}D_{2}$	27733	$51\% \ {}^{1}I_{6}$
19042	$10\% {}^{1}D_{2} + 15\% {}^{1}G_{4} + 18\% {}^{3}F_{4}$	28091	$27\% {}^{3}P_{2} + 10\% {}^{1}D_{2} + 15\% {}^{1}I_{6}$
19381	$18\% {}^{3}F_{4} + 15\% {}^{1}G_{4} + 11\% {}^{1}D_{2}$	28223	$12\% {}^{3}P_{2} + 35\% {}^{1}I_{6}$
19399	$45\% {}^{3}P_{0}$	28265	$24\% {}^{1}I_{6} + 20\% {}^{3}P_{2}$
19647	$21\% {}^{3}F_{4} + 17\% {}^{1}G_{4}$	29337	$50\% \ ^{1}I_{6}$
19946	$27\% {}^{3}F_{4} + 22\% {}^{1}G_{4}$	29608	$48\% \ ^{1}I_{6}$
20080	$15\% {}^{3}F_{4} + 12\% {}^{1}D_{2} + 13\% {}^{1}G_{4}$	29659	47% ¹ <i>I</i> ₆
20109	$14\% {}^{1}D_{2} + 11\% {}^{1}G_{4} + 14\% {}^{3}F_{4}$	30776	47% ¹ <i>I</i> ₆
20212	$22\% {}^{1}D_{2} + 11\% {}^{3}P_{2}$	31069	$15\% {}^{3}P_{2} + 27\% {}^{1}I_{6}$
20372	$10\% {}^{3}F_{4} + 20\% {}^{1}D_{2} + 10\% {}^{3}P_{2}$	31111	$14\% {}^{3}P_{2} + 28\% {}^{1}I_{6}$
20458	$16\% {}^{1}G_{4} + 20\% {}^{3}F_{4}$	32195	$12\% {}^{3}P_{2} + 31\% {}^{1}I_{6}$
20512	$22\% {}^{3}F_{4} + 18\% {}^{1}G_{4}$	48357	49% ¹ S ₀
20749	$10\% {}^{3}P_{2} + 22\% {}^{1}D_{2}$		

21286 24% ${}^{3}F_{4}$ + 20% ${}^{1}G_{4}$

S-13

22317 $51\% {}^{3}P_{1}$

Table S6: continue

0

104

106

424

539

1078

1154

1166

1259

4923

4928

5093

5143

5194

6476

6808

6850

6858

6910

6911

6958

Supporting Information

Table S7: Emission spectrum of $[U(H_2O)_8]^{4+}$ in PCM com-

puted at the SO-CASPT2 level (PCM equilibrated on the

 $47\% {}^{3}H_{4}$ $47\% {}^{3}H_{4}$

 $47\% {}^{3}H_{4}$

 $45\% {}^{3}H_{4}$

 $45\% {}^{3}H_{4}$

 $45\% {}^{3}H_{4}$

 $45\% {}^{3}H_{4}$

 $45\% {}^{3}H_{4}$

 $46\% {}^{3}H_{4}$

 $39\% {}^{3}F_{2}$

 $38\% {}^{3}F_{2}$

 $40\% {}^{3}F_{2}$

 $52\% {}^{3}H_{5}$

 $43\% {}^{3}H_{5}$

 $50\% {}^{3}H_{5}$

 $49\% {}^{3}H_{5}$

 $43\% {}^{3}H_{5}$

 $47\% {}^{3}H_{5}$

 $15\% {}^{3}F_{2} + 32\% {}^{3}H_{5}$

 $23\% {}^{3}H_{5} + 26\% {}^{3}F_{2}$

 $37\% {}^{3}F_{2} + 10\% {}^{3}H_{5}$

highest singlet state). Energies are in cm^{-1} .

Transition energy from the ground state Emission¹ from ${}^{1}S_{0}$ Contributions of U⁴⁺ SO states

37362

37257

37362

36938

36938

36284

36208

36196

36103

32439

32434

32269

32269

32168

30886

30554

30512

30504

30452

30451

30451

Cécile Danilo et al.

Table S7: continue

Transition energy from the ground state	Emission ¹ from ${}^{1}S_{0}$	Contributions of U ⁴⁺ SO states	
7008	30354	49% ³ H ₅	LA
 7725	29637	42% ³ H ₅	SP
 7899	29463	46% ³ H ₅	EC'
7901	29461	46% ³ H ₅	TRO
9569	27793	34% ³ <i>F</i> ₃	OSC
9573	27788	35% ³ <i>F</i> ₃	ЮР
9750	27788	$36\% {}^{3}F_{3} + 8\% {}^{3}H_{6}$	Ē
10036	27611	$10\% {}^{3}H_{6} + 25\% {}^{3}F_{3}$	ÉLF
10070	27291	$17\% {}^{1}G_{4} + 17\% {}^{3}F_{4} + 11\% {}^{3}F_{3}$	ECT
10078	27284	$17\% {}^{1}G_{4} + 11\% {}^{3}F_{3} + 17\% {}^{3}F_{4}$	'RO
10133	27229	$9\% {}^{3}H_{6} + 18\% {}^{1}G_{4} + 18\% {}^{3}F_{4}$	NIC
10262	27099	$14\% {}^{1}G_{4} + 15\% {}^{3}F_{3} + 14\% {}^{3}F_{4}$	QUE
10574	26788	$22\% {}^{3}F_{4} + 22\% {}^{1}G_{4}$	D,
10775	26587	$10\% {}^{1}G_{4} + 10\% {}^{3}F_{4} + 19\% {}^{3}F_{3} + 10\% {}^{3}F_{4}$	\mathcal{H}_{0}
10789	26573	$17\% {}^{3}F_{4} + 17\% {}^{1}G_{4} + 8\% {}^{3}H_{6}$	TIN
10855	26507	$9\% {}^{3}H_{6} + 16\% {}^{3}F_{4} + 16\% {}^{1}G_{4}$	IDI
11083	26279	$22\% {}^{1}G_{4} + 22\% {}^{3}F_{4}$	I SE
11183	26178	$8\% {}^{3}F_{4} + 34\% {}^{3}F_{3}$	OE
11204	26157	37% ³ <i>F</i> ₃	CO
11215	26147	37% ³ <i>F</i> ₃	NFI
12070	25292	48% ³ H ₆	GU
12118	25244	42% ³ H ₆	RA'
12137	25225	46% ³ <i>H</i> ₆	TIC

 ${}^{1}S_{0}$ shifted by -7687 cm⁻¹ to match the ${}^{1}S_{0}$ experimental absorption energy

S-16

Supporting Information

Cécile Danilo et al.

Table S7: continue

Table S7:	continue
-----------	----------

Transition energy from the ground state	Emission ¹ from ${}^{1}S_{0}$	Contributions of U ⁴⁺ SO states	Transition energy from the ground state	Emission ¹ from ${}^{1}S_{0}$	Contributions of U ⁴⁺ SO states
12151	25211	43% ³ H ₆	18735	18627	$8\% {}^{3}P_{2} + 9\% {}^{3}F_{4} + 17\% {}^{1}D_{2}$
12457	24904	$44\% \ {}^{3}H_{6}$	19304	18058	$15\% {}^{3}P_{0} + 14\% {}^{1}G_{4} + 18\% {}^{3}F_{4}$
12778	24584	37% ³ <i>H</i> ₆	21391	15971	$51\% {}^{3}P_{1}$
12828	24534	38% ³ H ₆	21488	15874	50% ³ <i>P</i> ₁
12841	24521	38% ³ H ₆	22021	15340	52% ³ P ₁
13371	23991	42% ³ H ₆	23831	13531	49% ¹ <i>I</i> ₆
13545	23817	46% ³ H ₆	23892	13469	$48\% \ ^{1}I_{6}$
13886	23476	$44\% \ {}^{3}H_{6}$	24249	13113	$46\% \ ^{1}I_{6}$
13901	23461	44% ³ H ₆	24265	13097	49% ¹ <i>I</i> ₆
14641	22721	$9\% {}^{3}F_{3} + 42\% {}^{3}H_{6}$	24326	13036	51% ¹ <i>I</i> ₆
16978	20384	$13\% {}^{3}F_{4} + 11\% {}^{1}G_{4} + 15\% {}^{1}D_{2}$	24508	12854	$12\% {}^{3}P_{2} + 33\% {}^{1}I_{6}$
17069	20293	$13\% {}^{1}D_{2} + 13\% {}^{1}G_{4} + 16\% {}^{3}F_{4}$	24519	12843	46% ¹ <i>I</i> ₆
17301	20061	$12\% {}^{1}D_{2} + 13\% {}^{1}G_{4} + 16\% {}^{3}F_{4}$	24688	12674	$13\% {}^{3}P_{2} + 30\% {}^{1}I_{6}$
17627	19735	$9\% {}^{3}P_{2} + 19\% {}^{1}D_{2} + 9\% {}^{3}F_{4}$	25468	11894	$27\% {}^{1}I_{6} + 17\% {}^{3}P_{2}$
17684	19678	$15\% {}^{1}G_{4} + 19\% {}^{3}F_{4} + 10\% {}^{1}D_{2}$	25802	11560	49% ¹ <i>I</i> ₆
17826	19536	$16\% {}^{1}G_{4} + 19\% {}^{3}F_{4}$	25821	11541	49% ¹ <i>I</i> ₆
17911	19451	$15\% {}^{1}G_{4} + 9\% {}^{1}D_{2} + 18\% {}^{3}F_{4}$	25938	11424	$13\% {}^{1}D_{2} + 34\% {}^{3}P_{2}$
18009	19353	$10\% {}^{1}D_{2} + 11\% {}^{1}G_{4} + 13\% {}^{3}F_{4} + 9\% {}^{3}P_{0}$	25992	11370	49% ¹ <i>I</i> ₆
18171	19191	$27\% \ {}^3F_4 + \ 22\% \ {}^1G_4$	26419	10943	$35\% {}^{3}P_{2} + 14\% {}^{1}D_{2}$
18385	18976	$19\% {}^{3}F_{4} + 9\% {}^{1}D_{2} + 15\% {}^{1}G_{4}$	27434	9928	$47\% \ {}^{1}I_{6}$
18553	18809	$16\% {}^{3}P_{0} + 12\% {}^{1}D_{2}$	28554	8807	$19\% {}^{1}I_{6} + 21\% {}^{3}P_{2} + 8\% {}^{1}D_{2}$
18647	18715	$21\% {}^{3}F_{4} + 17\% {}^{1}G_{4}$	28689	8673	$23\% {}^{3}P_{2} + 9\% {}^{1}D_{2} + 17\% {}^{1}I_{6}$
18724	18638	$17\% \ {}^{1}G_{4} + \ 21\% \ {}^{3}F_{4}$	29320	8042	$22\% {}^{1}I_{6} + 19\% {}^{3}P_{2}$

 ${}^{1}S_{0}$ shifted by -7687 cm⁻¹ to match the ${}^{1}S_{0}$ experimental absorption energy

 ${}^{1}S_{0}$ shifted by -7687 cm⁻¹ to match the ${}^{1}S_{0}$ experimental absorption energy

Supporting Information

Table S7: continue

Transition energy from the ground state	Emission ¹ from ${}^{1}S_{0}$	Contributions of U ⁴⁺ SO states
45048	0	48% ¹ S ₀

 ${}^{1}S_{0}$ shifted by -7687 cm⁻¹ to match the ${}^{1}S_{0}$ experimental absorption energy

Chapitre 9

ÉTUDE DE LA FIABILITÉ DE DIVERSES FONCTIONNELLES DANS LE CAS DE L'ÉCHANGE DE MOLÉCULES D'EAU AUTOUR DE L'ION UO₂²⁺

9.1 État de l'art

La THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFT) permet de traiter au niveau corrélé des systèmes plus gros que ceux que l'on peut traiter par les méthodes basées sur la fonction d'onde, mais son application aux actinides est encore contestable. D'une part les fonctionnelles n'ont pas été optimisées pour des molécules comprenant des actinides, d'autre part la DFT est une méthode mono-référentielle qui n'est donc pas destinée à décrire des systèmes à couches ouvertes multi-déterminantaux. Par le passé la précision de données issues de calcul DFT a été discutée par différents groupes :

- Clavaguéra *et al.* [8] ont comparé les structures électroniques, fréquences vibrationnelles, géométries prédites par la DFT (fonctionnelles hybrides et GGA) avec celles données par CASPT2 pour les molécules PuO₂²⁺ et PuN₂. Les auteurs ont conclu que la méthode DFT n'était pas suffisante si la nature des états et les énergies de transition étaient recherchées avec précision. Par contre les structures géométriques et fréquences vibrationnelles prédites par la DFT (en particulier lorsque utilisée avec une fonctionnelle GGA telle que PW91), étaient suffisament précises pour ne pas nécessiter l'usage d'une méthode multi-référentielle.
- Cao et Balasubramanian [31] ont comparé les structures géométriques, fréquences vibrationnelles et énergies de liaison prédites par la DFT avec celles données par CCSD et MP2 pour UO₂(H₂O)²⁺_n, NpO₂(H₂O)⁺_n et PuO₂(H₂O)²⁺_n (n = 4, 5, 6). Les longueurs de liaison issues des optimisations de géométrie par les méthodes CCSD et DFT sont semblables alors que MP2 donne systématiquement des longueurs de liaison U ≡ O_{yl} plus longues et U O_{eq} plus courtes. Ces tendances se reflètent dans les fréquences de vibration. Leurs calculs d'énergie de liaison prédisent des nombres de coordination n = 5 pour les trois actinyles étudiés.
- Vallet *et al.* [107] ont étudié une réaction modèle de réduction par l'eau de l'Uranium(VI) en Uranium(IV) via l'Uranium(V) :

$$U^{(VI)}O_2^{2+} + \frac{1}{2}H_2O \rightarrow HOU^{(V)}O^{2+} + \frac{1}{4}O_2$$
 (9.1)

$$\text{HOU}^{(V)}\text{O}^{2+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{U}^{(IV)}(\text{OH})_2^{2+} + \frac{1}{4}\text{O}_2$$
 (9.2)

Ces réactions sont très complexes car elles impliquent non seulement la rupture partielle et successive des deux triples liaisons $U \equiv O$ mais aussi le transfert d'un électron d'une molécule d'eau vers le complexe d'Uranium. Ainsi la structure électronique du complexe d'Uranium se trouve profondément changée

au cours de la réaction. Les énergies de ces deux réactions ont été calculées avec plusieurs méthodes basées sur la théorie de la fonction d'onde, telles que CASPT2, CCSD(T), ACPF (AVERAGED COUPLED PAIR FUNCTIONAL, variante "size consistent" de la méthode MRCI) et la fonctionnelle hybride B3LYP. Moskaleva *et al.* [108] ont aussi utilisé deux fonctionnelles pure LDA (VWN) et pure GGA (BP). Non seulement les énergies DFT diffèrent de 30 kJ.mol⁻¹ des résultats *ab initio* CASPT2, CCSD(T) et ACPF, mais elles conduisent à des conclusions chimiquement radicalement différentes; alors que les énergies DFT donnent ces réactions exothermiques, les méthodes *ab initio* CASPT2, CCSD(T) et ACPF prédisent qu'elles sont endothermiques conformément aux observations expérimentales qui indiquent que la réduction de l'Uranium(VI) en Uranium(IV) n'est pas spontanée. Ceci montre que ces fonctionnelles ont des difficultés à décrire un processus complexe de brisure de liaison, de réarrangement de la structure électronique et d'oxydo-réduction.

 D'autres exemples de réactions complexes impliquant l'Uranium(VI) en phase gazeuse ont été considérées par Privalov *et al.* [109]. Ces réactions mettent en jeu les hexafluorures d'Uranium UF₆ et le trioxyde d'Uranium UO₃:

$$2 \operatorname{UO}_3(g) + \operatorname{UF}_6(g) \quad \to \quad 3 \operatorname{UO}_2 \operatorname{F}_2(g) \tag{9.3}$$

$$UO_2F_2(g) + 2 H_2O \rightarrow UO_2(OH)_2(g) + 2 HF(g)$$

$$(9.4)$$

$$UF_2(g) + 2 H_2O \rightarrow UO_2(OH)_2(g) + 2 HF(g)$$

$$(9.5)$$

$$UF_6(g) + 2H_2O \rightarrow UO_2F_2(g) + 4 HF(g)$$
 (9.5)

$$UO_3(g) + H_2O \rightarrow UO_2(OH)_2(g)$$
 (9.6)

$$UF_6(g) + 3 H_2O \rightarrow UO_3(g) + 6 HF(g)$$

$$(9.7)$$

Ces réactions, au cours desquelles des liaisons chimiques U - O et U - F sont rompues ou créées, requièrent un traitement précis de la corrélation électronique dynamique et plus précisément de la différence d'énergie de corrélation entre les réactifs et produits, chimiquement très différents. Les difficultés à rendre compte avec précision des effets de corrélation électronique sont reflétées par les écarts allant jusqu'à 50 kJ.mol⁻¹ entre les résultats MP2 et CCSD(T), ces erreurs étant principalement reliées à la corrélation dynamique de la molécule HF [109]. En tenant compte de cette erreur, les valeurs MP2 et CCSD(T) tombent dans les barres d'erreurs expérimentales, alors que la fonctionnelle B3LYP peut s'écarter de 22 à 135 kJ.mol⁻¹ des valeurs expérimentales, et ce sans qu'il n'y ait de systématique (liée par exemple à la molécule HF) dans les erreurs d'une réaction à l'autre.

Les références suivantes portent sur le cas précis de l'échange de molécules d'eau autour de UO_2^{2+} que l'on peut modéliser en considérant l'échange d'une molécule d'eau de la première sphère avec une de la seconde sphère. Cet échange peut *a priori* se faire suivant trois mécanismes [110] :

-associatif avec un état intermédiaire comprenant 6 molécules d'eau :

$$UO_2(H_2O)_5^{2+}, (H_2O) \to UO_2(H_2O)_6^{2+}$$
(9.8)

-dissociatif avec un état intermédiaire comprenant 4 molécules d'eau :

$$UO_2(H_2O)_5^{2+}, (H_2O) \to UO_2(H_2O)_4^{2+}, (H_2O)_2$$
 (9.9)

-inter-échange sans état intermédiaire où le départ d'une molécule d'eau de la première sphère de coordination se fait de façon concertée avec l'entrée dans la première sphère de coordination d'une molécule venant de la deuxième sphère.

- Gutowski et Dixon [32] ont utilisé les méthodes DFT (fonctionnelle B3LYP) et MP2 pour calculer les énergies libres de solvatation de l'Uranyle(VI) et les énergies libres de réaction de diverses réactions modélisant l'échange de molécules d'eau dans le cas d'un mécanisme dissociatif. Les différences observées entre les résultats MP2 et DFT variaient de 2.9 à 23 kJ.mol⁻¹ pour l'énergie de solvatation et de 23 à 33 kJ.mol⁻¹ pour l'énergie libre de réaction.
- Rotzinger [33] a comparé les énergies de réaction obtenues par les méthodes HF, MP2, CCSD(T), MC-QDPT2 et DFT (avec les fonctionnelles B3LYP et BLYP) pour les mécanismes dissociatif et associatif

de l'échange de molécules d'eau autour de l'Uranyle(VI) dans son état fondamental. Ne jugeant que les résultats MCQDPT2 fiables, Rotzinger se base uniquement sur ceux-ci pour conclure que ses résultats penchent en faveur d'un mécanisme associatif mais ajoute que, compte tenu des différentes approximations, il n'est pas possible d'exclure les autres mécanismes. Par ailleurs, Rotzinger mentionne que la méthode DFT a tendance à sous-estimer l'énergie d'un complexe ayant un faible nombre de coordination et favorise donc les mécanismes dissociatifs par rapport aux mécanismes associatifs.

Ces différentes études n'ont pas permis d'arriver à un consensus sur l'utilisation de la DFT pour les actinides en particulier dans le cas de l'échange de molécules d'eau. Il nous a donc semblé nécessaire de poursuivre cette investigation.

9.2 Problématique et résultats

Le but de l'étude est d'analyser la précision de diverses fonctionnelles dans le cas de l'échange de molécules d'eau de la première sphère de coordination de l'Uranyle(VI) dans l'état fondamental et l'état excité ${}^{3}\Delta_{g}$. La présente investigation porte sur la comparaison des énergies relatives du réactif et de l'état intermédiaire des mécanismes associatif et dissociatif, correspondant aux équations (9.8) et (9.9). L'étude n'étant que comparative elle a été menée en phase gazeuse (les effets de solvant n'ont pas été considérés). Les méthodes utilisées pour calculer les énergies relatives sont DFT (et TD-DFT pour l'état excité), MP2 (ou CASPT2 pour l'état excité), CCSD(T) et la méthode hybride DFT-MRCI. Les fonctionnelles testées sont : BHLYP, B3LYP, BLYP, PBE, TPSS, BP86 et SAOP. Le but n'est pas de déterminer quel mécanisme est correct mais plutôt de souligner les divergences entre les méthodes utilisées.

<u>Erratum</u> <u>de [37] (inséré page 131) :</u>

- *p573* "Rotzinger noted that DFT tends to overestimate the energy of transition metal complexes with a high coordination number, thus favoring associative reactions over dissociative reactions (cf. Table 2)."
- should be "Rotzinger noted that DFT tends to overestimate the energy of transition metal complexes with a *low* coordination number, thus favoring *dissociative* reactions over *associative* reactions (cf. Table 2)."

État fondamental Dans le cas du mécanisme associatif, l'énergie électronique de réaction donnée par la méthode DFT est supérieure à celle donnée par la méthode CCSD(T) qui est la méthode la plus fiable utilisée pour la présente investigation. Seule la fonctionnelle TPSS produit un résultat proche des méthodes basées sur la fonction d'onde. La différence la plus importante (8 kJ.mol⁻¹) est obtenue avec les fonctionnelles B3LYP et BHLYP. La tendance inverse est observée pour le mécanisme dissociatif. L'écart entre les énergies de réaction DFT et CCSD(T) atteint 21.5 kJ.mol⁻¹, un écart inférieur à 14 kJ.mol⁻¹ entre ces deux méthodes n'étant obtenu qu'avec la fonctionnelle BHLYP. On note un très bon accord entre les résultats MP2 et CCSD(T).

État excité Étant donnée la taille du système, il n'a pas été possible de tester de méthode plus fiable que CASPT2 (telle que MRCI), celle-ci est donc considérée ici comme la référence. Tout comme pour l'état fondamental, les méthodes basées sur la DFT sous-évaluent l'énergie de l'état intermédiaire le moins coordonné. Aucune fonctionnelle ne se distingue des autres pour le mécanisme associatif, alors que, de nouveau, pour le mécanisme dissociatif, les résultats calculés avec la fonctionnelle BHLYP (par TD-DFT ou approche U-DFT) ne diffèrent des résultats CASPT2 que de 5 kJ.mol⁻¹.

Quel que soit le mécanisme et quel que soit l'état électronique, la prise en compte du couplage SO a peu d'influence sur l'énergie de réaction (au plus 3.3 kJ.mol⁻¹).

9.3 Conclusion

La présente étude ne visait pas à déterminer par quel mécanisme avait lieu l'échange de molécules d'eau entre la première et deuxième sphère de coordination de UO_2^{2+} . L'investigation destinée à élucider ce mécanisme est toujours en cours.

La méthode DFT surestime systématiquement l'énergie de réaction du mécanisme associatif par rapport à CASPT2 et CCSD(T) alors qu'elle la sous-estime dans le cas du mécanisme dissociatif. Les erreurs atteignent 21 kJ.mol⁻¹ pour les fonctionnelles GGA et 15 kJ.mol⁻¹ pour les fonctionnelles hybrides, ce qui compromet leur utilisation pour discuter les mécanismes d'échange. Plus récemment Austin *et al.* [36] ont testé les fonctionnelles méta (hybrides) GGA M05-(2x) et M06-(2x) développées par Truhlar *et al.* [111, 112, 113]. Ces fonctionnelles peuvent contenir une part d'échange HARTREE-FOCK pouvant varier de 0 à 56%. La dénomination "méta" de ces fonctionnelles indique qu'elles dépendent de la densité d'énergie cinétique en plus de la traditionnelle dépendance des fonctionnelles GGA à la densité et au gradient de la densité. Les variantes M06 et M06-L sont recommandées pour l'étude de la thermochimie et de la réactivité des métaux de transition. C'est ce qui a motivé Austin *et al.* à les utiliser pour étudier la thermodynamique du processus d'échange. Leurs résultats montrent que ces fonctionnelles améliorent partiellement, mais de façon inégale suivant les composés, l'accord aux énergies de référence CCSD(T). Leur capacité à traiter des composés d'actinides demande à être testée sur un plus grand nombre de composés et de réactions chimiques [114].

9.4 Annexe

L'annexe est constitué de l'article [37] (page ci-après) :

• P. WÅHLIN, C. DANILO, V. VALLET, F. RÉAL, J.-P. FLAMENT, U. WAHLGREN, An investigation of the accuracy of different DFT functionals on the water exchange reaction in hydrated Uranyl(VI) in the ground state and the first excited state, J. Chem. Theory Comput. 4, 569 (2008)

ICTC Journal of Chemical Theory and Computation

An Investigation of the Accuracy of Different DFT Functionals on the Water Exchange Reaction in Hydrated Uranyl(VI) in the Ground State and the First Excited State

Pernilla Wåhlin,[†] Cécile Danilo,^{†,§} Valérie Vallet,^{*,§} Florent Réal,[†] Jean-Pierre Flament,[§] and Ulf Wahlgren^{†,‡}

Department of Physics, Stockholm University, AlbaNova University Centre, 106 91 Stockholm, Sweden, NORDITA, AlbaNova University Centre, 106 91 Stockholm, Sweden, and Université des Sciences et Technologies de Lille 1, Laboratoire PhLAM, CNRS UMR 8523, CERLA, CNRS FR 2416, Bât P5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received March 14, 2007

Abstract: We discuss the accuracy of density functional theory (DFT) in the gas phase for the water-exchange reactions in the uranyl(VI) aqua ion taking place both in the electronic ground state and in the first excited state (the luminescent ${}^{3}\Delta_{q}$ state). The geometries of the reactant and intermediates have been optimized using DFT and the B3LYP functional, with a restricted closed-shell formalism for the electronic ground state and either an unrestricted open-shell formalism or the time-dependent DFT method for the ${}^{3}\Delta_{g}$ state. The relative energies have been computed with wave-function-based methods such as Møller-Plesset second-order perturbation theory, or a minimal multireference perturbative calculation (minimal CASPT2); coupled-cluster method (CCSD(T)); DFT with B3LYP, BLYP, and BHLYP correlation and exchange functionals; and the hybrid DFT-multireference configuration interaction method. The results obtained with second-order perturbative methods are in excellent agreement with those obtained with the CCSD(T) method. However, DFT methods overestimate the energies of low coordination numbers, yielding to too high and too low reaction energies for the associative and dissociative reactions, respectively. Part of the errors appears to be associated with the amount of Hartree-Fock exchange used in the functional; for the dissociative intermediate in the ground state, the pure DFT functionals underestimate the reaction energy by 20 kJ/mol relative to wave-function-based methods, and when the amount of HF exchange is increased to 20% (B3LYP) and to 50% (BHLYP), the error is decreased to 13 and 4 kJ/mol, respectively.

Introduction

Quantum chemical studies of actinides differ from those of the lighter elements in several ways. Relativistic effects are obvious, but many of the related computational problems have been mastered, at least for small complexes; the spin–orbit problem can be handled either at the two- or fourcomponent level, or in an LS-coupled framework by spin–orbit configuration interaction (CI) programs such as EPCISO¹ or by variation-perturbation methods as implemented in, for example, the complete active space interaction with spin–orbit, CASSI-SO,² program in the Molcas³ package. Another consideration is the large number of electrons. The core–electrons can be included in an effective core potential, but the highly polarizable outer-core orbitals make it necessary to include all shells with a principal quantum number above 4 in the valence space, which makes the

10.1021/ct700062x CCC: \$40.75 © 2008 American Chemical Society Published on Web 02/29/2008

^{*} To whom correspondence should be addressed. Tel.: +33 3 2033 5986. Fax: +33 3 2033 7020. E-mail: valerie.vallet@ univ-lille1.fr.

[†] Stockholm University.

[§] Université des Sciences et Technologies de Lille 1.

[‡] NORDITA.

570 J. Chem. Theory Comput., Vol. 4, No. 4, 2008

calculations more cumbersome than those for lighter atoms. The open f-shell problem can in the scalar relativistic framework, in principle, be handled by the complete active space self-consistent field method with subsequent secondorder perturbation calculation of the dynamic correlation, CASSCF⁴⁻⁶/CASPT2^{7,8} levels, but calculations at those two levels where all valence excited states are included in the reference can only be used on small systems; already the bare uranyl ion with 12 active orbitals (six bonding and six antibonding U-O_{vl} orbitals) is approaching the limit of about 15 active orbitals for a complete CASSCF/CASPT2 treatment.⁹ It would seem that those problems are easily overcome by reverting to density functional theory (DFT) based methods, but the applicability of DFT functionals, which have been developed for lighter elements, is not obvious.

Complexes with more than one unpaired f electron give rise to multireference effects, which makes conventional unrestricted methods inaccurate.10 In some cases, such systems can be described by DFT-based methods such as time-dependent DFT (TD-DFT) or the hybrid DFT-multireference configuration interaction (DFT-MRCI).¹¹ In the latter, dynamic correlation is treated by DFT, while static correlation and multireference effects in the electronic states are accounted for in a MRCI framework. The majority of the published studies concerns the uranyl(VI) ion, for which the closed-shell structure essentially removes the problems related to spin-orbit effects and open f shells. Although the f-shell problem does not appear explicitly, the f orbitals participate actively in the bonding, and the applicability of DFT-based methods relies on the ability of the functionals to treat the f electrons properly.

DFT does not give reliable results for electron reduction processes in actinyl complexes,¹² but this is not particular for the actinides. Variable results have been reported for some complexes where the oxidation state is not changed but where the bonds between the actinide and the ligands are strong, such as in UO₃, UF₆, $^{13-17}$ and so forth. Batista et al. 15,16 have calculated the dissociation energy for UF₆ using both a small-core relativistic effective core potentials (RECP)¹⁸ and an all-electron approximation together with the B3LYP functional. Their spin-orbit free results are in good agreement with experiments; the difference is just a few kilojoules per mole. Peralta et al.¹⁷ have calculated the dissociation energy for UF_n, n = 1-6, at the B3LYP level using the all-electron approximation. Their result for the series has a deviation from the experimental value varying from -36 kJ/mol (n = 4) up to +43 kJ/mol (n = 1) and with the best result for n =3 and 5, where the deviation is just a few kilojoules per mole. Considering that the dissociation reaction energy is more difficult to calculate with high accuracy than the reaction we have chosen for our study, their results are good but point out the inconsistency of DFT functionals.

The solvation of uranyl(VI) has been studied by several groups.^{19–31} Gutowski and Dixon²⁸ report differences on the order of 20 kJ/mol when calculating the relative energies of hydrated uranyl with four- and five-coordinated water at the B3LYP level compared to the Møller–Plesset second-order perturbation theory (MP2) level, using a small-core RECP

on the uranium atom. Cao and Balasubramanian²⁵ also investigated the structure and energetics of actinyl aqua ions with four-, five-, and six-coordinated water molecules. They made a comparison using the B3LYP³²⁻³⁵ hybrid density functional and MP2 and coupled cluster with single and double excitation (CCSD)³⁶ for actinyl complexes, both in the gas phase and aqueous solution. They used a large-core RECP and a smaller basis set for the uranium than we have used in the present study. However, they also noted discrepancies on the order of 20 kJ/mol in the relative energies of hydrated uranyl with varying numbers of coordinated water if computed with DFT or wave-function-based correlated methods. In a recent study of the water exchange in uranyl(VI) by Rotzinger,³¹the same trend is observed for BLYP^{37–39} and B3LYP, using large-core effective core potentials on the uranium atom. Shamov and Schreckenbach²⁶ also noted differences between B3LYP and PBE^{32,33,40,41} functionals. All studies so far agree that the five-coordinated ion is the preferred coordination of uranyl(VI) in solution, but they disagree on the relative energies of four- and six-coordinated species. This results in different conclusions on the nature of the water-exchange mechanism. One possible explanation to the variable results may be the important contribution from the f orbitals in the binding in, for example, actinide(VI) complexes such as the actinyl ions AnO_2^{2+} . Since the quality of DFT applied to actinide complexes is unclear, it is reasonable to investigate the behavior of DFT methods before launching an investigation of a new reaction.

We have previously studied ligand-exchange reactions in uranyl(VI) and uranyl(V),^{22,42-44} and this line of research has now been extended to photoexcited uranyl(VI). The first reaction we have considered is the water exchange mechanism in the first excited triplet state, which is luminescent. Before entering into the chemical properties of photoexcited uranyl, we have deemed it desirable to investigate the accuracy of different DFT functionals and hybrids for this relatively simple complex that do not exhibit any evident multireference properties. The water-exchange reaction can proceed via three pathways,²² a dissociative pathway with a four-coordinated intermediate, an associative pathway with a six-coordinated intermediate, and finally an interchange pathway. In the present investigation, we have compared the relative energies obtained with different methods between a five-coordinated reactant and the four- and six-coordinated dissociative and associative intermediates for the electronic ground state and the first excited state, the latter complexes being depicted in Figure 1. The geometries for the two states bear an overall strong resemblance to each other, naturally, with variations in bond lengths. There are experimental results for hydrated uranyl in the ground state,⁴⁵ but modeling solvent effects is outside the scope of the present study; our aim is to compare various electronic structure methods in the gas phase, and not to study the chemical problem of the solvation of the uranyl(VI) ion. Consequently, we do not have an ultimate answer to which result is "correct" for the fictitious reaction under study. However, results, which differ significantly between different methods, clearly indicate potential problems. In our experience, wave-function-based methods such as CCSD(T) or CASPT2 with a reasonably

Accuracy of Different DFT Functionals

(a) (b) (c) (c) (c) (1.87) (1.87)

Figure 1. The geometries of the (a) reactant, (b) A-intermediate, and (c) D-intermediate water-coordinated uranyl(VI) complexes in the luminescent state. Distances in the figures are given in ångströms.

large active space are reliable, and minimal CASPT2 (MP2) methods have been shown to give reliable results when compared to those of both experiments and CCSD(T) in a number of cases. Therefore, we view the wave-function-based results as more trustworthy than DFT, although we cannot ascertain this assumption; for example, the size of the systems restricts the size of the basis sets to about triple- ζ plus polarization functions. The DFT functionals considered in the present study are the hybrid B3LYP and BHLYP and the pure DFT functionals PBE, TPSS, BP86, and BLYP used with the restricted closed-shell formalism for the ground state and the unrestricted open-shell formalism or time-dependent DFT for the first excited state. The wave-function-based methods used were CCSD(T) and MP2/minimal CASPT2.

Theory. *The Model.* In the present study, we have used the water-exchange reaction in uranyl(VI) in the ground state and in the luminescent state as a probe to compare results obtained with different pure DFT functionals and hybrids and with wave-function-based MP2/minimal CASPT2 and CCSD(T).^{46,47} The comparison is based on the energy of reaction starting with the five-coordinated precursor complex with one water in the outer hydration sphere, $[UO_2(H_2O)_5)]^{2+}$,(H₂O) (Figure 1a), to the associative and dissociative intermediates, $[UO_2(H_2O)_6]^{2+}$ and $[UO_2(H_2O)_4]^{2+}$, (H₂O)₂, Figure 1b and c, respectively.

In the model, we consider the exchange between innerand outer-sphere water molecules. The dissociative and associative reactions read:

$$[UO_{2}(H_{2}O)_{5}]^{2+}, (H_{2}O) \Leftrightarrow [UO_{2}(H_{2}O)_{6}]^{2+} \quad \text{A-reaction}$$
(1)

$$[UO_2(H_2O)_5]^{2^+}, (H_2O) \leftrightarrow [UO_2(H_2O)_4]^{2^+}, (H_2O)_2$$

D-reaction (2)

An alternative model refers to the complete dissociation reactions:

$$\left[\mathrm{UO}_{2}(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{5}\right]^{2+} + (\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}) \hookrightarrow \left[\mathrm{UO}_{2}(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{6}\right]^{2+} \quad \text{A-reaction}$$
(3)

$$[\mathrm{UO}_2(\mathrm{H}_2\mathrm{O})_5]^{2+} \hookrightarrow [\mathrm{UO}_2(\mathrm{H}_2\mathrm{O})_4]^{2+} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \quad \text{D-reaction}$$
(4)

J. Chem. Theory Comput., Vol. 4, No. 4, 2008 571

As discussed in ref 48, it is preferable to use intramolecular reactions 1 and 2, rather than reactions 3 and 4, because systematic errors of the solute–solvent interactions compensate in a more efficient way.

Our aim has been to establish the accuracy of different DFT functionals and to pinpoint the problem of the description of electron correlation for the uranyl-water bonding.

Technical Details. For the ground state, we examined four generalized gradient approximation exchange-correlation func-tionals, PBE, TPSS,^{32,33,38,49} BP86,^{32,33,37,50,51} and BLYP; two hybrid functionals, B3LYP and BHLYP;^{32–34,52} the SAOP functional specially designed for response properties;53 two wave-function-based methods, MP2 and CCSD(T); and the DFT-MRCI method proposed by Grimme and Waletzke.¹¹ The DFT-MRCI method is a combination of Kohn-Sham density functional theory and multireference CI methods and can be used for calculating excitation energies for singlet and triplet states, starting from a closed-shell reference state. In this respect, it is similar to the TD-DFT method.⁵⁴⁻⁵⁶ The wave function is expressed in terms of Kohn-Sham orbitals, obtained with the BHLYP hybrid functional (with 50% HF exchange). A selection criterion for single and double excitations, based on the energy gap between a configuration state function and the corresponding parent configuration, reduces the number of configuration state functions. Some parameters, determined from atomic calculations, are used in the method to scale the Coulomb and exchange integrals. Currently, the optimized parameter sets for the effective DFT-MRCI Hamiltonian are available with the BHLYP functional. We refer the reader to the original publication¹¹ of Grimme and Waletzke for further details on the method. For the luminescent state, we examined the same functionals and wave function methods as for the ground state. For the hybrid functionals B3LYP and BHLYP, we used both the unrestricted open-shell formalism and the time-dependent method. The exchange-correlation functionals, PBE, TPSS, BP86, BLYP, and SAOP, have been studied within the timedependent approach. For minimal CASPT2, we used two different CASs, a minimal active space that includes the orbitals necessary for the description of the electronic states of interest, namely, the σ_u together with the two δ_u orbitals, and the slightly larger CAS where the two φ_{u} 's had been added to the previous CAS. The reason for including calculations with the larger CAS was to verify that our minimal CASPT2 result is not CAS-dependent. Unfortunately, it is not possible to use a nonperturbative wavefunction-based method, such as for example a multireference configuration interaction, for the luminescent state due to the large number of electrons involved. For MP2, minimal CASPT2, CCSD(T), and DFT-MRCI calculations, only the valence shells, 6s, 6p, 5f of uranium and 2s and 2p of oxygen atoms, were correlated.

Calculations were performed using either RECP or an allelectron basis set with the relativistic Douglas–Kroll–Hess Hamiltonian.^{57,58} In the RECP calculations, we used a smallcore RECP of the Stuttgart type¹⁸ for uranium with the corresponding basis set.⁵⁹ In the all-electron calculations, we used the (26s23p17d13f5g3h)/9s8p6d4f2g ANO-RCC basis set suggested by Roos et al.⁶⁰ with triple- ζ quality. Oxygen

572 J. Chem. Theory Comput., Vol. 4, No. 4, 2008

and hydrogen were treated at the all-electron level in all calculations, using the TZVP basis set suggested by Schäfer et al.^{61,62} The effect of the g functions was investigated in the all-electron calculations; the effect was small, between 0.2 and 1.4 kJ/mol at the DFT level and at most 1.6 kJ/mol with the wave-function-based methods. This is in agreement with previous results obtained by Vallet et al.⁶³ No g functions on uranium were used in the RECP calculations. The DFT–SAOP calculations were performed with the ADF2006.01 code, incorporating scalar relativistic effects by means of the zeroth-order regular approximation (ZORA) method^{64–67} and with a triple- ζ Slater-type basis set enlarged by adding two polarization functions (TZ2P). This basis set is large enough to yield very similar accuracy to the Gaussian basis set used in all-electron calculations.

Effects on the ground state and the luminescent state, arising from the spin-orbit splitting of uranium, have been calculated with the EPCISO program¹ using a RECP for uranium.¹⁸ The reference space used in the calculations of the luminescent state included five orbitals, the $\sigma_{\rm u}$ and the two δ_{u} 's and two φ_{u} 's, while the other electrons were kept uncorrelated, whereas for the ground state, only the $\sigma_{\rm u}$ electrons were correlated. The resulting spin-orbit effect, including the single excitations from the active orbitals, was then added to the multiconfigurational CASPT2 energies. Spin-orbit coupling lowers the energies of all three complexes by 28.4-32.9 kJ/mol for the excited state and by 9.9-13.1 kJ/mol for the ground state. This affects the reaction energies with a lowering of 2.9 kJ/mol for the associated reaction and an increase of 2.5 kJ/mol for the dissociative reaction, for the excited state. For the ground state, it yields an increase of 0.5 kJ/mol for the associated reaction and a lowering of 2.7 kJ/mol for dissociated reaction.

It is interesting to note that, at the spin–orbit level, the luminescent state in the reactant is dominated by φ character, whereas in the A-intermediate, there is a mixture of δ and φ contributions, and in the D-intermediate, it has δ character. The mixing between δ and φ contributions is determined by the spacing between the ${}^{3}\Delta$ and ${}^{3}\Phi$ states, as discussed in detail by Réal et al. in a recent study.⁶⁸

There are no significant basis set superposition error (BSSE) effects on the computed reaction energies; the largest calculated effect on the ground-state model was 3.0 kJ/mol at the MP2 level and 1.6 kJ/mol for B3LYP using Gaussian 03.⁶⁹ Rotzinger³¹ has in a recent paper calculated the BSSE contribution to the reaction energies for the ground state and also found them insignificant, at most 4 kJ/mol. We also calculated the BSSE effect on the dissociation of the outersphere water in the ground-state reactant, $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$, (H₂O); the effect at the B3LYP level is 5 kJ/mol, while for the MP2, level it is close to 11 kJ/mol. The BSSE-corrected reaction energies were found to be respectively -102 and -110 kJ/mol, showing the tendency of B3LYP to underestimate reaction energies.

The optimizations of the geometries for the ground state were done at the B3LYP level with symmetry constraints using Gaussian 03.⁶⁹ For the reactant, we used C_s point group symmetry, for the A-intermediate, C_2 symmetry, and for the D-intermediate, C_{2h} symmetry. The geometries in the lumi-

Table 1. Optimized Geometries for the Reactant, A-Intermediate, and D-Intermediate in Their Electronic Ground States^{*a*}

Wåhlin et al.

	d(U-O _{yl})		d(U-OH ₂) first coord. shell		
	B3LYP MP2		B3LYP	MP2	
ref	this work	63	this work	63	
reactant	1.749	1.776	2.496	2.47(1)	
A-intermediate	1.755	1.785	2.518 × 4/2.645 × 2	$2.47 \times$ 2, 2.49 \times 2, 2.69 \times 2	
D-intermediate	1.748	1.774	2.420	2.41	

^a Distances are in ångströms.

nescent state were optimized both with TD-B3LYP using TURBOMOLE $5.7^{70,71}$ and with U-B3LYP using Gaussian 03, without symmetry constraints. All reaction energies have been calculated using the TD-B3LYP optimized geometries with the Gaussian 03,⁶⁹ TURBOMOLE $5.7^{70,71}$ the ADF2006. 01^{72-74} packages.

The program packages Molcas 6.4³ and Molpro 2006.1⁷⁵ were used for the MP2/minimal CASPT2 and CCSD(T) calculations.

Results and Discussion

Water Exchange in the Electronic Ground State of Uranyl(VI) Penta Aqua Ion. The optimal ground-state geometries are shown in Table 1. The agreement between MP2 and B3LYP optimized geometries is good. It is in fact a general experience that B3LYP gives geometries in good agreement with experimental results.⁶³ As an example, the bond distances in the bare uranyl ion are 1.701 Å at the B3LYP level and 1.706 Å at the CCSD(T) level and 1.709 Å at the average quadratic coupled-cluster level.¹² Our geometries for the bare uranyl ion, the reactant, and the D-intermediate are in good agreement with those obtained by Gutowski and Dixon.²⁸ In the following, we will base our discussions on geometries optimized at the B3LYP or, for the luminescent state, TD-B3LYP level.

As expected, the bonds to the coordinated water contract or expand relative to the reactant in the D-intermediate and A-intermediate. The shortening of the uranium–water bond in the D-intermediate is sizable, 0.07 Å. In the A-intermediate, four waters are located in the equatorial plane of the uranyl unit with distances about 0.01 Å longer than in the five-coordinated reactant, while two waters lie above and below the equatorial plane at longer distances, 2.65 Å. The uranium–water bond is thus considerably stronger in the D-intermediate than in the reactant and the A-intermediate. The variation in the U–O_{yl} distance is smaller.

For the A-intermediate, pure DFT methods yield higher reaction energies than MP2 and CCSD(T), but the differences are small; the mean value for the DFT-based RECP calculations, including DFT-MRCI, is 41.3 kJ/mol, with a largest deviation from the mean value of 4.3 kJ/mol. The largest absolute difference (between B3LYP and TPSS) is 8 kJ/mol. The MP2 and CCSD(T) results, respectively 35.6 and 36.7 kJ/mol, are about 5 kJ/mol below the DFT mean result. It is noteworthy that the largest difference between the DFT and the wave function results, 10 kJ/mol, occurs for B3LYP and for the SAOP functional, and this difference is not negligible.

Table 2. Reaction Energies in kJ/mol for A-Reaction (1) and D-Reaction (2) Computed for Uranyl(VI) in Its Electronic Ground State^a

		A-reaction					D-rea	ction			
method	HF exchange in the DFT functional	ECP		AE		ECP		AE			
		no g	BSSE	no g	with g	no g	BSSE	no g	with g		
B3LYP	20%	44.9	44.8	41.6	42.1	20.1	17.1	21.8	21.6		
BHLYP ^b	50%	42.7		41.3	41.7	29.3		31.0	30.7		
BP86	0%	42.7				13.5					
PBE	0%	40.3				13.1					
TPSS	0%	37.0				15.7					
BLYP	0%	41.9				13.5					
SAOP ^b	0%				43.1				13.1		
MP2		35.6	37.1	34.1	35.5	34.4	32.8	35.2	33.6		
MP2 SO		36.1				31.7					
CCSD(T) ^c		36.7		31.9	33.2	34.6		37.4	36.0		
DFT-MRCI	50% ^b	39.7				25.4					

^{*a*} Both an effective core potential (ECP) and an all-electron (AE) basis set were used for the uranium atom. ^{*b*} SAOP results have been obtained with the all-electron ZORA and all-electron Slater triple- ζ basis sets (see Theory section). ^{*c*} The *T*₁ diagnostic is between 0.0225 and 0.0239.

The all-electron and the RECP results are similar, differing by at most 5 kJ/mol, a satisfactory result. The effect of the g functions is negligible at the DFT level and below 2 kJ/ mol in the wave-function-based calculations. It should be pointed out that g functions can be very important in strongly bound U(VI) complexes and in redox reactions.^{12,14} Basis set effects for actinides are discussed in a review article by Vallet et al.⁶³

The D-intermediate behaves differently. DFT consistently gives reaction energies that are lower than those obtained with MP2 and CCSD(T) (cf. Table 2), while the opposite was true for the A-intermediate. The reaction energies obtained with the pure DFT functionals are insensitive to the choice of functional, but the effect of including HF exchange is much more pronounced for the D-intermediate; the effect is depicted in the energy diagram in Figure 2. B3LYP gives a higher reaction energy by 6 kJ/mol, than the pure functionals; with BHLYP, the increase amounts to 17 kJ/mol; for MP2 and CCSD(T), the reaction energy is more than 20 kJ/mol higher than that obtained with the pure functionals. DFT-MRCI, which is based on BHLYP Kohn-Sham orbitals, also yields a value which is larger, by 12 kJ/ mol, than with pure functionals and lies within the energy obtained with B3LYP and BHLYP functionals. The basis set effects and the quality of the RECP is very similar for the two intermediates.

Rotzinger⁷⁶ noted that DFT tends to overestimate the energy of transition metal complexes with a high coordination number, thus favoring associative reactions over dissociative reactions (cf. Table 2). The low reaction energy obtained for the D-intermediate at the DFT level compared to MP2 and CCSD(T) is due to the strong bonds between the four equatorial waters and the uranyl ion. It appears that the amount of HF exchange has a larger impact on the relative energies of the D-intermediate than in the reactant and in the A-intermediate. This is probably the result of the stronger bonds between the metal and the coordinated water in the D-intermediate (cf. Table 1). However, the close similarity between the reaction energies obtained with MP2 and CCSD(T) makes us confident of the reliability of wavefunction-based methods as compared to DFT ones.



Figure 2. The reaction energies relative to the reactant for the A- and D-intermediates computed for uranyl(VI) in its electronic ground state (a) and in its first electronic excited state (b). The pure functionals are plotted in red, the hybrids in blue, and the wave-function-based methods in dashed green. The DFT-MRCI result is plotted in dashed blue.

The difference between DFT and wave-function-based methods could be caused by an inaccurate description in the DFT framework of either the hydrogen bonds and dispersion effects or the solvated uranyl. These options were investigated through calculations where the uranyl charge distribution was computed for the bare ion and kept frozen in the molecule. The differences in the MP2 and DFT reaction energies with a frozen charge distribution on uranyl were at most 1.0 kJ/mol for the A-intermediate, to be compared to 9.3 kJ/mol at the B3LYP level and 6.3 kJ/mol at the BLYP level in the fully relaxed calculation. For the A-intermediate,

574 J. Chem. Theory Comput., Vol. 4, No. 4, 2008

we can thus conclude that the differences between the MP2 and the DFT results are due primarily to the description of uranyl. However, the differences are small. For the Dintermediate, the effects are larger both in the frozen uranyl and in the fully relaxed calculations. The differences obtained in the frozen uranyl calculations were 3.7 kJ/mol at the B3LYP level and 9.0 kJ/mol at the BLYP level. In the fully relaxed calculations, the differences were 14.3 kJ/mol at the B3LYP level and 20.9 kJ/mol at the BLYP level, which is more than twice the difference found for the frozen uranyl. Taking into consideration that not only the description of the hydrogen bonds and dispersion effects contributes to the differences between wave-function-based and the DFT-based methods for the water cage, we conclude that the differences obtained with the fully relaxed model originate primarily from the solvated uranyl ion. There are also shortcomings of DFT in the description of dispersion interactions.^{77,78}

Gutowski and Dixon²⁸ have published a study of the free energy of solvation of the uranyl(VI) ion. One of the studied reactions was reaction 4, for which the authors obtained a difference in the reaction energy of 20 kJ/mol between MP2 and B3LYP, in agreement with our results. Gutowski and Dixon also made CCSD calculations on $[UO_2(H_2O)_4]^{2+}$ and $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$ and obtained T_1 diagnostics of 0.023 and 0.022, also in agreement with our results. This indicates, as pointed out by Gutowski and Dixon²⁸ and discussed in details by Vallet et al.,⁷⁹ that multireference effects caused by neardegeneracies, so-called static correlation effects, are minor in these complexes. Shamov and Schreckenbach²⁶ have in a density functional study of actinide complexes in solution, using reactions 3 and 4, made a comparison between B3LYP and PBE. They found a similar shift, 15 and 9.2 kJ/mol between the two functionals, to what we have found, for reactions 1 and 2. Bühl et al.^{27,29,30} have carried out Car-Parrinello calculations on the dissociation of one water molecule from a hydrated uranyl(VI) ion with Car-Parrinello molecular dynamics using the BLYP functional, large-core RECP, and plane-wave basis sets. In their smallest model, with only five waters and no further solvent effects, they obtain an electronic energy of reaction of -16.3 kJ/mol with a D-intermediate, with the second sphere water hydrogen bound to one water molecule (single hydrogen bond model) in the first coordination sphere.²⁹ We obtain a reaction energy at the BLYP level of 13.5 kJ/mol with a six-water model, with the water in the second sphere hydrogen bound to two waters in the first coordination sphere (double hydrogen bond model) for both the reactant and the D-intermediate (cf. Figure 1). Using the same model as Bühl et al., we obtain a reaction energy of -14.3 kJ/mol at the BLYP level and -7kJ/mol at the B3LYP level, in good agreement with Bühl et al.²⁹ We have also investigated a six-water model, where the outer-sphere water is singly hydrogen bound to the innersphere water, for the D-intermediate, and found a similar reaction energy, -4 kJ/mol at the B3LYP level. Our calculated reaction energy with the double hydrogen bond model for the D-intermediate is considerably higher, 20 kJ/ mol (in the optimal structure for the reactant, the outer-sphere water keeps forming two hydrogen bonds with inner-sphere water molecules). However, since the scope of this paper is

Table 3. Optimized Geometries for the Reactant, A-Intermediate, and D-Intermediate in the Luminescent Electronic State^{*a*}

Wåhlin et al.

	<i>d</i> (U	-O _{yl})	d(U-OH ₂) first coord. shell			
	U-B3LYP	TD-B3LYP	U-B3LYP	TD-B3LYP		
reactant A-intermediate D-intermediate	1.805 1.812 1.803	1.795 1.804 1.794	2.495 2.520/2.613 2.43	2.495 2.525/2.619 2.43		

^a Distances are in ångströms.

Table 4.	Reaction	Energies	in kJ/mo	ol for the	A-Reaction
(1) and D	-Reaction	(2) Comp	uted for	the Lum	inescent
State of l	Jranvl(VI)				

HF exchange in DFT functional	A-reaction	D-reaction
20%	45.6	24.5
50%	42.0	32.3
20%	42.4	24.6
50%	42.0	32.3
0%	42.6	22.7
0%	40.6	23.0
0%	41.5	22.3
0%	42.4	23.7
0%	47.9	13.9
50%	45.5	45.8
	35.6	36.6
	32.7	39.1
	34.9	36.9
	HF exchange in DFT functional 20% 50% 20% 50% 0% 0% 0% 0% 0% 50%	HF exchange in DFT functional A-reaction 20% 45.6 50% 42.0 20% 42.4 50% 42.0 0% 42.6 0% 40.6 0% 41.5 0% 42.4 50% 42.0 0% 40.6 0% 41.5 0% 42.4 0% 45.5 35.6 32.7 34.9 34.9

^{*a*} CAS = 3 and CAS = 5 refer to active spaces involving three active (σ_u and two 5f_{φ}) or five active orbitals (σ_u , two 5f_{φ}, and two 5f_{δ}), respectively.

a method study, the present investigation was done using a double hydrogen bond model for the D-intermediate.

Water Exchange in the Luminescent State of Uranyl-(VI). Table 3 shows geometries for the reactant, the Aintermediate, and the D-intermediate optimized with U-B3LYP and TD-B3LYP. TD-B3LYP gives shorter bond distances than U-B3LYP, but the differences are small, particularly for the uranium-water distances. Our results show that geometries in (good) agreement with U-B3LYP can be obtained with TD-B3LYP, a result that opens the possibility of geometry optimizations in excited states of actinide complexes. The reaction energies are shown in Table 4 and Figure 2.

For the A-intermediate, pure and hybrid TD-DFT calculations give higher reaction energies, on average 42.4 kJ/mol, which is higher by about 7 kJ/mol than the two minimal CASPT2 calculations. The largest deviation, 10 kJ/mol, occurs for TD-SAOP and U-B3LYP, as in the ground state, but also for DFT-MRCI, the same difference is noticed. The spread within the reaction energies is even less than in the ground state; the standard deviation is 0.8 compared with 2.7, and the largest absolute difference, between U-B3LYP and TD-PBE, is only 5 kJ/mol.

Like in the ground state, the situation is different for the D-intermediate. Here, we can notice that the reaction energy varies with the chosen DFT functional, the largest difference with the CASPT2 value being obtained with the TD-SAOP functional, although the latter has been specially designed to describe the excited state. The effect of including HF

Table 5. The adiabatic transitions, in cm⁻¹, computed for uranyl(VI) using an effective core potential (ECP)^a

	B3LYP	BHLYP	BP86	PBE	TPSS	BLYP	SAOP ^b	MP2/min CASPT2
reactant	18704	21157	15903	15997	17179	15566	25008	30115
A-reaction	18843	20950	15847	15972	17493	15574	25009	30115
D-reaction	19021	21284	16622	16766	17700	16387	25409	30304

^b SAOP results have been obtained with the all-electron ZORA and all-electron Slater triple- ζ basis sets (See Theory section). ^a For all functionals, except the unrestricted (U-) B3LYP, the TD-DFT results have been used in the table.

exchange is not as pronounced as for the ground state. Uand TD-B3LYP give reaction energies very close to those of the pure functionals, with an average of 23 kJ/mol. As in the ground state, the use of the BHLYP functional increases the energy by 9 kJ/mol. The minimal CASPT2 reaction energy is here 14 kJ/mol higher than that obtained with the pure functionals. The DFT-MRCI, which is based on BHLYP Kohn-Sham orbitals, gives a reaction energy 10 kJ/mol higher than the one received with minimal CASPT2; for the ground state, the picture was different; DFT-MRCI was sharing the behavior of the BHLYP functional and underestimated the reaction energy at 9 kJ/mol. If we look at both the A- and D-reaction, we can see that DFT-MRCI has the same feature as the minimal CASPT2 but shifted up to 10 kJ/mol. The basis set effects and the quality of the RECP are, as expected from the ground-state result, very similar for the two intermediates.

We have reported in Table 5 the adiabatic energies of the luminescent state with respect to the ground state in the reactant and A- and D-intermediates for the DFT functionals and MP2/min CASPT2. There are differences in the absolute transition energy values, as predicted by the various methods. Our group has discussed the reasons for such discrepancies in detail in another publication.⁶⁸ In the present context, it is interesting to note that all methods predict that the adiabatic transition energies to the luminescent state are very similar, within a few hundred wave numbers, that is, within 10 kJ/ mol. This implies that the reaction potential energy surfaces that connect the reactant to the D- and A-intermediates in the excited-state are essentially parallel to those of electronic ground state.

Conclusions

In this study, we have made a detailed investigation of the effect of different DFT functionals and the wave-functionbased methods MP2 or minimal CASPT2 and CCSD(T) on the associative and dissociative pathways in the water exchange reaction for hydrated uranyl(VI) in the ground state and in the luminescent state. CCSD(T) is the most accurate method used in the present investigation. In our calculations, MP2 and CCSD(T) give very similar results, which provides support for the accuracy of MP2. For the luminescent state, we have, so far, no other accurate method with which to compare our minimal CASPT2 results, but the consistency between the two different CASs (three or five active orbitals) proves that our result does not depend on a wrongly chosen CAS, an argument frequently used for CASPT2 calculations deviating from other accurate methods.

DFT consistently overestimates the reaction energy compared to MP2/minimal CASPT2 and CCSD(T) for the associative pathway, both in the ground state and the luminescent state, but the differences are minor, less than 10 kJ/mol in all cases. For the dissociative pathway, DFT consistently underestimates the reaction energy, by up to 22 kJ/mol for the pure functionals without HF exchange. This is probably an effect of the stronger uranium—water bonds in the D-intermediate. HF exchange is important in the ground-state dissociative reaction, where the difference between MP2 or CCSD(T) and the DFT reaction energies decreases monotonically with an increasing amount of HF exchange in the functionals. The same trend is noted for the luminescent state but not as "clear" as in the ground state.

Looking at the overall picture of the behavior of DFT results compared with wave function methods, see the reaction energy in Figure 2, we can notice that the consistent overestimation and underestimation of the reaction energy for, respectively, the associative mechanism and the dissociative mechanism compared to the wave function result strongly points out that, at this moment, DFT has to be used with caution when reaction mechanisms within actinide chemistry are investigated. The dissociative mechanism is always favored, with 14–29 kJ/mol for the ground state, and for the luminescent state, the corresponding numbers are 10–20 kJ/mol. For the wave function methods, this difference is a few kilojoules per mole.

All DFT functionals have been developed by comparison with lighter elements, and our results show that these functionals are not ideally suited to describe reactions involving actinides where the 5f contribution in the bonds is substantial and the charge distribution on the actinide is significantly perturbed during the reaction. Examples of this are the gas-phase reactions discussed in refs 13 and 14, but also the coordination of uranyl complexes with sulfate ligands.⁸⁰ In actinide complexes, with ligands composed of light elements, DFT should behave well as long as the charge distribution on the actinides is not significantly perturbed.

Water interacts fairly strongly with the uranyl ion. That alone has an influence on the uranyl bond distance when the number of coordinated waters is changed. This is enough to generate errors, which in some cases may be significant. The error obtained for B3LYP compared to CCSD(T) or CASPT2 is 10–15 kJ/mol. This is certainly an acceptable result in many cases, but the error can be expected to increase when a metal–ligand bond is strengthened. Moreover, the error has opposite signs for the associative and dissociative mechanisms, and DFT should thus be used with great caution when discussing reaction energetics of actinide complexes.

Acknowledgment. We thank Prof. Ingmar Grenthe for fruitful discussions. This study is made within a joint project (JRP 01-12) within the EC supported ACTINET network of excellence. It has been supported by a generous grant from SKB, Swedish Research Council, Laboratoire

576 J. Chem. Theory Comput., Vol. 4, No. 4, 2008

de Physique des Lasers, Atomes et Molecules is Unité Mixte de Recherche Mixte du CNRS. The Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications is supported by the Ministère chargé de la Recherche, the Région Nord-Pas de Calais, and the Fonds Européen de Développement Economique des Régions. C.D. acknowledges support by a mobility fellowship financed by the Région Nord Pas de Calais. Computational resources have been provided by the National Supercomputer Center in Linköping Sweden (Project 007-05-36); the Institut de Développement et de Ressources en Informatique Scientifique du Centre National de la Recherche Scientifique, IDRIS France (Project 61859); and the Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur, CINES France (Project phl2531).

Note Added after ASAP Publication. This article was released ASAP on February 29, 2008 with minor text errors. The correct version was posted on March 12, 2008.

References

- (1) Vallet, V.; Maron, L.; Teichteil, C.; Flament, J.-P. J. Chem. Phys. 2001, 113, 1391–1402.
- (2) Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Schimmelpfennig, B. Chem. Phys. Lett. 2002, 35, 230–240.
- (3) Karlström, G.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Ryde, U.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O.; Cossi, M.; Schimmelpfennig, B.; Neogrady, P.; Seijo, L. *Comput. Mater. Sci.* 2003, 28, 222–239.
- (4) Roos, B. O. In Advances in Chemical Physics; Lawley, K. P., Ed.; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, England, 1987; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry - II, Chapter 69, page 399.
- (5) Malmqvist, P.-Å.; Rendell, A.; Roos, B. O. J. Phys. Chem. 1990, 94, 5477–5482.
- (6) Roos, B. O. Int. J. Quantum Chem. 1980, 17, 175-189.
- (7) Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.;
 Wolinski, K. J. Phys. Chem. 1990, 94, 5483–5488.
- (8) Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. J. Chem. Phys. 1992, 96, 1218–1226.
- (9) Gagliardi, L.; Roos, B. O. Chem. Soc. Rev. 2007, 36, 893– 903.
- (10) Wahlgren, U.; Tsushima, S.; Grenthe, I. J. Phys. Chem. A. 2006, 110, 9025–9027.
- (11) Grimme, S.; Waletzke, M. J. Chem. Phys. 1999, 111, 5645– 5655.
- (12) Vallet, V.; Schimmelpfennig, B.; Maron, L.; Teichteil, C.; Leininger, T.; Gropen, O.; Grenthe, I.; Wahlgren, U. Chem. Phys. **1999**, 244, 185–193.
- (13) Privalov, T.; Schimmelpfennig, B.; Wahlgren, U.; Grenthe, I. J. Phys. Chem. A 2002, 106, 11277–11282.
- (14) Schimmelpfennig, B.; Toraishi, T.; Wahlgren, U.; Grenthe, I. J. Phys. Chem. A 2003, 107, 9456–9462.
- (15) Batista, E. R.; Martin, R. L.; Hay, P. J.; Peralta, J. E.; Scuseria, G. E. J. Chem. Phys. 2004, 121, 2144–2150.
- (16) Batista, E. R.; Martin, R. L.; Hay, P. J. J. Chem. Phys, 2004, 121, 11104–11111.

Wåhlin et al.

- (17) Peralta, J. E.; Batista, E. R.; Scuseria, G. E.; Martin, R. L. J. Chem. Theory. Comput. 2005, 1, 612–616.
- (18) Küchle, W.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. J. Chem. Phys. 1994, 100, 7535–7542.
- (19) Spencer, S.; Gagliardi, L.; Handy, N. C.; Ioannou, A. G.; Skylaris, C.-K.; Willetts, A. J. Phys. Chem. A 1999, 103, 1831–1837.
- (20) Hay, P. J.; Martin, R. L.; Schreckenbach, G. J. Phys. Chem. A 2000, 104, 6259–6270.
- (21) Tsushima, S.; Suzuki, A. J. Mol. Struct. 2000, 529, 21-25.
- (22) Vallet, V.; Wahlgren, U.; Schimmelpfennig, B.; Szabó, Z.; Grenthe, I. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 11999–12008.
- (23) Clavaguéra-Sarrio, C.; Brenner, V.; Hoyau, S.; Marsden, C. J.; Millié, P.; Dognon, J.-P. *J. Phys. Chem. B* 2003, *107*, 3051– 3060.
- (24) Moskaleva, L. V.; Krüger, S.; Spörl, A.; Rösch, N. Inorg. Chem. 2004, 43, 4080–4090.
- (25) Cao, Z.; Balasubramanian, K. J. Chem. Phys. 2005, 123, 114309–114321.
- (26) Shamov, G. A.; Schreckenbach, G. J. Phys. Chem. A 2005, 109, 10961–10974.
- (27) Bühl, M.; Diss, R.; Wipff, G. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 13506–13507.
- (28) Gutowski, K. E.; Dixon, D. A. J. Phys. Chem. A 2006, 110, 8840–8856.
- (29) Bühl, M.; Kabrede, H.; Diss, R.; Wipff, G. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 6357–6368.
- (30) Bühl, M.; Kabrede, H. Inorg. Chem. 2006, 45, 3834-3836.
- (31) Rotzinger, F. P. Chem.-Eur. J. 2007, 13, 800-811.
- (32) Dirac, P. A. M. Proc. R. Soc. London, Ser. A **1929**, 123, 714–733.
- (33) Slater, J. C. Phys. Rev. 1951, 81, 385-390.
- (34) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1988, 37, 785–789.
- (35) Becke, A. D. J. Chem. Phys. 1993, 98, 5648-5652.
- (36) Scheiner, A. C.; Scuseria, G. E.; Rice, J. E.; Lee, T. J.; Schaefer, H. F., III J. Chem. Phys. 1987, 87, 5361–5373.
- (37) Becke, A. D. Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys. 1988, 38, 3098–3100.
- (38) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1988, 37, 785–789.
- (39) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. Chem. Phys. Lett. 1989, 157, 200–206.
- (40) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Phys. Rev. Lett. 1996, 77, 3865–3868.
- (41) Perdew, J. P.; Wang, Y. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1992, 45, 13244–13249.
- (42) Vallet, V.; Wahlgren, U.; Szabó, Z.; Grenthe, I. *Inorg. Chem.* 2002, 41, 5626–5633.
- (43) Vallet, V.; Moll, H.; Wahlgren, U.; Szabó, Z.; Grenthe, I. Inorg. Chem. 2003, 42, 1982–1993.
- (44) Vallet, V.; Privalov, T.; Wahlgren, U.; Grenthe, I. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 7766–7767.
- (45) Farkas, I.; Bányai, I.; Szabó, Z.; Wahlgren, U.; Grenthe, I. Inorg. Chem. 2000, 39, 799–805.

- (46) Watts, J. D.; Gauss, J.; Bartlett, R. J. J. Chem. Phys. 1993, 98, 8718–8733.
- (47) Knowles, P. J.; Hampel, C.; Werner, H.-J. J. Chem. Phys. 1993, 99, 5219–5227. See also erratum: J. Chem. Phys. 2000, 112, 3106–3107.
- (48) Vallet, V.; Wahlgren, U.; Grenthe, I. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 14941–14950.
- (49) Tao, J.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. Phys. Rev. Lett. 2003, 91, 146401.
- (50) Vosko, S.; Wilk, L.; Nussair, M. Can. J. Phys. 1980, 58, 1200–1211.
- (51) Perdew, J. P. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1986, 33, 8822–8824.
- (52) Becke, A. D. J. Chem. Phys. 1993, 98, 1372-1377.
- (53) Schipper, P. R. T.; Gritsenko, O. V.; van Gisbergen, S. J. A.; Baerends, E. J. J. Chem. Phys. 2000, 112, 1344–1352.
- (54) Furche, F.; Ahlrichs, R. J. Chem. Phys. 2002, 117, 7433-7447.
- (55) Furche, F.; Ahlrichs, R. J. Chem. Phys. 2004, 121, 12772– 12773.
- (56) Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. Chem. Phys. Lett. 1996, 256, 454–464.
- (57) Douglas, D.; Kroll, N. M. Ann. Phys. 1974, 82, 89-155.
- (58) Hess, B. Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys. 1986, 33, 3742– 3748.
- (59) Cao, X.; Dolg, M. J. Mol. Struct. 2004, 673, 203-209.
- (60) Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Veryazov, V.; Widmark, P. O. Chem. Phys. Lett. 2005, 409, 295–299.
- (61) Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. J. Chem. Phys. 1994, 100, 5829–5835.
- (62) Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. J. Chem. Phys. 1992, 97, 2571–2577.
- (63) Vallet, V.; Macak, P.; Wahlgren, U.; Grenthe, I. *Theor. Chem.* Acc. 2006, 115, 145–160.
- (64) van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snidjers, J. G. J. Chem. Phys. 1993, 99, 4597–4610.
- (65) van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snidjers, J. G. J. Chem. Phys. 1994, 101, 9783–9792.
- (66) van Lenthe, E.; Ehlers, A. E.; Baerends, E. J. J. Chem. Phys. 1999, 110, 8943–8953.
- (67) van Lenthe, E.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. J. Chem. Phys. 1996, 105, 6505–6516.
- (68) Réal, F.; Vallet, V.; Marian, C. M.; Wahlgren, U. J. Chem. Phys. 2007, 127, 214302.
- (69) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.;

J. Chem. Theory Comput., Vol. 4, No. 4, 2008 577

Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian, revision D.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2006.

- (70) Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. Chem. Phys. Lett. 1989, 162, 165–169.
- (71) *TURBOMOLE*, v.5-7-1. http://www.turbomole.com (accessed Dec 12, 2007).
- (72) te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. J. Comput. Chem. 2001, 22, 931–967.
- (73) van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. Comput. Phys. Commun. 1999, 118, 119–138.
- (74) Amsterdam Density Functional (ADF); SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands. http://www.scm.com (accessed Dec 12, 2007).
- (75) Werner, H. J.; Knowles, P. J.; Lindh, R.; Manby, F. R.; Schütz, M.; Celani, P.; Korona, T.; Rauhut, G.; Amos, R. D.; Bernhardsson, A.; Berning, A.; Cooper, D. L.; Deegan, M. O. J.; Dobbyn, A. J.; Eckert, F.; Hampel, C.; Hetzer, G.; Lloyd, A. W.; McNicholas, S. J.; Meyer, W.; Mura, M. E.; Nicklass, A.; Palmieri, P.; Pitzer, R. M.; Schumann, U.; Stoll, H.; Stone, A. J.; Tarroni, R.; Thorsteinsson, T. *MOLPRO*, version 2006.1, a package of ab initio programs. See http:// www.molpro.net (accessed Feb 2008).
- (76) Rotzinger, F. P. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 1510-1527.
- (77) Wesolowski, T. A.; Parisel, O.; Ellinger, Y.; Weber, J. J. Phys. Chem. A 1997, 101, 7818–7825.
- (78) Ruzsinszky, A.; Perdew, J. P.; Csonka, G. I. J. Phys. Chem. A 2005, 109, 11015–11021.
- (79) Vallet, V.; Wahlgren, U.; Grenthe, I. Chem.-Eur. J. 2007, 13, 10294–10297.
- (80) Vallet, V.; Grenthe, I. C. R. Chim. 2007, 10, 905–915.
 CT700062X
Chapitre 10

LA SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE DE UO_2^+ ET $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$

10.1 État de l'art

À notre connaissance la seule étude théorique portant sur UO_2^+ a été menée par Infante *et al.* [43] qui ont utilisé la méthode relativiste Dirac-Coulomb Intermediate Hamiltonien FOCK SPACE COUPLED-CLUSTER (DC-IHFSCC) pour déterminer les énergies de transition verticale des 6 états excités les plus bas. Gagliardi *et al.* [115] ont optimisé au niveau CASPT2 la géométrie de $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$ qu'ils ont comparée à celle de $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ pour analyser la réversibilité de la réduction $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$ en $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$. Cohen [116] a mesuré les spectres d'absorption de l'Uranium(V) en milieu chlorhydrique et carbonaté. Les bandes d'absorption des deux solutions n'étant pas placées au même endroit, Cohen avait conclu à la présence d'espèces différentes dans les deux milieux et suggèrait que l'ion UO_2^+ était responsable des bandes d'absorption observées en milieu chlorhydrique, soulignant que le cas des solutions carbonatées nécessitaient des recherches supplémentaires. Depuis, de nouveaux spectres d'absorption de complexes d'Uranyle(V), dont $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$, ont été mesurés expérimentalement par Mizuoka *et al.* [16] qui, observant des similarités dans les spectres des trois complexes d'Uranyle(V) examinés, ont attribué les bandes observées dans la région proche Infra Rouge à des transitions internes *f-f* à l'Uranyle(V).

10.2 Étude de UO_2^+ et $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$



FIG. 10.1: Structure de $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$

Pour confirmer l'hypothèse formulée par Mizuoka *et al.* [16], il est nécessaire de calculer le spectre électronique d'au moins un des complexes étudiés. Seul l'Uranyle(V) coordonné avec trois ligands carbonate $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$ peut actuellement être étudié par les méthodes de chimie quantique avec les puissances de calcul actuelles. L'attention sera portée sur les transitions *f*-*f* du spectre de $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$. Il convient d'étudier au préalable la spectroscopie d' UO_2^+ afin de déterminer où se situent les transitions à transfert de charges (des Oxygènes de UO_2^+ vers l'Uranium) par rapport aux transitions *f*-*f* et de pouvoir évaluer l'influence des ligands. Les spectres électroniques des deux composés ont été calculés au niveau SO soit par une approche variation-perturbation (pour le complexe), ou par une approche SOCI (pour l'ion nu) dans lesquelles un hamiltonien effectif est défini de façon à prendre en compte la corrélation dynamique calculée au préalable avec la méthode CASPT2. Les transitions observées se situant dans le domaine visible-IR (700 à 1800 nm / 14 000 à 5500 cm⁻¹), les états au-dessus de 50 000 cm⁻¹ n'ont pas été considérés. Les résultats sont présentés dans la référence [117] (incluse intégralement en fin de chapitre, page 144).

UO_2^+

Le spectre électronique de l'Uranyle(V) a aussi été calculé par la méthode DC-IHFSCC en augmentant d'une part la taille l'espace de valence utilisé par Infante *et al.* [43] de façon à prendre en compte les excitations vers les π_u^* et d'autre part en augmentant la taille de l'espace des orbitales virtuelles (jusqu'à 20 H_∞ au lieu de 6 H_∞). L'influence de la corrélation des électrons 5*d* a aussi été testée : lorsque celle-ci est prise en compte les énergies de transition augmentent comme cela avait été observé pour U⁴⁺. La tendance contraire est observée lorsque l'espace Q (espace des orbitales qui participent à la corrélation) est élargi. Ces deux effets se compensent pour les états les plus bas mais l'effet de la corrélation des électrons 5*d* l'emporte pour les états les plus hauts du spectre. Les énergies de transition données par SO-CASPT2 sont en bon accord avec celles prédites par DC-IHFSCC, où les électrons 5*d* ont été corrélées, pour les 3 premiers états excités. Ceux-ci mettent en jeu des excitations au sein des orbitales *f* non liantes. Il existe une différence notable pour les états excités résultant de l'occupation des orbitales 6*d* et 7*s* de l'Uranium. Ceci est vraisemblablement dû à une différence de traitement de la corrélation électronique entre les deux méthodes. Le premier état à transfert de charge apparaît à 19049 cm⁻¹ (excitation de l'orbitale liante σ_u vers la non liante δ_u).

$[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$

Afin d'éviter l'intrusion d'orbitales centrées sur les ligands carbonate dans l'espace actif, l'optimisation de la fonction d'onde du système a été effectuée par étapes :

- 1) optimisation des orbitales des carbonates suivi de
- 2) la relaxation des orbitales de l'Uranyle en présence des carbonates (dont les orbitales sont gelées) puis
- 3) relaxation des orbitales des carbonates (en gelant celles de l'Uranyle)
- et pour finir répétition de l'étape 2).

Le spectre électronique est calculé après cette dernière étape. Dans le but d'évaluer la position des états à transfert de charge (carbonates vers Uranyle), la HOMO (correspondant à la plus haute orbitale occupée localisée sur les carbonates) est incluse dans l'espace actif du CASSCF précédent le calcul CASPT2. Cet état apparaît autour de 50 000 cm⁻¹ au niveau *Spin Free*.

Il existe des différences importantes entre le spectre de l'ion nu et celui de l'ion complexé. Tout d'abord, l'état fondamental du complexe est de configuration électronique $(\sigma_u^2 \delta_u)$ alors que dans l'ion nu, la configuration $(\sigma_u^2 \phi_u)$ était la plus basse. Ce changement peut être attribué à une déstabilisation des orbitales ϕ_u liée à la présence des ligands carbonate dans le plan équatorial. Ensuite, la plupart des énergies de transitions sont abaissées, notamment celles des transitions vers l'orbitale π_u^* situées à 19 675 et 23 226 cm⁻¹ dans l'ion nu, qui apparaissent à 7467 et 10 755 cm⁻¹ (état de configuration $(\sigma_u \pi_u^*)$) dans le complexe carbonnaté. Ce changement peut s'expliquer par la nature des orbitales π_u^* moins anti-liantes dans le complexe car moins portées par les oxygènes. Les orbitales π_u^* sont plus basses dans le complexe que dans l'ion nu, une excitation vers ces orbitales nécessite donc moins d'énergie. Les transitions vers les 6d, elles, suivent la tendance inverse : placées entre 20 092 et 24 153 cm⁻¹ dans l'ion nu, elles apparaissent à 51 469 et 56 746 cm⁻¹ dans le complexe, mais la présente détermination de cette région du spectre ne peut être considérée comme fiable vu qu'il manque les états à transfert de charge carbonates vers Uranyle. Aucun état correspondant à la configuration électronique $(\sigma_u^2 \sigma_g)$ (placé à 21 994 cm⁻¹ dans UO₂⁺) n'a été identifié dans $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{5-}$. Inclure les effets de solvant par un modèle de Continuum Polarisable (PCM) entraîne une augmentation des énergies de transition. La comparaison avec l'expérience confirme l'attribution des bandes observées à des transitions internes à l'Uranyle mise à part celle située à 760 nm (13 200 cm⁻¹). Les quatre autres bandes d'absorption à 990, 1140, 1600 et 1800 nm peuvent être respectivement attribuées aux transitions vers les états de configuration ($\sigma_u \pi_u^*$) pour les deux premières, ($\sigma_u^2 \phi_u$) et ($\sigma_u^2 \delta_u$) pour les deux autres. L'identification du pic d'absorption à 760 nm est plus problématique vu qu'il n'y a pas de transition proche de cette valeur dans le spectre théorique. La comparaison des spectres théoriques et expérimentaux suggère que ce pic puisse correspondre à une excitation vers l'état de configuration ($\sigma_u \phi_u \delta_u$) que nous situons à 17 389 cm⁻¹ (soit 575 nm).

10.3 Conclusion

La présence de ligands carbonate autour de l'Uranyle(V) perturbe les positions relatives des orbitales et donc l'ordre des états; ainsi l'état fondamental de $[\mathrm{UO}_2(\mathrm{CO}_3)_3]^{5-}$ est ${}^2\Delta_{3/2u}$ alors que celui de l' UO_2^+ est ${}^2\Phi_{5/2u}$. Cependant les modifications sont mineures concernant la nature des états apparaissant à des énergies inférieures à 50000 cm⁻¹. Les positions très proches des bandes d'absorption dans les différents complexes d'Uranyle(V) ($[\mathrm{UO}_2^+(\mathrm{dbm})_2\mathrm{DMSO}]^-$, $[\mathrm{UO}_2^+(\mathrm{saloph})\mathrm{DMSO}]^-$ et $[\mathrm{UO}_2(\mathrm{CO}_3)_3]^{5-})^1$ laissaient supposer que ces pics correspondissent à des excitations internes à l'Uranyle, ainsi que l'ont souligné Mizuoka *et al.* [16]. Cette étude le confirme pour 4 des 5 bandes d'absorption mesurées. La différence importante (4200 cm⁻¹) entre le résultat théorique et expérimental ne permet pas d'identifier avec certitude le pic à 760 nm (13200 cm⁻¹).

10.4 Annexe

• F. RUIPÉREZ, C. DANILO, F. RÉAL, J.-P. FLAMENT, V. VALLET, AND U. WAHLGREN, An ab Initio Theoretical Study of the Electronic Structure of UO₂⁺ and [UO₂(CO₃)₃]⁵⁻, J. Phys. Chem. A **113**(8), 1420 (2009).

 $^{^{1}\}mathrm{dbm}=\mathrm{dibenzom\acute{e}thanate,\ saloph}=N,N'\mathrm{-disalicylidene-ortho-phenylenediaminate,\ DMSO=\mathrm{dim\acute{e}thyle\ sulfoxyde}}$

J. Phys. Chem. A 2009, 113, 1420-1428

An ab Initio Theoretical Study of the Electronic Structure of UO_2^+ and $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$

Fernando Ruipérez,*,[†] Cécile Danilo,[‡] Florent Réal,[‡] Jean-Pierre Flament,[‡] Valérie Vallet,[‡] and Ulf Wahlgren^{†,§}

Department of Physics, Stockholm University, AlbaNova University Centre, 106 91 Stockholm, Sweden, Laboratoire PhLAM, Université des Sciences et Technologies de Lille 1, CNRS UMR 8523, CERLA, CNRS FR 2416, Bat P5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France, and NORDITA, AlbaNova University Centre, 106 91 Stockholm, Sweden

Received: October 15, 2008; Revised Manuscript Received: December 19, 2008

The electronic spectra up to 50000 cm⁻¹ of uranyl(V) both as a bare ion, UO_2^+ , and coordinated with three carbonate ligands, $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$, are presented. Solvent effects were treated by a nonequilibrium continuum solvent model. The transition energies were obtained at the spin-orbit level using relativistic wave function based multiconfigurational methods such as the complete active space self-consistent field method (CASSCF) and the complete active space with second-order perturbation theory (CASPT2) followed by a calculation of the spin-orbit effects at the variation-perturbation level. Earlier relativistic intermediate Hamiltonian Fock space coupled-cluster calculations on the spectrum of the bare uranyl(V) ion were extended to investigate the influence of electron correlation effects on spacings between the electronic states. This study is an attempt to contribute to an enhanced understanding of the electronic structure of actinyl ions. Both spectra show transitions within nonbonding orbitals and between nonbonding and antibonding orbitals as well as charge transfers from the uranyl oxygens to uranium. The ground state in UO_2^+ is found to be ${}^2\Phi_{5/2u}$, corresponding to the $\sigma_u^2 \phi_u^1$ configuration, while in $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$, it is ${}^2\Delta_{3/2u}$, arising from the $\sigma_u^2 \delta_u^1$ configuration. It is remarkable that the excited state corresponding to an excitation from the nonbonding δ_u to the uranyl antibonding $3\pi_u^*$ molecular orbital is significantly lower in energy in the carbonate complex, 6623 cm⁻¹, than that in the bare ion, 17908 cm⁻¹. The first ligand (carbonate) to metal charge-transfer excitation is estimated to occur above 50000 cm^{-1} . The reported results compare favorably with experiment when available.

Introduction

Early actinides in high oxidation states have been extensively studied during the last 10 years. The spectrum of six-valued uranyl is experimentally well-known,¹⁻³ and several theoretical studies both in the gas phase⁴⁻⁶ and in solution⁷ have been reported, as well as experimental and theoretical studies on fiveand six-valued neptunyl.^{8,9}

While five-valued neptunyl is stable in solution, this is generally not the case for uranyl(V), which disproportionates into uranyl(VI) and U(IV). Consequently, data on the spectrum of five-valued uranyl is more scarce. Spectroscopic properties of U(V) species in aqueous^{10,11} and in nonaqueous solvents¹²⁻¹⁵ have been investigated by various groups by means of photochemical and electrochemical reduction of U(VI) complexes to U(V) ones. These studies showed that the U(V) species have characteristic absorption bands in visible and near-infrared regions, that is, 650, 750, 1000, and 1500 nm. However, in most of the previous reports, sample solutions were mixtures of U(IV), U(V), and U(VI) species, and the absorption bands of U(V)were assigned by comparing them with those of U(IV) and U(VI) species. This made these assignments rather uncertain. On the other hand, the recent use of cyclic voltametric cells allowed stabilization of U(V) species without the presence of the two other oxidation states.¹⁶ The spectral studies confirmed the presence of absorption bands in the visible/near-infrared

region, that is, at around 640, 740, 860, 1470, and 1890 nm for $[U^VO_2(dbm)_2DMSO]^-$, 650, 750, 900, 1400, and 1875 nm for $[U^VO_2(saloph)DMSO]^-$, and 760, 990, 1140, 1600, and 1800 nm for $[U^VO_2(CO_3)_3]^{5-}$ in D₂O containing Na₂CO₃. The fact that the spectral features are similar to each other despite the differences in the ligands coordinated in the equatorial plane of the $U^VO_2^+$ moiety indicates that these bands are attributable to the electronic transitions in the $U^VO_2^+$ core.¹⁷ However, the assignment of the nature of the observed transitions remains unclear and calls for theoretical investigations, the goals being to clarify the electronic structure of both the isolated and coordinated uranyl(V) ions and to quantify the influence of complexing ligands and solute—solvent interaction on the energy levels.

The theoretical study of actinides still remains a challenging task, given the large number of electrons to be included in the calculations, the dense manifold of low-lying states, and the need to include relativistic effects. Because of the large number of electrons which must be correlated, the methods must, at least approximately, be both size-consistent and size-extensive, and the dynamical and nondynamical electronic correlation must be treated in a balanced way. Applicable spin-free methods include complete active space with second-order perturbation theory (CASPT2), Davidson-corrected multireference single and double configuration interaction (MRCI), average coupled pair functional (ACPF)¹⁸ or average quadratic coupled-cluster (AQCC)¹⁹ MRCI methods, and linear response coupled-cluster with single and double excitations (CCSD). All of these methods, with the exception of the CASPT2 method, are limited

^{*} To whom correspondence should be addressed. E-mail: fernando@ physto.se.

[†] Stockholm University.

[‡] Université des Sciences et Technologies de Lille 1. [§] NORDITA.

^{10.1021/}jp809108h CCC: \$40.75 © 2009 American Chemical Society Published on Web 01/30/2009

The Electronic Structure of UO_2^+ and $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$

to rather small species in the gas phase if a wide range of transitions are to be studied.

The study of isolated molecules such as UO_2 , UO_2^+ , and UO_2^{2+} is important from a fundamental point view as it can provide an understanding of the electronic structure and bonding in simple models.^{4,20–23} The only previous theoretical study on UO_2^+ was carried out by Infante et al. using relativistic Dirac-Coulomb intermediate Hamiltonian Fock space coupled-cluster (DC-IHFSCC) calculations.²² The first computed transition at 2736 cm⁻¹ that corresponds to a transition from the ground state $5f_{5/2}^{\phi}$ to the excited state $5f_{3/2}^{\delta}$ is in excellent agreement with the experimental value measured with high accuracy, 2678 cm⁻¹, by the pulsed field ionization zero electron kinetic energy (PFI-ZEKE) technique.²³ Infante et al. report five other transitions between 5751 and 19774 cm⁻¹ which correspond to the distribution of the unpaired electron in the virtual orbitals of the closed-shell reference UO_2^{2+} , that is, the nonbonding $5f_{\phi}$, $5f_{\delta}$, and antibonding U–O orbitals of gerade and ungerade symmetries. However, the present implementation of the DC-IHFSCC method can only treat open-shell states with up to two unpaired electrons; thus, electronic states that would involve excitations from σ_u into the 5f nonbonding space are not included. It might thus be possible that more states appear in the 0-20000 cm⁻¹ energy window. Nevertheless, these calculations might be improved by increasing both the number of orbitals included in the coupled-cluster expansion (so-called Qspace in the DC-IHFSCC theory) and the number of correlated electrons, considering in particular the effect of the correlation of the inner 5d electrons. As discussed later in the article, we report extended DC-IHFSCC results that include some more electronic transitions above 20000 cm⁻¹ that were not reported by Infante et al.²²

In order to clarify and assign the spectrum of uranyl(V), we have studied the vertical excitations of UO₂⁺ and [UO₂(CO₃)₃]⁵⁻ below 30000 cm⁻¹. The calculations were performed in the gas phase for both systems and also within a continuum solvent model for the tricarbonate complex. We have included the $5f_{\delta,\phi} \rightarrow 5f_{\phi,\delta}$, $5f_{\pi}$, and $5f_{\sigma}$, the $5f_{\delta,\phi} \rightarrow 6d_{\delta}$, $6d_{\pi}$, and $6d_{\sigma}$, and the charge-transfer excitations from σ_{u} into the 5f nonbonding space. The spin-free calculations were done at the CASPT2 level as this is the only correlated method that can be used with reasonable computational cost for the uranyl-tricarbonate complex. Spin-orbit effects were calculated using complete active space self-consistent field (CASSCF) wave functions with correlation effects included using the CASPT2 results.

Details of the Calculations

Details of the DC-IHFSCC Calculations. The excitation energies at the DC-IHFSCC²⁴⁻²⁷ level were obtained using the same basis sets as those used by Infante et al.,²² that is, the uranium basis set optimized by Fægri²⁸ and the uncontracted correlation-consistent polarized valence triple- ζ (cc-pVTZ) basis set on oxygen.²⁹ The valence space (P) defined for these calculations comprises the (a) $\sigma_{\rm u}$, $\sigma_{\rm g}$, $\pi_{\rm u}$, and $\pi_{\rm g}$ bonding and antibonding orbitals; (b) the nonbonding f_{δ} and f_{ϕ} orbitals; (c) the 6s and 6p of the uranium and 2s of the oxygen atoms; as well as (d) the virtual orbitals with energies inferior to $\varepsilon \le 0.35$ au. The P space thus includes (22g, 30u) out of which (5g, 7u) are doubly occupied. The $P_{\rm m}$ model space is defined with the energy limits of about -1.50 and -0.18 au, which corresponds to (9g, 14u), out of which (3g, 4u) are doubly occupied. The buffer P_i is the remaining P space. The Q space includes virtual orbitals up to an energy value of 20 au; the lower limit was changed to include or not the inner 5d electrons in the correlation treatment. For a detailed account of the DC-IHFSCC method, see refs 24–27. To separate the influence of electron correlation and spin–orbit coupling on the computed spectra, we have also used the four-component spin–orbit-free Dirac–Coulomb Hamiltonian.^{30,31} All calculations were run with a development version of Dirac³² using D_{2h} symmetry.

Methodology for Scalar Relativistic and Spin–Orbit Coupling Calculations. *Details on the Methods.* The spin-free relativistic calculations were done at the all-electron level with relativistic effects included through the second-order Douglas–Kroll–Hess Hamiltonian.^{33,34} The wave functions were obtained from stateaverage CASSCF, SA-CASSCF,³⁵ which included all states of interest. Dynamic correlation contributions were estimated using perturbative multistate CASPT2 (MS-CASPT2)³⁶ using the ionization potential electron affinity (IPEA)-corrected zerothorder Hamiltonian.³⁷ In all CASPT2 calculations, we used an imaginary level shift³⁸ of 0.15 au to prevent the appearance of intruder states.

The effect of spin-orbit coupling was obtained by using either an uncontracted determinantal effective Hamiltonianbased spin-orbit configuration interaction method (EPCISO),³⁹ where a model space including a set of reference configurations which represent the states of interest is defined, or by using variation-perturbation calculations with the CASPT2-corrected, restricted active space state interaction with spin-orbit coupling method, RASSI-SO.⁴⁰ In all cases, the orbital basis was obtained from state-average CASSCF calculations. An effective spin-orbit Hamiltonian where the energy differences between the CASSCF and the SA-CASSCF/MS-CASPT2 states were used to shift the diagonal matrix elements of the initial CASSCF Hamiltonian^{39,41} was employed in the spin-orbit calculations.

All calculations were performed with the MOLCAS⁴² program system, except for the spin–orbit calculations on the bare uranyl(V) ion where we used the EPCISO³⁹ program interfaced with MOLCAS. Transition dipole moments between the gerade and ungerade spin–orbit eigenstates were computed with the TRANSO program.

Basis Sets. We have used atomic natural orbitals relativistic core correlation basis sets for all atoms. On uranium, we used a (26s23p17d13f5g3h) primitive basis contracted to a quadruple- ζ size [10s9p7d5f3g],⁴³ and on oxygen and carbon, the (14s9p4d3f2g) primitive basis set contracted to a triple- ζ size [4s3p2d1f] was used.⁴⁴

The Bare Uranyl(V) Ion. In the calculations on the bare uranyl(V) ion, the active space in the CASSCF calculations is defined by the distribution of 3 electrons in 13 molecular orbitals, $3\sigma_u$, $1\delta_u$, $1\phi_u$, $3\pi_u^*$, $4\sigma_u^*$, $4\sigma_g$, $1\delta_g$, and $2\pi_g^*$, which are mainly composed of uranium 6p, 5f, 6d, and 7s and oxygen 2p atomic orbitals. The states corresponding to the configurations with the $3\sigma_u$ either doubly or singly occupied were considered. In the CASSCF step, the number of doublet states converged is 42 of u and 41 of g symmetry, and the number of quartet states is 15 u and 18 g. All CASSCF calculations were done with the inversion symmetry C_i to be able to describe all states in a common (averaged) orbital basis, keeping the u or g symmetry. In the CASPT2 step, the uranium atomic orbitals below the 5d were kept frozen as well as the 1s oxygen atomic orbitals, so that 35 electrons were correlated in this step.

 $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$. In the case of the $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$ complex, it was not possible to include the carbonate ligand orbitals in the CASSCF calculation since the ligand orbitals could not be prevented from entering the CAS. To increase the CAS by including the ligand-to-metal charge-transfer (LMCT) states was not possible. Instead, we used a model where the uranyl ion

1422 J. Phys. Chem. A, Vol. 113, No. 8, 2009

was enclosed in a ligand "cage". This was achieved by calculating the wave function of the ligands in the full molecular basis with the UO_2^+ fragment represented as ghost atoms, followed by a calculation on the complex where the uranyl ion was allowed to relax but where the ligand cage was kept frozen from the previous step. In order to allow some charge transfer to occur, the calculation was repeated with a frozen uranyl, allowing the cage to relax, and finally in the third step, the cage was frozen and the uranyl allowed to relax. The spectrum was obtained from the last cycle.

This model only gives, by construction, the internal uranyl excitations. In order to obtain an estimate of the onset of the LMCT excitations, the HOMO of the ligand cage was included in the active space and allowed to relax. This excitation energy was obtained both in the gas phase and in a water solvent described by the equilibrium conductor-like polarizable model^{45,46} (CPCM) at the CASSCF level. This certainly only gives a rough estimate of the onset of the charge-transfer excitations, but it does provide a measure on how high it is worth calculating excitation energies using the cage model.

The geometry of the ground state was optimized in a continuum CPCM solvent^{45,46} with the B3LYP density functional^{47,48} using the Gaussian package.⁴⁹ The inclusion of solvent effects is essential for the ground-state geometry since the complex carries a large negative charge.

The spectra calculations were carried out at the CASPT2 level using the same active space as in the bare ion, that is 3 electrons distributed in 13 molecular orbitals corresponding to the uranium 6p, 5f, 6d, and 7s and oxygen 2p orbitals. In the CASPT2 step, 35 electrons were correlated. The orbitals from the carbonate ligands were frozen in this step. Only Abelian symmetry groups are used in the MOLCAS program, and in order to avoid a wave function with broken symmetry, which may influence the spin-orbit splitting significantly, we used the point group C_1 (no symmetry). The number of doublet states was 53, and the number of quartets was 28. Solvent effects were accounted for by the nonequilibrium CPCM model.⁵⁰ In general, one should optimize the slow component of the reaction field of the solvent for the ground state and the fast component for each electronic state of interest by running as many CASSCF calculations as the number of roots. However, this approach is computationally expensive and numerically unstable because of convergence problems in the CASSCF step. We have thus used a simpler approach in which both the fast and slow components are optimized for the ground-state wave function.

Results

UO⁺₂. The uranyl(V) equilibrium bond distance has been optimized at the multireference configuration interaction (MRCI) single and double spin-free Davidson corrected level. Previous method comparisons performed on uranyl(VI) geometries^{6,51} have shown that the MRCI and CASPT2 methods yield U–O bond distances that agree within 0.01 Å. The uranyl(V) optimal bond length is 1.742 Å, which is about 0.04 Å longer than that in uranyl(VI).^{6,51} The major reason for this is probably the decreased population in the bonding σ orbital, which is 1.5 in uranyl(VI) but only 1.0 in uranyl(V), induced by the repulsion of the extra electron placed in a uranium 5f orbital. As in uranyl(VI), the bonds are best described as triple bonds with one σ and two π bonds to each oxygen. At the spin-free level, the occupied valence orbitals, in increasing energy order, are $1\sigma_{g}^2 1 \sigma_{u}^2 2 \sigma_{g}^2 1 \pi_{u}^4 2 \sigma_{u}^2 1 \pi_{d}^4 2 \pi_{u}^4 3 \sigma_{g}^2 3 \sigma_{u}^2 5 f_{d}^4$, that is, a ²Φ_u ground state.

The CASPT2 spin-free excitation energies below 30000 cm⁻¹ are shown in Table 1. The complete set of spin-free energies

Ruipérez et al.

TABLE 1: Electronic Spectrum of UO_2^+ in the Gas Phase from Spin-Free Scalar Relativistic SA-CASSCF/MS-CASPT2 Calculations at the MRCI Equilibrium Bond Distance $r(U-O) = 1.742 \text{ Å}^a$

state	configuration ^b	energy
${}^{2}\Phi_{\mu}$	$\sigma_{\mu}^2 \phi_{\mu}$	0
$^{2}\Delta_{u}$	$\sigma_{\rm u}^2 \delta_{\rm u}$	915
$^{2}\Pi_{u}$	$\sigma_{ m u}^2\pi_{ m u}^*$	17908
$^{2}\Sigma_{g}$	$\sigma_{ m u}^2\sigma_{ m g}$	18467
$^{2}\Delta_{g}$	$\sigma_{\rm u}^2 \delta_{\rm g}$	18622
${}^{4}H_{u}$	$\sigma_{\mathrm{u}} \phi_{\mathrm{u}} \delta_{\mathrm{u}}$	20996
$^{4}\Sigma_{u}$	$\sigma_{ m u} \delta_{ m u} \delta_{ m u}$	21501
${}^{4}\Pi_{u}$	$\sigma_{ m u}\phi_{ m u}\delta_{ m u}$	24419
$^{2}H_{u}$	$\sigma_{ m u}ar{\phi}_{ m u}\delta_{ m u}$	28724
$^{2}\Pi_{u}$	$\sigma_{ m u} ar{\phi}_{ m u} \delta_{ m u}$	28750
$^{2}\Sigma_{u}$	$\sigma_{ m u} \delta_{ m u}^2$	29163
${}^{2}\Gamma_{u}$	$\sigma_{\mathrm{u}}\delta_{\mathrm{u}}ar{\delta}_{\mathrm{u}}+\sigma_{\mathrm{u}}\delta_{\mathrm{u}}^{2}$	29500

^{*a*} Energies are in cm⁻¹. ^{*b*} Configurations with two electrons occupying the same ϕ_i orbital are denoted as ϕ_i^2 .

TABLE 2: Composition (absolute values of the orbital coefficients) of the UO_2^+ Molecular Orbitals in Increasing Energy Order

MOs ^a	composition
$1\sigma_{\rm g}$	0.95 U s; 0.11 O s
$1\sigma_{u}$	0.48 U p; 0.66 O s; 0.19 O p
$2\sigma_{\rm g}^*$	0.32 U s; 0.13 U d; 0.93 O s
$1\pi_{u}$	0.97 U p
$2\sigma_{ m u}^*$	0.68 U p; 0.81 O s; 0.32 O p
$1\pi_{o}$	0.28 U d; 0.83 O p
$2\pi_{u}$	0.28 U p; 0.28 U f; 0.89 O p
$3\sigma_{g}$	0.19 U s; 0.36 U d; 0.34 O s; 0.83 O p
$3\sigma_{\rm u}$	0.53 U p; 0.62 U f; 0.68 O p
$1\phi_{\rm u}$	0.99 U f
$1\delta_{\rm u}$	0.99 U f
$3\pi_{\mathrm{u}}^{*}$	0.13 U p; 0.96 U f; 0.41 O p
$4\sigma_{g}$	0.85 U s; 0.40 U d; 0.22 O p
$1\delta_{g}$	0.99 U d
$4\sigma_{\rm u}^{\tilde{*}}$	0.84 U p; 0.80 U f; 0.62 O s; 0.89 O p
$2\pi_{ m g}^*$	0.91 U d; 0.60 O p
-	

 a All orbitals up to the $3\sigma_{\rm u}$ are doubly occupied, and the $1\phi_{\rm u}$ is singly occupied.

can be found in Table S2 of the Supporting Information. While the $5f_{\phi}$ and the $5f_{\delta}$ orbitals are nonbonding and almost pure f orbitals, the $5f_{\pi}$ and the $5f_{\sigma}$ are antibonding and strongly mixed with the oxygen and uranium p orbitals (see Table 2). Similarly, the $6d_{\delta}$ orbitals are nonbonding, while the $6d_{\pi}$ and the $6d_{\sigma}$ orbitals are antibonding and strongly mixed with oxygen p and uranium 7s. The first excited state is $\sigma_u^2 5 f_o^1 - {}^2\Delta_u$, at 915 cm⁻¹, and the next excitation is to the antibonding π_u^* orbital, which is dominated by $5f_{\pi}$ (with a coefficient of 0.96; see Table 2), at 17908 cm⁻¹. The excitation from the $5f_{\phi}$ to the antibonding orbital corresponding to $5f_{\sigma}$ does not appear until about 62000 cm⁻¹, but in this case, the identification with a 5f orbital is meaningless. The excitation from $5f_{\phi}$ into $6d_{\delta}$ occurs at 18622 cm⁻¹. The excitation into the first $\sigma_{\rm g}$ orbital, which might have been expected to correspond to the $6d_{\sigma}$, is at 18467 cm⁻¹. However, this orbital is predominantly 7s on uranium. No $5f_{\phi}$ $\rightarrow \pi_{g}^{*}$ excitation (corresponding to $6d_{\pi}$) could be identified. The first oxygen-to-uranium charge-transfer excitation, $\sigma_u \rightarrow 5 f_{\delta}$ $({}^{4}H_{u})$, occurs at 20996 cm⁻¹. There are only u states with a singly occupied σ_u up to 34729 cm⁻¹. The first g state with a singly occupied $\sigma_{\rm u}$ orbital is at 34803 cm⁻¹ (see Table S2 of the Supporting Information).

The spin-orbit calculations were done separately in the g and u symmetries and included all doublet and quartet states The Electronic Structure of UO_2^+ and $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$

TABLE 3: Electronic Spectrum of UO₂⁺ in the Gas Phase Computed at the SO-CASPT2 Level (EPCISO) with the MRCI Equilibrium Bond Distance r(U-O) = 1.742 Å^{*a*}

state	energy	f	configuration ^b
5/2 _u	0		$88\% \sigma_{\mu}^{2}\phi_{\mu} + 12\% \sigma_{\mu}^{2}\delta_{\mu}$
3/2 _u	2277		$\sigma_{\rm u}^2 \delta_{\rm u}$
$7/2_{\rm m}$	6407		$\sigma_{\mu}^{2}\phi_{\mu}$
5/2 _u	7218		$88\% \sigma_{\mu}^{2} \delta_{\mu} + 12\% \sigma_{\mu}^{2} \phi_{\mu}$
$7/2_{\rm n}$	19049		$\sigma_{\rm u}\phi_{\rm u}\delta_{\rm u}$
$1/2_{\rm m}$	19675		$\sigma_{\mu}^2 \pi_{\mu}^*$
3/2g	20092	0.00032	$\sigma_{\rm u}^2 \delta_{\rm g}$
1/2 [°]	21347		$60\% \sigma_{\rm u}\delta_{\rm u}\delta_{\rm u} + 28\% \sigma_{\rm u}\phi_{\rm u}\delta_{\rm u} +$
-			$8\% \sigma_{\rm u} \delta_{\rm u}^2$
9/2 _u	21582		$83\% \sigma_{\rm u}\phi_{\rm u}\delta_{\rm u} + 11\% \sigma_{\rm u}\overline{\phi}_{\rm u}\delta_{\rm u}$
$1/2_{g}$	21994		$\sigma_{ m u}^2 \sigma_{ m g}$
3/2 [°] u	22665		$53\% \sigma_{\rm u}\delta_{\rm u}\delta_{\rm u} + 30\% \sigma_{\rm u}\phi_{\rm u}\delta_{\rm u} +$
			$15\% \sigma_{\rm u} \overline{\phi}_{\rm u} \delta_{\rm u}$
3/2 _u	23226		$\sigma_{ m u}^2\pi_{ m u}^*$
5/2g	24153	0.04407	$\sigma_{\rm u}^2 \delta_{\rm g}$
$11/2_{u}$	25392		$\sigma_{\mathrm{u}}\phi_{\mathrm{u}}\delta_{\mathrm{u}}$
$1/2_{\rm u}$	25779		76% $\sigma_{\mathrm{u}}\phi_{\mathrm{u}}\delta_{\mathrm{u}} + 8\% \sigma_{\mathrm{u}}\overline{\phi}_{\mathrm{u}}\delta_{\mathrm{u}}$
3/2 _u	27240		$45\% \sigma_{\mathrm{u}}\delta_{\mathrm{u}}\delta_{\mathrm{u}} + 29\% \sigma_{\mathrm{u}}\phi_{\mathrm{u}}\delta_{\mathrm{u}} +$
			$22\% \sigma_{\rm u} \overline{\phi}_{\rm u} \delta_{\rm u}$
3/2 _u	28040		$66\% \sigma_{\mathrm{u}}\phi_{\mathrm{u}}\delta_{\mathrm{u}} + 18\% \sigma_{\mathrm{u}}\delta_{\mathrm{u}}\delta_{\mathrm{u}} +$
			8% $\sigma_{\rm u} \delta_{\rm u}^2$
5/2 _u	28410		$\sigma_{ m u}\phi_{ m u}\delta_{ m u}$
13/2 _u	28874		$\sigma_{ m u}\phi_{ m u}\delta_{ m u}$
9/2 _u	29172		$64\% \sigma_{\mathrm{u}} \overline{\phi}_{\mathrm{u}} \delta_{\mathrm{u}} + 16\% \sigma_{\mathrm{u}} \phi_{\mathrm{u}} \delta_{\mathrm{u}} +$
			$15\% (\sigma_{\rm u} \delta_{\rm u} \overline{\delta}_{\rm u} + \sigma_{\rm u} \delta_{\rm u}^2)$
$1/2_{\rm u}$	31675		$34\% \sigma_{\rm u} \delta_{\rm u}^2 + 33\% (\sigma_{\rm u} \bar{\phi}_{\rm u} \phi_{\rm u} + \sigma_{\rm u} \bar{\delta}_{\rm u} \delta_{\rm u}) +$
			$12\% \sigma_{\rm u} \delta_{\rm u} \delta_{\rm u} + 9\% \sigma_{\rm u} \overline{\phi}_{\rm u} \delta_{\rm u}$
3/2 _u	31808		56% $\sigma_{\rm u} \bar{\phi}_{\rm u} \delta_{\rm u} + 34\% \sigma_{\rm u} \phi_{\rm u} \delta_{\rm u}$
7/2 _u	32923		$89\% (\sigma_{\rm u} \delta_{\rm u} \bar{\delta}_{\rm u} + \sigma_{\rm u} \delta_{\rm u}^2) + 5\% \sigma_{\rm u} \phi_{\rm u} \delta_{\rm u}$

^{*a*} The composition of each state is given in terms of spin-free configurations. Oscillator strengths (*f*) greater than 10^{-5} are reported. Energies are in cm⁻¹. ^{*b*} Configurations with two electrons occupying the same ϕ_i orbital are denoted as ϕ_i^2 .

generated in the CAS. The excitation energies up to 33000 cm⁻¹ are shown in Table 3, and the complete set of values is in Table S3 of the Supporting Information. The spin-free ground state, ${}^{2}\Phi_{u}$, gives rise to u states with $\Omega = 7/2$ and 5/2, while the ${}^{2}\Delta_{u}$ gives rise to $\Omega = 5/2$ and 3/2. The ground state, $5/2_u$, is thus a mixture of ${}^{2}\Phi_{u}$ and ${}^{2}\Delta_{u}$, while the next two states, $\Omega = 7/2$ and 3/2, correspond to single LS states. The excitation energies for these two states are 2277 and 6407 cm⁻¹, respectively, a clear indication that the spin-orbit effect is larger in the spin-free ground state ${}^{2}\Phi_{u}$ than in the first spin-free excited state ${}^{2}\Delta_{u}$. The fourth state, $5/2_u$, is again a mixture of ${}^2\Phi_u$ and ${}^2\Delta_u$. The next state, $7/2_{u}$, at 19049 cm⁻¹, is the first oxygen-to-uranium charge-transfer state. The corresponding spin-free state $(\sigma_u^1 \phi_u^1 \delta_u^1, \delta_u^1)$ ${}^{4}\text{H}_{u}$) at 20996 cm⁻¹ is reasonably close to the spin-orbit result. Above 19000 cm⁻¹, there is a band of strongly mixed states with a spacing which is normally below 1000 cm⁻¹. The $u \rightarrow$ u transitions are strictly forbidden by parity selection rules. In the case of the $u \rightarrow g$ transitions, the highest oscillator strengths correspond to the transition $\sigma_{u}^{2}\phi_{u} - {}^{2}\Phi_{5/2u} \rightarrow \sigma_{u}^{2}\delta_{g} - {}^{2}\Delta_{3/2g}$, with f = 0.00032, and to the transition $\sigma_{u}^{2}\phi_{u} - {}^{2}\Phi_{5/2u} \rightarrow \sigma_{u}^{2}\delta_{g} - {}^{2}\Delta_{5/2u}$ $_{2g}$, with f = 0.04407.

 $[\mathbf{UO}_2(\mathbf{CO}_3)_3]^{5-}$. The structure of $[\mathbf{UO}_2(\mathbf{CO}_3)_3]^{5-}$ is hexagonal bipyramidal, with the three \mathbf{CO}_3^{2-} ligands coordinated in the equatorial plane, and the symmetry is D_{3h} . For simplicity, we use the symmetry notations of the bare ion also for the complex. However, it should be noted that while the $5f_{\delta}$ and the $5f_{\pi}$ orbitals remain degenerate when the symmetry is lowered from $D_{\alpha h}$ to D_{3h} , this is not true for the $5f_{\phi}$ orbitals, which split into two nondegenerate components, a'_1 and a'_2 , which we will denote, for simplicity, as ϕ' and ϕ'' , respectively. The geometry of the

TABLE 4:	Composition (absolut	te values of	the orbital
coefficients)	of the [UO ₂ (CO ₃) ₃] ⁵⁻	Molecular	Orbitals

MOs ^a	composition
$1\sigma_{\rm g}$	1.00 U s; 0.11 O s
$1\sigma_{\rm u}$	0.52 U p; 0.50 O s
$2\sigma_{g}^{*}$	0.16 U s; 0.11 U d; 0.66 O s
$1\pi_{n}$	1.00 U p
$2\sigma_{\rm u}^{*}$	0.71 U p; 0.53 O s; 0.20 O p
$1\pi_{o}$	0.23 U d; 0.70 O p
$2\pi_{\rm n}$	0.20 U p; 0.20 U f; 0.70 O p
$3\sigma_{g}$	0.20 U s; 0.40 U d; 0.27 O s; 0.54 O p
$3\sigma_{\rm u}$	0.51 U p; 0.50 U f; 0.58 O p
$1\phi_{\rm u}$	1.00 U f
$1\delta_{\rm u}$	1.00 U f
$3\pi_{\mathrm{n}}^{*}$	0.99 U f; 0.24 O p
$4\sigma_{g}$	1.00 U s; 0.64 U d; CO ₃ ²⁻
$1\delta_{g}$	$1.00 \text{ U d}; \text{CO}_3^{2-}$
$4\sigma_{\rm u}^{\tilde{*}}$	0.50 U p; 0.88 U f; 0.25 O s; 0.50 O p
$2\pi_{\alpha}^{\tilde{*}}$	1.00 U d; 0.48 O p; CO_3^{2-}

^{*a*} All orbitals up to the $3\sigma_u$ are doubly occupied and the $1\phi_u$ is singly occupied.

ground state was optimized in a water solvent described by the continuum CPCM model, relaxing all orbitals, and the results are reported in Table S1 of the Supporting Information. The U-O_{vl} (uranyl) bond length is significantly longer in the complex (1.898 Å) than that in the bare ion (1.742 Å) due to a weakening of the uranyl bond that can also be explained in terms of the populations of the 5f and 6d orbitals in the bonding σ and π molecular orbitals, which are reduced in the carbonate complex as compared to the bare uranyl ion, the same way as it happened when comparing uranyl(VI) with uranyl(V). The computed U-O_{yl} bond distance, 1.898 Å, agrees well with the value, 1.933 Å, computed by Gagliardi et al.52 with the Møller-Plesset perturbation (MP2) method and a reaction field solvent model and with the EXAFS value of 1.90 \pm 0.02 reported by Docrat et al.⁵³ However the U–O_{carb} distance, 2.603 Å, is 0.07 Å longer than the previously reported MP2 value,⁵² a difference that should be attributable not only to the different correlation methods used but also to the different solvent model. The fact that our B3LYP-CPCM U-O_{carb} bond distance is 0.1 Å longer that the EXAFS value, 53 2.50 \pm 0.02, results from the absence of counterions in our chemical model to neutralize the large negative charge of the complex. Tsushima et al.⁵⁴ have noticed that Ca^{2+} or Ba^{2+} counterions shorten the U–O_{carb} bond lengths in uranyl(VI)-tricarbonate complexes by about 0.1 Å.

The composition of the molecular orbitals is shown in Table 4. The occupied uranyl orbitals remain fairly pure in the complex and do not mix significantly with the carbonate orbitals. The $5f_{\phi}$ and $5f_{\delta}$ orbitals remain essentially nonbonding, and the antibonding π_{u}^{*} and σ_{u}^{*} orbitals have more 5f character than in the bare ion (see Table 2) and less yl-oxygen 2p character. The uranyl orbitals with appreciable carbonate character are $4\sigma_{g}$, $1\delta_{g}$, and $2\pi_{g}^{*}$, which are mostly uranium 6d and 7s.

As explained in the section "Details of the Calculations", the spectrum of the complex was calculated for the uranyl ion in a ligand "cage", where no rotations between the (mainly) uranyl and the (mainly) ligand orbitals were allowed during the CASSCF step. The computed spectrum thus only describes internal uranyl excitations.

The spin-free spectrum in the gas phase below 30000 cm^{-1} is shown in Table 5 (a more complete spectrum, up to 50000 cm^{-1} , can be found in Table S4 of the Supporting Information). The model ceases to be meaningful at energies above the first LMCT state due to mixing between the carbonate-to-uranyl

TABLE 5: Electronic Spectrum of $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$ in the Gas Phase from Spin-Free Scalar Relativistic SA-CASSCF/ MS-CASPT2 Calculations with the B3LYP/CPCM Geometrv^{*a*}

-	
configuration ^b	energy
$\sigma_{\mu}^{2}\delta_{\mu}$	0
$\sigma_{\rm u}^2 \phi_{\rm u}$	403
$\sigma_{\rm u}^2 \phi_{\rm u}^{''}$	2766
$\sigma_{\rm u}^2 \pi_{\rm u}^*$	6623
$\sigma_{\rm u}\delta_{\rm u}\delta_{\rm u}$	19172
$\sigma_{\rm u} \phi_{\rm u} \delta_{\rm u}$	19547
$\sigma_{\mu}^{2}\sigma_{\mu}^{*} + \sigma_{\mu}\delta_{\mu}^{2}$	20591
$\sigma_{\mathrm{u}}\phi_{\mathrm{u}}^{''}\delta_{\mathrm{u}}+\sigma_{\mathrm{u}}\delta_{\mathrm{u}}\pi_{\mathrm{u}}^{*}$	22614
$\sigma_{\rm u}\phi_{\rm u}\ddot{\sigma}_{\rm u}+\sigma_{\rm u}\delta_{\rm u}\pi_{\rm u}^*$	23173
$\sigma_{\rm u} \overline{\phi}_{\rm u} \delta_{\rm u}$	24867
$\sigma_{\mathrm{u}}\delta_{\mathrm{u}}\pi_{\mathrm{u}}^{*}+\sigma_{\mathrm{u}}\phi_{\mathrm{u}}^{''}\delta_{\mathrm{u}}$	25236
$\sigma_{\mathrm{u}}\delta_{\mathrm{u}}\pi_{\mathrm{u}}^{*}+\sigma_{\mathrm{u}}\phi_{\mathrm{u}}^{''}\delta_{\mathrm{u}}$	25639
$\sigma_{\rm u}\delta_{\rm u}\overline{\delta}_{\rm u}$	26753
$\sigma_{\rm u}\delta_{\rm u}^2$	26973
$\sigma_{\rm u}\overline{\delta}_{\rm u}\delta_{\rm u}$	27045
$\sigma_{\mathrm{u}} \overline{\phi}_{\mathrm{u}}^{''} \delta_{\mathrm{u}} + \sigma_{\mathrm{u}} \phi_{\mathrm{u}}^{'} \overline{\delta}_{\mathrm{u}} + \sigma_{\mathrm{u}} \delta_{\mathrm{u}} \overline{\pi}_{\mathrm{u}}^{*}$	27625
$\sigma_{\mathrm{u}} \overline{\phi}_{\mathrm{u}}^{''} \delta_{\mathrm{u}} + \sigma_{\mathrm{u}} \phi_{\mathrm{u}}^{'} \overline{\delta}_{\mathrm{u}} + \sigma_{\mathrm{u}} \delta_{\mathrm{u}} \overline{\pi}_{\mathrm{u}}^{*}$	27806
$\sigma_{\mathrm{u}} \phi_{\mathrm{u}}^{'} \pi_{\mathrm{u}}^{*}$	28490
$\sigma_{\mathrm{u}}\delta_{\mathrm{u}}ar{\pi}_{\mathrm{u}}^{*}$	28563
$\sigma_{ m u} \phi_{ m u}^{'} \pi_{ m u}^{*}$	28661
$\sigma_{ m u} \delta_{ m u} ar{\pi}_{ m u}^*$	28814
$\sigma_{\mathrm{u}}\phi_{\mathrm{u}}^{'}ar{\delta}_{\mathrm{u}}+\sigma_{\mathrm{u}}ar{\phi}_{\mathrm{u}}^{''}\delta_{\mathrm{u}}$	29431
$\sigma_{\mathrm{u}} \overline{\phi}_{\mathrm{u}}' \pi_{\mathrm{u}}^*$	29512
$\sigma_{\mathrm{u}}\delta_{\mathrm{u}}\pi_{\mathrm{u}}^{*}$	29536
$\sigma_{\rm u}\delta_{\rm u}\pi_{\rm u}^*$	29833

^{*a*} Energies are in cm⁻¹. ^{*b*} Configurations with two electrons occupying the same ϕ_i orbital are denoted as ϕ_i^2 .

charge-transfer states and the uranyl states. However, the first LMCT was estimated to occur above 50000 cm⁻¹ (52000 cm⁻¹ in a continuum solvent using equilibrium CPCM for both states and 70000 cm⁻¹ in the gas phase) using the simplified model described in the section "Details of the Calculations". It should be noted that the equilibrium CPCM would be expected to yield slightly too low excitation energies as compared to those from using a nonequilibrium CPCM approach.⁵⁰ The spectrum up to 30000 cm⁻¹ and possibly somewhat higher should thus be reasonably well described by the cage model.

Discussion

Spectroscopy of Isolated UO₂⁺. The only available experimental results on the spectroscopy of UO₂⁺ in the gas phase reported in the literature have been obtained from vibronically resolved spectra using the PFI-ZEKE technique (pulsed field ionization zero electron kinetic energy)²³ since previous results were limited to a low-resolution photoelectron spectrum.55 In these experiments, only the first peak of the spectrum that corresponds to an adiabatic excitation energy is reported at 2678 cm⁻¹, which agrees well with our vertical CASPT2 value (2277 cm⁻¹). In fact, the authors claim that there are uncertainties in the experiment and that the excitation energy could be as low as 2545 cm⁻¹. Since this excited state corresponds to a nonbonding-to-nonbonding excitation, we do not expect the U-O bond length to change between the ground and the first excited state. It is thus proper for the lowest states to compare the computed vertical values to the experimental adiabatic ones.

Infante et al.²² have computed the spectrum of uranyl(V) with the Dirac–Coulomb intermediate Hamiltonian Fock space coupled-cluster approach (DC-IHFSCC). In that method, the so-called model space or determinantal reference space includes one electron distributed over the uranium 7s, two of the five Ruipérez et al.

6d, and six of the seven 5f spinors. As was mentioned in the Introduction, the present implementation of the DC-IHFSCC method does not allow for reference configurations with three unpaired electrons (defined as the sector (1,2), allowing one hole and two particles in addition to the uranyl(VI) closed-shell electronic configuration) that would be needed to describe oxygen-to-uranium charge-transfer states. Infante's results are reported in Table 6 along with our SO-CASPT2 and extended DC-IHFSCC results.

Our DC-IHFSCC calculations should be superior to that of Infante et al.²² as we considered not only a larger valence Pspace but also a larger Q space of virtual orbitals that extends to 20 au in energy, beyond the 6 au limit used by Infante et al. We have also reported in Table 6 the transitions to the $5f_{1/2n}^{\pi_u}$, and $5f_{\frac{3}{2}u}^{\pi_u^u}$ since they occur slightly above the highest state, $6d_{5/2g}^{\delta}$, reported by Infante et al. With the 5d inner electrons frozen, the extension of the coupled-cluster correlation space shifts slightly downward the first three transitions to the nonbonding orbitals, by up to 570 cm⁻¹. However, the transitions to the three g states reported by Infante et al. at 15999, 17635, and 19774 cm⁻¹ are all increased by about 1430 cm⁻¹. The correlation of the 5d inner electrons tends to increase all transition energies. The first three transitions are shifted upward by 575 cm⁻¹, the $7s_{1/2g}^{\sigma}$ state by 319 cm⁻¹. The largest effect, about 1000 cm⁻¹, is observed for the two components of the $6d^{\delta}$ state. In summary, while the effects of the larger virtual space and that of the 5d correlation roughly compensate for the lowest u states, it adds to a total upward shift of about 2400 cm^{-1} for the two components of the 6d^{δ} state.

Comparing the SO-CASPT2 and the DC-IHFSCC results, we observe that both methods agree on the ordering and on the nature of the four lowest states of uranyl(V). If one takes the newly reported 5d correlated DC-IHFSCC values as reference, the computed transition energies differ by at most 323 cm⁻ This indicates that both methods equally accurately predict the spin-orbit coupling among the nonbonding $5f_{\delta}$ and $5f_{\phi}$ orbitals. However, there are differences in the assignments of the higher excited states. While the DC-IHFSCC method predicts the next three excited states to have $6d_{3/2g}^{\delta}$, $7s_{1/2g}^{\sigma}$, and $6d_{5/2g}^{\delta}$ character, with transition energies of 18394, 19415, and 22222 cm⁻¹, the SO-CASPT2 places them about 2000 cm⁻¹ higher in energy, at 20092, 21994, and 24153 cm⁻¹, respectively, but with some oxygen-to-uranium charge-transfer states in between. It is noteworthy that the discrepancies with earlier DC-IHFSCC values of Infante et al. were significantly larger, about 4300 cm⁻¹. The SO-CASPT2 places the $1/2_u (\sigma_u \pi_u^*)$ state at the bottom (19675 cm⁻¹) of the dense manifold starting at 19049 cm⁻¹ and below the states with 6d, 7s, while DC-IHFSCC places it at about 20245 cm⁻¹, 1851 cm⁻¹ above the lowest component $3/2_{g}$ of the $6d^{\delta}$ state. The difference between the values computed by SO-CASPT2 and DC-IHFSCC for the $1/2_u$ and $3/2_u$ ($\sigma_u \pi_u^*$) does not exceed 1283 cm⁻¹. The discrepancy in the states' ordering is thus essentially related to the larger difference for the transitions to the g states. These differences are visible in the spin-free transition energies reported in Table 1 and Table S5 of the Supporting Information. This indicates that they originate from differences in the treatment of dynamical correlation for the g states and therefore require further investigation in a forthcoming study. It is, however, important to stress that these differences remain within the expected accuracy of the CASPT2 correlation method.56

It is interesting to compare the results for uranyl(V) with those obtained in similar systems, like the isoelectronic neptunyl(VI), $NpO_2^{2^+}$, which has been studied using the multireference

The Electronic Structure of UO_2^+ and $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$

TABLE 6: Comparison of the Low-Lying States in Uranium(V), UO_2^+ , Computed at the SO-CASPT2 Level with r(U-O) = 1.742 Å (this work) and at the DC-IHFSCC with r(U-O) = 1.739 Å (this work and ref 22), and the Isoelectronic Neptunyl(VI) NpO₂²⁺ (ref 9)^{*a*}

			UO_2^+						NpO ₂ ²⁺
exp. ref 23		SO-CASPT2		DC-IHFSCC			DGCI		
				this	work	ref 22			ref 9
state	energy	energy	conf. ^b	24e	34e	24e	conf.	energy	conf.
5/2 _u	0	0	$88\% \ \sigma_{\mathrm{u}}^2 \phi_{\mathrm{u}} + 12\% \ \sigma_{\mathrm{u}}^2 \delta_{\mathrm{u}}$	0	0	0	5f $_{5/2u}^{\phi}$	0	$68\% \ \sigma_{\rm u}^2 \phi_{\rm u} + 17\% \ \sigma_{\rm u}^2 \delta_{\rm u}$
3/2 _u	2545	2277	$\sigma_{\rm u}^2 \delta_{\rm u}$	2166	2452	2736	5f $\frac{\delta}{3/2u}$	447	$\sigma_{ m u}^2 \delta_{ m u}$
7/2 _u		6407	$\sigma_{ m u}^2 \phi_{ m u}$	5715	6082	5751	5f $\frac{\phi}{7/2u}$	6565	$\sigma_{ m u}^2 \phi_{ m u}$
5/2 _u		7218	$88\% \ \sigma_u^2 \delta_u + 12\% \ \sigma_u^2 \phi_u$	6593	7168	6567	$5f \frac{\delta}{5/2u}$	5515	$69\% \sigma_u^2 \delta_u + 17\% \sigma_u^2 \phi_u$
7/2 _u		19049	$\sigma_{ m u}\phi_{ m u}\delta_{ m u}$					12622	$\sigma_{ m u}\phi_{ m u}\delta_{ m u}$
1/2 _u		19675	$\sigma_{ m u}^2 \pi_{ m u}^*$	20183	20245		5f $\frac{\pi_{u}^{*}}{1/2u}$		
3/2 _g		20092	$\sigma_{ m u}^2 \delta_{ m g}$	17429	18394	15999	$6d^{\delta}_{3/2\sigma}$		
1/2 _u		21347	$60\% \sigma_{\mathrm{u}} \delta_{\mathrm{u}} \delta_{\mathrm{u}} + 28\% \sigma_{\mathrm{u}} \phi_{\mathrm{u}} \delta_{\mathrm{u}} + 8\% \sigma_{\mathrm{u}} \delta_{\mathrm{u}}^2$						
9/2 _u		21582	$83\% \sigma_{\mathrm{u}}\phi_{\mathrm{u}}\delta_{\mathrm{u}} + 11\% \sigma_{\mathrm{u}}\bar{\phi}_{\mathrm{u}}\delta_{\mathrm{u}}$						
1/2 _g		21994	$\sigma_{ m u}^2\sigma_{ m g}$	19096	19415	17635	$7s_{1/2q}^{\sigma}$		
3/2 _u		22665	$53\% \ \sigma_{\rm u} \delta_{\rm u} \delta_{\rm u} + 30\% \ \sigma_{\rm u} \phi_{\rm u} \delta_{\rm u} + 15\% \ \sigma_{\rm u} \bar{\phi}_{\rm u} \delta_{\rm u}$				1725		
3/2 _u		23226	$\sigma_{ m u}^2 \pi_{ m u}^*$	24314	24509		5f $\frac{\pi_{u}^{*}}{3/2u}$		
5/2 _g		24153	$\sigma_{u}^{2}\delta_{g}$	21178	22222	19774	$6d^{\delta}_{5/2g}$		

^{*a*} In the DC-IHFSCC calculation, the 5d inner electrons were kept either frozen (24 electrons correlated in the uranyl(VI) electronic configuration) or correlated (34 electrons correlated). Energies are in cm⁻¹. Changes in the ordering of the states are marked in italics. ^{*b*} Configurations with two electrons occupying the same ϕ_i orbital are denoted as ϕ_i^2 .

spin—orbit configuration interaction method by Matsika and Pitzer;⁹ see Table 6. The transitions in the neptunyl ion occur at lower energies, except for $5/2_u$ to $7/2_u$ at 6565 cm⁻¹ in neptunyl(VI), compared to 6407 cm⁻¹ in uranyl(V). It is noteworthy that the charge-transfer states appear at significantly lower energy in neptunyl(VI), 12622 cm⁻¹, than those in uranyl(V), 19049 cm⁻¹. These deviations in the spectra are related to the different nuclear charge of the actinide ion, which affects the relative positions of the 5f and the 6d orbitals.

We can also compare our results with the ones obtained for the uranyl(VI), UO_2^{2+} , which has been the aim of experimental and theoretical investigation for decades due to the central role that it has played in uranium chemistry. Uranyl(VI) is a closedshell ion with the $3\sigma_{\rm u}$ orbital as the highest occupied molecular orbital (HOMO). Thus, the lowest excited states correspond to excitations from this molecular orbital to the nonbonding $5f_{\phi}$ and $5f_{\delta}$ and, as previously mentioned, can be regarded as ligandto-metal charge excitations. At the spin-free level with perturbative methods (CASPT2), the first charge-transfer transition appears at 224775 or 23639 cm⁻¹,6 depending on which zerothorder Hamiltonian is used. This is at least 1500 cm⁻¹ higher than the first charge-transfer state in UO_2^+ , 20996 cm⁻¹ (see Table 1). At the spin-orbit level, the first charge-transfer transition appears at 19195 cm⁻¹ in UO₂^{2+,5} which is very close to the first charge-transfer transition in UO_2^+ , 19049 cm⁻¹ (see Table 6). It should be noted that Pierloot and van Besien⁵ and Réal et al.⁶ used a slightly larger active space than we do, including all U-O bonding orbitals. However, the computed values are partly surprising since one might have expected a blue shift of the first charge-transfer states when reducing uranyl(VI) to uranyl(V), as a result of the smaller charge on the uranium center. At the same time, the uranium-oxygen bond distance is longer in the latter than that in the former, inducing a reduction of the bonding/antibonding separation. These two effects certainly compensate each other, leading us to the

conclusion that the expected blue shift of the charge-transfer transitions may not be expected in all actinyl complexes upon reduction from oxidation state (VI) to (V). This supports the need for systematic theoretical investigations of the actinyl spectra.

Comparison between the Spectra UO_2^+ and $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$. There are some important differences between the spin-free spectrum of the complex and that of the bare ion (see Tables 1 and 5). The ground state of the bare ion is $\sigma_u^2 5 f_{\phi}^1$, and the first excited state, at 915 cm⁻¹, is $\sigma_u^2 5 f_o^1$ at the spin-free level. In the complex, the ground state is instead $\sigma_u^2 5 f_d^1 - {}^2\Delta_u$. The symmetry of the complex is D_{3h} , and the first excited state, corresponding to $\sigma_u^2 5 f_{\phi}^1$ is split by the ligand field into two nondegenerate components. The first two excited states correspond to excitations into these two components and occur at 403 and 2766 cm^{-1} (see Table 5). The third excited state is, as in the UO₂⁺, an excitation to the antibonding $3\pi_u^*$ molecular orbital. The same change in the character of the ground state has been observed by Matsika and Pitzer for the isoelectronic neptunyl(VI) ion when coordinated to five water molecules.57,58 The same argument as the one they invoked applies here, namely, that since ϕ_u orbitals are localized in the equatorial planes, they are destabilized by the repulsive interaction with the carbonate ligands, while δ_u orbitals have lobes above and below the equatorial plane.

It is remarkable that this excitation appears at 6623 cm⁻¹, while in the bare ion, it is at 17908 cm⁻¹. This can be explained by considering the composition of the $3\pi_u^*$ molecular orbital in the carbonate complex, which has much lower yl-oxygen 2p character than the corresponding orbital in the bare UO₂⁺ ion (see Tables 2 and 4). This makes the orbital less antibonding (or more nonbonding), with more 5f character, and the excitation energy is thus lower in the complex than that in the bare ion. The next level in the tricarbonate complex, at 19172 cm⁻¹, corresponds to a $\sigma_u \rightarrow 5f_{\delta}$ excitation and, as in UO₂⁺, is followed

1426 J. Phys. Chem. A, Vol. 113, No. 8, 2009

TABLE 7: Electronic Spectrum of $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$ in the Gas Phase from CASPT2-Corrected Restricted Active Space State Interaction with Spin–Orbit Coupling Calculations (RASSI-SO)^{*a*}

energy	configuration ^b
0	$\sigma_{\rm u}^2 \delta_{ m u}$
119	$74\% \sigma_{\mu}^{2} \phi'_{\mu} + 22\% \sigma_{\mu}^{2} \delta_{\mu}$
5072	$73\% \sigma_{\mu}^{2} \delta_{\mu} + 26\% \sigma_{\mu}^{2} \phi_{\mu}$
6920	$\sigma_{\rm u}^2 \phi_{\rm u}^{''}$
7467	$\sigma_{\rm u}^2 \pi_{\rm u}^*$
10755	$\sigma_{ m u}^2 \pi_{ m u}^*$
17389	$\sigma_{ m u} \phi_{ m u}^{'} \delta_{ m u}$
18539	$60\% \sigma_{\mathrm{u}} \delta_{\mathrm{u}} \delta_{\mathrm{u}} + 18\% (\sigma_{\mathrm{u}} \phi_{\mathrm{u}}^{''} \delta_{\mathrm{u}} + \sigma_{\mathrm{u}} \delta_{\mathrm{u}} \pi_{\mathrm{u}}^{*})$
18958	$57\% \sigma_{\mathrm{u}}\phi_{\mathrm{u}}''\delta_{\mathrm{u}} + 26\% \sigma_{\mathrm{u}}\delta_{\mathrm{u}}\delta_{\mathrm{u}}$
19969	$35\% \sigma_{\mathrm{u}}\delta_{\mathrm{u}}\delta_{\mathrm{u}} + 10\% (\sigma_{\mathrm{u}}\phi_{\mathrm{u}}'\delta_{\mathrm{u}} + \sigma_{\mathrm{u}}\delta_{\mathrm{u}}\pi_{\mathrm{u}}^{*}) +$
	$10\% \sigma_{\mathrm{u}}\phi_{\mathrm{u}}^{'}\delta_{\mathrm{u}}$
21621	54% $\sigma_{\mathrm{u}}\phi'_{\mathrm{u}}\delta_{\mathrm{u}} + 18\% \left(\sigma_{\mathrm{u}}\phi''_{\mathrm{u}}\delta_{\mathrm{u}} + \sigma_{\mathrm{u}}\delta_{\mathrm{u}}\pi^{*}_{\mathrm{u}}\right)$
23104	$45\% (\sigma_{\rm u}^2 \sigma_{\rm u}^* + \sigma_{\rm u} \delta_{\rm u}^2) + 22\% \sigma_{\rm u} \phi_{\rm u}' \delta_{\rm u} +$
	$12\% (\sigma_{\rm u}\phi_{\rm u}\delta_{\rm u} + \sigma_{\rm u}\delta_{\rm u}\pi_{\rm u}^*)$
23614	$30\% (\sigma_{\mathrm{u}}^2 \sigma_{\mathrm{u}}^* + \sigma_{\mathrm{u}} \delta_{\mathrm{u}}^2) + 22\% (\sigma_{\mathrm{u}} \phi_{\mathrm{u}} \delta_{\mathrm{u}} + \sigma_{\mathrm{u}} \delta_{\mathrm{u}} \pi_{\mathrm{u}}^*) +$
	$20\% \left(\sigma_{\rm u} \delta_{\rm u} \pi_{\rm u}^* + \sigma_{\rm u} \phi_{\rm u} \delta_{\rm u}\right)$
23909	$66\% \left(\sigma_{\rm u} \delta_{\rm u} \pi_{\rm u}^* + \sigma_{\rm u} \phi_{\rm u} \delta_{\rm u}\right)$
24113	$29\% \sigma_{\rm u}\delta_{\rm u}\delta_{\rm u} + 21\% (\sigma_{\rm u}\phi_{\rm u}\delta_{\rm u} + \sigma_{\rm u}\delta_{\rm u}\pi_{\rm u}^*) +$
	$14\% \sigma_{\rm u}\phi_{\rm u}\delta_{\rm u}$
24656	$30\% \sigma_{\rm u}\phi_{\rm u}\delta_{\rm u} + 11\% (\sigma_{\rm u}^2\sigma_{\rm u}^* + \sigma_{\rm u}\delta_{\rm u}^2) +$
	$\frac{11\%}{\sigma_{\rm u}}\sigma_{\rm u}\sigma_{\rm u} + \frac{11\%}{\sigma_{\rm u}}(\sigma_{\rm u}\sigma_{\rm u}\pi_{\rm u} + \sigma_{\rm u}\phi_{\rm u}\sigma_{\rm u})$
24984	$67\% (\sigma_{\rm u}\phi_{\rm u}\partial_{\rm u} + \sigma_{\rm u}\partial_{\rm u}\pi_{\rm u})$
25300	$38\% (\sigma_{\rm u}\phi_{\rm u}\partial_{\rm u} + \sigma_{\rm u}\partial_{\rm u}\pi_{\rm u}) + 10\% \sigma_{\rm u}\phi_{\rm u}\partial_{\rm u}$
25504	$35\% (\sigma_{\rm u}\phi_{\rm u}\partial_{\rm u} + \sigma_{\rm u}\partial_{\rm u}\pi_{\rm u}) + 24\% \sigma_{\rm u}\phi_{\rm u}\partial_{\rm u}$
26526	$47\% \left(\sigma_{\underline{u}}\phi_{\underline{u}}\partial_{\underline{u}} + \sigma_{\underline{u}}\partial_{\underline{u}}\pi_{\underline{u}}^{*}\right)$
26589	$34\% \sigma_{\rm u}\phi_{\rm u}\partial_{\rm u} + 11\% (\sigma_{\rm u}\partial_{\rm u}\pi_{\rm u}^{\rm i} + \sigma_{\rm u}\phi_{\rm u}\partial_{\rm u}) +$
26020	$\frac{11\%}{\sigma_{u}\sigma_{u}\sigma_{u}}$
26938	$15\% \sigma_{\rm u} \delta_{\rm u}^2 + 13\% (\sigma_{\rm u} \delta_{\rm u} \pi_{\rm u}^2 + \sigma_{\rm u} \phi_{\rm u} \delta_{\rm u}) +$
27207	$\frac{10\%}{\sigma_{u}\phi_{u}\sigma_{u}} + \frac{10\%}{\sigma_{u}\sigma_{u}\sigma_{u}}$
27296	$60\% \sigma_{\rm u}\phi_{\rm u}\pi_{\rm u} + 16\% \sigma_{\rm u}\sigma_{\rm u}\pi_{\rm u}$
2/580	$21\% (\sigma_{\rm u}\phi_{\rm u}\dot{\sigma}_{\rm u} + \sigma_{\rm u}\dot{\sigma}_{\rm u}\pi_{\rm u}) + 11\% \sigma_{\rm u}\dot{\sigma}_{\rm u}^2 + 16\% - 5^{-5}$
27635	$10\% O_u O_u O_u$ $40\% (\sigma \phi'' \delta + \sigma \delta \pi^*) + 12\% \sigma \phi' \delta$
21033	$\tau / (U_n \psi_n U_n + U_n U_n / t_n) + 12 / (U_n \psi_n U_n)$

^{*a*} The composition of each state is given in terms of spin-free configurations. Energies are in cm⁻¹. No oscillator strengths are included since all of the transitions in the table are parity-forbidden. ^{*b*} Configurations with two electrons occupying the same ϕ_i orbital are denoted as ϕ_i^2 .

by a dense manifold of states arising from excitations from the uranyl σ_u orbital. Compared to the bare ion, the states in this region are closer in energy, with gaps of only few hundred cm⁻¹ because of the small splitting between δ_u , ϕ_u , and π_u^* orbitals in the complex.

The transition to the pure $\sigma_u^2 \sigma_u^*$ state appears at 32700 cm⁻¹ (see Table S4 of the Supporting Information), which again is much lower than the corresponding transition in the bare UO₂⁺ (62000 cm⁻¹), and this is again caused by less antibonding character of this orbital in the complex. The excitation into the $6d_{\delta}$ orbital appears at about 51000 cm⁻¹, and the one into $6d_{\pi}$ is at around 60000 cm⁻¹, which is at much higher energies than that in the bare ion. However, this is in the region where the first ligand-to-uranyl charge-transfer transitions are expected, and the energies are thus unreliable. No $5f_{\delta} \rightarrow \sigma_g$ transitions could be identified. When the solvent effects are taken into account in the [UO₂(CO₃)₃]^{5–} calculation through the nonequilibrium CPCM model, it is observed that all transitions are shifted to higher energies in a range of 500–1500 cm⁻¹.

The spectrum which includes spin—orbit effects is shown in Table 7 (the complete set is reported in Table S6 of the Supporting Information). The first four states (the ground state and the first three excited states) would correspond to the two fine-structure components of $\sigma_u^2 5 f_0^1 - {}^2\Delta_u$, with $\Omega = 3/2$ and

5/2, and the $\Omega = 5/2$ and 7/2 states of $\sigma_u^2 5 f_{\phi}^1 - {}^2 \Phi_u$, if we keep the same notation as that in the bare ion. The ground state in this notation is ${}^{2}\Delta_{3/2u}$. The mixing between these states due to the spin-orbit interaction is larger in the complex than that in the bare ion since the spin-free levels are closer in energy in the complex. The excitation to the first $\sigma_u^2 5 f_{\phi}^1$, with some contribution of $\sigma_u^2 5 f_{\delta}^1$, takes place at 119 cm⁻¹. The second excited state, which appears at 5072 cm⁻¹, corresponds to $\sigma_u^2 5 f_o^1$ mixed with $\sigma_u^2 f_{\phi}^1$, and the third one, at 6920 cm⁻¹, corresponds to the second $\sigma_{u}^{2}5f_{\phi}^{1}$ state. The following two states arise from the splitting of the $\sigma_u^2 \pi_u^* - {}^2\Pi_u$ state into $\Omega = 1/2$ and 3/2, at 7467 and 10755 cm⁻¹, respectively. The first charge-transfer excitation from the σ_u bonding orbital, which is from the uranyl oxygen to the uranium, appears at 17389 cm⁻¹. Above this state, there is an onset of a manifold of states of the same nature with very small energy differences.

The nonequilibrium CPCM results including spin-orbit coupling reported in Table 8 reveal that the spectrum of $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$ in a solvent presents the same pattern as that in the gas phase, but the transitions are shifted to higher energies, the same way as it was found in the spin-orbit free step, this shift being smaller in the lower part of the spectrum. Besides, it is observed that the spin-orbit mixture is somewhat different when comprising solvent effects. All transitions in this part of the spectrum arise from UO_2^+ -like u \rightarrow u transitions, which are essentially parity-forbidden.

Comparison between the Computed Spectrum of $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$ and Experimental Data. We can compare these numbers with the experimental results found in the literature.^{10,17} These results consist of absorption spectra of the following complexes: [UO₂(saloph)DMSO]⁻, [UO₂(dbm)₂DMSO]⁻, and $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$ in solution. The spectra have characteristic absorption bands in the visible and near-infrared regions. These bands, quoting the authors, are attributable to electronic transitions in the UO_2^+ core because the spectral features are similar to each other despite the difference in the ligands coordinated in the equatorial plane.¹⁷ In Table 8, we show the experimental data together with the corresponding theoretical results (the complete set is reported in Table S6 of the Supporting Information), both in the gas phase and in solution, and a good agreement is observed among them. As mentioned earlier, all computed transitions in the near-infrared region correspond to $u \rightarrow u$ transitions of the UO₂⁺ core, in agreement with the low molar absorptivity measured experimentally. The first band recorded for [UO₂(CO₃)₃]⁵⁻ appears at 5560 cm⁻¹ and could be assigned as a transition between the two multiplets of the $^{2}\Delta_{u}$ state, whose calculated value is 5072 cm⁻¹ in the gas phase and 5172 cm^{-1} in solution. The second band is located at 6250 cm⁻¹ compared to the theoretical value of 6920 cm⁻¹ (7444 cm⁻¹ in solution), which corresponds to a ${}^{2}\Delta_{u} \rightarrow {}^{2}\Phi_{u}$ transition. It is noteworthy that the next transitions appear at lower energies in $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$ than those in the spectrum of the other two complexes. Comparing the recorded bands of the former to the computed values enables us to assign the transitions at 8770 and 10100 cm⁻¹ to the two components of the $\sigma_u^2 \pi_u^*$ state. There is no computed value in the vicinity of the next observed transition at 13200 cm⁻¹. The most likely reason is that it corresponds to the next computed level at 17389 cm^{-1} (17883 cm⁻¹ including solvent effects). This state has charge-transfer character and corresponds to an excitation from an yl-oxygen to uranium. The possible explanation to why this state appears at a too high energy in the calculations is that the cage model will most likely yield too high excitation energies in the higher part of the spectrum, although it seems unlikely that this error

TABLE 8: Comparison between Theoretical Calculations of $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$ in the Gas Phase and in Solution and Experimental Results in Solution for Uranium(V) ($[UO_2(dbm)_2DMSO]^-$, $[UO_2(saloph)_2DMSO]^-$, and $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$, ref 17) and for Uranium(V) in Aqueous Solution ($[UO_2(CO_3)_3]^{5-}_{au}$, ref 10)^{*a*}

. ,	•	(= = (
	[UO ₂ ($(CO_3)_3]^{5-}$	$[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$	$[UO_2(CO_3)_3]^{5-}{}_{aq}$	[UO ₂ (dbm) ₂ DMSO] ⁻	$[UO_2(saloph)_2DMSO]^-$
configuration	gas	solution	ref 17	ref 10	ref 17	ref 17
$\sigma_{ m u}^2 \delta_{ m u}$	0	0	0	0	0	0
$\sigma_{ m u}^2 \phi_{ m u}$	119	175				
$\sigma_{ m u}^2 \delta_{ m u}$	5072	5172	5560		5290	5330
$\sigma_{ m u}^2 \phi_{ m u}$	6920	7444	6250		6800	7140
$\sigma_{ m u}^2\pi_{ m u}^*$	7467	8674	8770	8930	11600	11100
$\sigma_{ m u}^2\pi_{ m u}^*$	10755	11704	10100	10100	13500	13300
$\sigma_{ m u}\phi_{ m u}\delta_{ m u}$	17389	17883	13200	13100	15600	15400

^{*a*} Energies are in cm^{-1} . No oscillator strengths are included since all of the transitions in the table are parity-forbidden.

should be as large as 4000 cm⁻¹. It might also be that more extensive treatment of electron correlation is needed to improve these transition energies, but this is beyond present computing capacities. Furthermore, to achieve more accurate results, solvent effects should be included by using more sophisticated methods than the CPCM model, such as molecular dynamics or QM/ MM methods. The results presented by Infante et al. in the bare ion were significantly lower than ours in this part of the spectrum, although they did not include charge-transfer excitations in their calculations. The first calculated band, at 119 cm⁻¹, is not observed in the experiments. From our results, it is reasonable to conclude that the observed transitions in the complexes all correspond to transitions in the UO_2^+ core.

Conclusions

In this paper, we have studied the electronic spectrum of uranyl(V) as a bare ion, UO_2^+ , and as a carbonate compound, $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$, in the gas phase by means of relativistic multiconfigurational methods of quantum chemistry, in an attempt to contribute, from the point of view of ab initio calculations, to the knowledge of the electronic structure and spectroscopic properties of actinyl ions.

The ground state of the UO₂⁺ ion is ${}^{2}\Phi_{5/2u}$. In the lower part of the spectrum, the transitions between ϕ_u and δ_u nonbonding orbitals, up to 7218 cm⁻¹, correspond to transitions among 5f uranium atomic orbitals, the ground state being ${}^{2}\Phi_{5/2u}$. The next transition, at notably higher energy, corresponds to a ligandto-metal charge transfer at 19049 cm⁻¹, certainly close to the first transition to antibonding π_{u}^{*} orbitals at 19675 cm⁻¹ and to the first transition to nonbonding 6d atomic-like δ_{g} orbitals at 20092 cm⁻¹. Going up in energy, we find a manifold of states corresponding to transitions between different nonbonding orbitals, as well as charge-transfer states. In $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$, the first transition from the carbonate ligands to the central uranyl ion is estimated to appear at energies larger than 50000 cm⁻¹. The spectrum shows the same basic picture as the bare ion at energies lower than 50000 cm⁻¹, which is expected since no carbonate-to-uranyl charge transfers occur in this region, and the absorption bands in this compounds are due to transitions in the UO_2^+ core. However, important differences are found in the relative energies and distribution of the states. The ground state is now $^{2}\Delta_{3/2u}$, and the transition to the antibonding π_{u}^{*} orbitals appears at 7467 cm⁻¹ in gas phase, significantly lower than that in the bare UO_2^+ ion in which it was placed at 19049 cm⁻¹. It is noteworthy that this excitation is far below the first charge transfer from the uranyl oxygens, at 17389 cm⁻¹ (gasphase result). Above this state begins a very dense manifold of states mainly arising from charge transfers from the uranyl oxygens, with very small energy differences among them.

The experimental results available in the literature are obtained from UO_2^+ complexes in solution and from bare UO_2^+ in the gas phase. We find a good agreement in both the UO_2^+ and the $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$ cases between theoretical and available experimental results, with discrepancies of few hundreds of cm⁻¹, with the exception of the missing transition at 13500 cm⁻¹.

Acknowledgment. Prof. Yasushita Ikeda (Tokyo Institute of Technology) is gratefully acknowledged for suggesting that we initiate a theoretical work on the spectroscopy of uranyl(V) complexes. We wish to thank Dr. Ephraim Eliav and Dr. Luuk Visscher for granting us access to the DC-IHFSCC code through the development version of the Dirac package. Prof. Ingmar Grenthe is gratefully acknowledged for fruitful discussions and Dr. André Severo Pereira Gomes for stimulating discussions about the Dirac code and the DC-IHFSCC method. Fernando Ruipérez acknowledges a fellowship from SKB, Svensk Kärnbränslehantering AB, while Florent Réal received a fellowship from the ACTINET network of excellence. This study was made within a joint project (JRP 06-11) within the EC-supported ACTINET Network of Excellence. It was also supported by a generous grant from the Swedish Research Council. Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules is Unité Mixte de Recherche Mixte du CNRS. Parts of the computations have been carried out at the CRI (Centre de Ressources Informatiques) on the IBM-SP3, which is supported by the "programme de calcul intensif et parallèle" of the ministère chargé de la Recherche, the Région Nord/Pas de Calais, and the Fonds Européen de Développement des Régions. Computational resources have also been provided by the National Supercomputer Center in Linköping Sweden (Project No. 007-05-36), the Institut de Développement et de Ressources en Informatique Scientifique du Centre National de la Recherche Scientifique (IDRIS-CNRS) (Contract 71859), and the Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur, CINES France (Project phl2531).

Supporting Information Available: Cartesian coordinates of $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$; calculated and experimental bond distances for $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$ (Table S1); complete set of vertical transitions energies for UO_2^+ computed at the spin-free (Table S2) and spin-orbit levels (Table S3); complete set of spin-free vertical transition energies for $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$ (Table S4); spin-free DC-IHFSCC transition energies of UO_2^+ (Table S5); complete set of spin-orbit vertical transition energies for $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$ (Table S5); complete set of spin-orbit vertical transition energies for $[UO_2(CO_3)_3]^{5-}$ (Table S6). This material is available free of charge via the Internet at http://pubs.acs.org.

1428 J. Phys. Chem. A, Vol. 113, No. 8, 2009

References and Notes

- (1) Flint, C. D.; Tanner, P. A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 1978, 74, 2210-2217.
- (2) Denning, R. G.; Snellgrove, T. R.; Woodwark, D. R. Mol. Phys. 1979. 37. 1109-1143.
 - (3) Denning, R. G. J. Phys. Chem. A 2007, 111, 4125-4143.
 - (4) Zhang, Z.; Pitzer, R. M. J. Phys. Chem. A 1999, 103, 6880-6886.
- (5) Pierloot, K.; van Besien, E. J. Chem. Phys. 2005, 123, 204309. (6) Réal, F.; Vallet, V.; Marian, C.; Wahlgren, U. J. Chem. Phys. 2007, 127, 214302.
- (7) van Besien, E.; Pierloot, K.; Görller-Walrand, C. Phys. Chem. Chem. Phys. 2006, 8, 4311-4319.
- (8) Denning, R. G.; Norris, J. O. W.; Brown, D. Mol. Phys. 1982, 46, 287-323.
- (9) Matsika, S.; Pitzer, R. M. J. Phys. Chem. A 2000, 104, 4064-4068. (10) Cohen, D. J. Inorg. Nucl. Chem. 1970, 32, 3525-3530.
- (11) Bell, J. T.; Friedman, H. A.; Billings, M. R. J. Inorg. Nucl. Chem. 1974, 36, 2563-2567.
- (12) Gritzner, G.; Selbin, J. J. Inorg. Nucl. Chem. 1968, 30, 1799-1804. (13) Miyake, C.; Yamana, Y.; Imoto, S.; Ohya-Nishiguchi, H. Inorg. Chim. Acta 1984, 95, 17–21.
- (14) Fukutomi, H.; Harazono, T. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1986, 59, 3678-3680.
- (15) Monjushiro, H.; Hara, H.; Yokoyama, Y. Polyhedron 1992, 11, 845-846.
- (16) Mizuguchi, K.; Park, Y.-Y.; Tomiyasu, H.; Ikeda, Y. J. Nucl. Sci. Technol. 1993, 30, 542-548.
- (17) Mizuoka, K.; Tsushima, S.; Hasegawa, M.; Hoshi, T.; Ikeda, Y. Inorg. Chem. 2005, 44, 6211-6218.
- (18) Gdanitz, R. J.; Ahlrichs, R. Chem. Phys. Lett. 1988, 143, 413-420.
- (19) Szalay, P. G.; Bartlett, R. J. Chem. Phys. Lett. 1993, 214, 481-488.
- (20) Wood, J. H.; Boring, M.; Woodruff, S. B. J. Chem. Phys. 1981, 74, 5225-5233.
- (21) Gagliardi, L.; Heaven, M. C.; Krogh, J. W.; Roos, B. O. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 86-91.
- (22) Infante, I.; Eliav, E.; Vilkas, M. J.; Ishikawa, Y.; Kaldor, U.; Visscher, L. J. Chem. Phys. 2007, 127, 124308
- (23) Merritt, J. M.; Han, J.; Heaven, M. C. J. Chem. Phys. 2008, 128, 084304
- (24) Landau, A.; Eliav, E.; Kaldor, U. Chem. Phys. Lett. 1999, 313, 399-403.
- (25) Landau, A.; Eliav, E.; Ishikawa, Y.; Kaldor, U. J. Chem. Phys. 2000, 113, 9905-9910.
- (26) Landau, A.; Eliav, E.; Ishikawa, Y.; Kaldor, U. J. Chem. Phys. 2001, 115, 6862-6865.
- (27) Landau, A.; Eliav, E.; Ishikawa, Y.; Kaldor, U. J. Chem. Phys. 2004, 121, 6634-6639.
 - (28) Fægri, K. Chem. Phys. 2005, 311, 25-34.
 - (29) Dunning, T. H., Jr. J. Chem. Phys. 1989, 90, 1007-1023.
 - (30) Dyall, K. G. J. Chem. Phys. 1994, 100, 2118-2127
 - (31) Visscher, L.; Saue, T. J. Chem. Phys. 2000, 113, 3996-4002.
- (32) DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC08.beta; Written by Visscher, L.; Jensen, H. J. Aa.; Saue, T., with new contributions from Bast, R.; Dubillard, S.; Dyall, K. G.; Ekström, U.; Eliav, E.; Fleig, T.; Gomes, A. S. P.; Helgaker, T. U.; Henriksson, J.; Iliaš M.; Jacob, Ch. R.; Knecht, S.; Norman, P.; Olsen, J.; Pernpointner, M.;
 Ruud, K.; Sałek, P.; Sikkema, J. See http://dirac.chem.sdu.dk, 2008.
 (33) Douglas, M.; Kroll, N. M. Ann. Phys. 1974, 82, 89–155.
 (34) Hess, B. A. Phys. Rev. A 1986, 33, 3742–3748.
 (35) (a) Page R. O.; Teirler, P. B.; Sigelich, P. F. M. Ch., P.
- (35) (a) Roos, B. O.; Taylor, P. R.; Siegbahn, P. E. M. *Chem. Phys.* **1980**, 48, 157–173. (b) Siegbahn, P. E. M.; Almlöf, J.; Heiberg, A.; Roos,

B. O. J. Chem. Phys. 1981, 74, 2384-2396. (c) Siegbahn, P.; Heiberg, A.; Roos, B.; Lévy, B. Phys. Scr. 1980, 21, 323-327.

Ruipérez et al.

- (36) (a) Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolanski, K. J. Phys. Chem. 1990, 94, 5483-5488. (b) Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. J. Chem. Phys. **1992**, 96, 1218–1226. (c) Finley, J.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Serrano-Andrés, L. Chem. Phys. Lett. 1998, 288, 299-306.
- (37) Ghido, G.; Roos, B. O.; Malmqvist, P.-Å. Chem. Phys. Lett. 2004, 396, 142-149.
- (38) Forsberg, N.; Malmqvist, P.-Å. Chem. Phys. Lett. 1997, 274, 196-204.
- (39) Vallet, V.; Maron, L.; Teichteil, C.; Flament, J.-P. J. Chem. Phys. 2000, 113, 1391-1402.
- (40) Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Schimmelpfennig, B Chem. Phys. Lett. 2002, 357, 230-240.
- (41) Llusar, R.; Casarrubios, M.; Barandiarán, Z.; Seijo, L. J. Chem. Phys. 1996, 105, 5321–5330.
- (42) Karlström, G.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Ryde,
 U.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O.; Cossi, M.; Schimmelpfennig, B.;
- Neogrady, P.; Seijo, L. Comput. Mater. Sci. 2003, 28, 222-239. (43) Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmquist, P.-Å.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O. Chem. Phys. Lett. 2005, 409, 295-299.
- (44) Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-Å.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O. J. Phys. Chem. A 2004, 108, 2851–2858.
- (45) Barone, V.; Cossi, M. J. Phys. Chem. A 1998, 102, 1995-2001. (46) Cossi, M.; Rega, N.; Scalmani, G.; Barone, V. J. Comput. Chem. 2003. 24. 669-681.
- (47) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
 (48) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
 (49) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Jaramillo, J.; Bomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, C.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, P. P.; Morokuma, K.; S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
 (50) Cossi, M.; Barone, V. J. Chem. Phys. 2000, 112, 2427–2435.
- (51) Vallet, V.; Schimmelpfennig, B.; Maron, L.; Teichteil, C.; Leininger, T.; Gropen, O.; Grenthe, I.; Wahlgren, U. Chem. Phys. 1999, 244, 185-193.
- (52) Gagliardi, L.; Grenthe, I.; Roos, B. O. Inorg. Chem. 2001, 40, 2976-2978.
- (53) Docrat, T. I.; Mosselmans, J. F. W.; Charnock, J. M.; Whiteley, M. W.; Collison, D.; Livens, F. R.; Jones, C.; Edmiston, M. J. Inorg. Chem. 1999, 38, 1879-1882.
- (54) Tsushima, S.; Uchida, Y.; Reich, T. Chem. Phys. Lett. 2002, 357, 73-77
- (55) Allen, G. C.; Baerends, E. J.; Vernooijs, P.; Dyke, J. M.; Ellis,
- A. M.; Fehér, M.; Morris, A. J. Chem. Phys. 1988, 89, 5363–5372.
 (56) Gagliardi, L.; Roos, B. O. Chem. Soc. Rev. 2007, 36, 893–903.
 (57) Matsika, S.; Pitzer, R. M.; Reed, D. T. J. Phys. Chem. A 2000,
- 104, 11983-11992. (58) Matsika, S.; Pitzer, R. M. J. Phys. Chem. A 2001, 105, 637-645.
- JP809108H

Chapitre 11

ÉTUDE THÉORIQUE DE LA RELAXIVITÉ DANS DES IONS ACTINIDES

11.1 Que nous disent les expériences les expériences RMN?

L'étude des spectres électroniques des ions U⁴⁺, NpO₂⁺ et PuO₂²⁺ (cf. chapitre 8) s'inscrit dans un cadre plus global visant à comprendre les expériences RMN réalisées sur ces trois ions isoélectroniques $(5f^2)$. Les deux ions actinyles présentent une relaxivité nettement supérieure à celle de l'ion Uranium(IV) (cf. figure 11.1). La contribution paramagnétique au taux de relaxation observé (eq (6.8) et (6.9), page 57) est donc plus élevée pour les premiers et leurs temps de relaxation nucléaire paramagnétique sont plus faibles. D'après l'équation (6.11) les temps de relaxation longitudinale des molécules d'eau liées aux ions actinyles sont inférieurs à celui des molécules d'eau liées à l'Uranium(IV), et le temps de corrélation, τ_c , (on se place dans l'hypothèse où $\tau_{c1} = \tau_{c2}$) est plus élevé lorsque l'expérience de NMRD est réalisée avec les actinyles (cf. eq (6.30)). Le temps de corrélation global dépend du temps de relaxation électronique (τ_S), du temps rotationnel (τ_R) et du temps de vie d'une molécule d'eau (τ_M) dans la première sphère de coordination du composé paramagnétique. C'est le plus petit de ces trois temps qui détermine la valeur du temps de corrélation global (eq (6.29), page 65). Par conséquent le temps le plus bas parmi τ_S , τ_R , τ_M contributant à τ_c pour les actinyles est supérieur au plus faible des temps de relaxation électronique, rotationnel ou d'échange pour U⁴⁺.

11.2 Quelles furent les premières hypothèses d'analyse?

Par analogie avec le Gd^{3+} et le Cm^{3+} [1], tous deux de configuration électronique (f^7) , on a supposé que l'écart entre les relaxivités de NpO_2^+ , PuO_2^{2+} et U^{4+} était dû à des dissemblances dans la nature de la fonction d'onde de l'état fondamental.

En effet la relaxivité plus faible de Cm^{3+} par rapport à celle de Gd^{3+} peut être rationalisée par une étude de la structure électronique de ces deux ions. La relaxation électronique est due à des transitions entre les niveaux électroniques. Si ceux-ci sont très espacés, la probabilité d'avoir des transitions entre les différents états est faible et le temps de relaxation électronique est élevé. Or les spectres électroniques des deux ions libres montrent que la fonction d'onde de l'état fondamental du Gadolinium est majoritairement ${}^{8}S_{7/2}$ (>97%), alors que celle du Curium ne provient qu'à 79% du ${}^{8}S_{7/2}$. La distribution électronique du lanthanide étant de symétrie sphérique, une levée de dégénérescence quasi-nulle est attendue en présence d'un champ cristallin. La relaxation électronique sera donc lente. Au contraire, la levée de dégénérescence créée par un champ cristallin sera plus importante pour l'ion actinide (dont la distribution électronique est moins sphérique). La relaxation électronique de Cm³⁺ sera plus rapide et la relaxivité sera plus faible que pour Gd³⁺.

Un poids non négligeable d'un état de symétrie sphérique (S pour un atome, Σ pour une molécule linéaire) pourrait donc expliquer des disparités dans les valeurs de relaxivité d'ions isoélectroniques. Ainsi



FIG. 11.1: Courbes NMRD [118]

une hypothèse envisageable expliquant les valeurs élevées de relaxivité mesurées pour NpO₂⁺, PuO₂²⁺ est la contribution d'un état de symétrie Σ dans la fonction d'onde de l'état fondamental. Cette hypothèse a donc été examinée en calculant les spectres électroniques de NpO₂⁺, PuO₂²⁺ et U⁴⁺ en phases gazeuse et aqueuse.

11.3 Informations apportées par les calculs de Chimie Quantique

11.3.1 Nature de l'état fondamental

Les spectres calculés en phase gazeuse ont confirmé les études précédentes : l'état fondamental de ces trois systèmes est associé à un nombre quantique cinétique total égal à 4, dont la contribution principale vient de l'état ${}^{3}H_{4}$. Aucun état de symétrie Σ ou S ne peut se mélanger. Les règles de couplage entre états imposées par la théorie des groupes n'autorisent que les interactions entre états appartenant à la même représentation irréductible. Dans un atome ou une molécule linéaire, seuls les états ayant le même nombre quantique total peuvent se coupler. Or, les trois composantes du triplet ${}^{3}H_{g}$ sont $\Omega = 4$, 5, 6 et celles de l'état ${}^{3}\Sigma_{q}^{-}$ sont $\Omega = 0^{+}$, 1, ces deux termes ne peuvent donc pas se mélanger.

L'évocation de l'état ${}^{3}\Sigma_{g}^{-}$ dans la fonction d'onde de l'état fondamental résulte d'un malentendu entre théoriciens et expérimentateurs. En 1995, Craw *et al.* [4] ont trouvé que l'état fondamental du Plutonyle(VI) était le triplet ${}^{3}\Sigma_{g}^{-}$, ce qui fut contredit par la suite par différents groupes prédisant un état fondamental ${}^{3}H_{g}$ respectant la règle de *Hund* pour NpO₂⁺ [7, 44] [et page 101] et PuO₂²⁺ [5, 6, 8, 44, 105] [et page 101]. Cependant comme certaines études mentionnaient que la fonction d'onde de l'état fondamental n'avait pas un poids de 100% sur l'état ${}^{3}H_{g}$, une confusion est née quant à l'intervention possible de l'état ${}^{3}\Sigma_{g}^{-}$ dans la fonction d'onde de l'état fondamental. Ismail *et al.* [5] ont effectivement indiqué que le ${}^{3}H_{g}$ obtenu par les méthodes HF et DFT n'était pas purement ${}^{3}H_{g}$, l'intention des auteurs étant de pointer du doigt une faiblesse de ces méthodes qui sont intrinsèquement incapables de décrire un état multiréférentiel (tel que ${}^{3}H_{g}$) et non pas de signifier que l'état fondamental n'était pas purement ${}^{3}H_{g}$, d'autant plus que le raisonnement était basé sur des calculs n'incluant pas les effets spin-orbite (un mélange entre états ne pouvait donc être qu'artificiel). Les calculs de Matsika *et al.* sur le Neptunyle(V) [7] prenant en compte les effets spin-orbite ont abouti à une fonction d'onde de l'état fondamental venant à 84% de ${}^{3}H_{4g}$; ne précisant pas de quel(s) état(s) venaient les 16% restant, la question de l'éventuelle participation de l'état ${}^{3}\Sigma_{g}^{-}$ est restée ouverte [1] ce qui, en raison des règles de couplage, aurait impliqué une structure géométrique non linéaire.

Cette première hypothèse invalidée, l'intérêt s'est porté sur la détermination du spectre des ions hydratés de façon à pouvoir quantifier l'effet du champ cristallin dans les trois systèmes.

11.3.2 Zero Field Splitting

Les spectres électroniques en phase aqueuse figurent dans les Annexes du chapitre 8, page 101. Bien que l'état fondamental de NpO₂⁺ et PuO₂²⁺ ne contienne aucune contribution d'un état Σ , l'effet du champ cristallin des molécules d'eau est bien plus faible dans ces deux ions actinyles que pour l'ion U⁴⁺. La dégénérescence du niveau fondamental de NpO₂⁺ n'est pas levée par la présence des 5 molécules d'eau et est levée très partiellement dans PuO₂²⁺ (environ 1 cm⁻¹). Par contre, l'effet des molécules d'eau est bien plus important pour U⁴⁺. La levée de dégénérescence du niveau fondamental entraîne l'apparition de 7 à 9 niveaux (selon que les effets de solvant au delà de la première sphère sont pris en compte ou pas par un PCM) situés de 150 à 1446 cm⁻¹ (calcul avec un PCM). L'éclatement des niveaux électroniques lié au champ cristallin des molécules d'eau pourrait donc être responsable d'un temps de relaxation électronique plus faible dans U⁴⁺ par rapport aux actinyles NpO₂⁺ et PuO₂²⁺ et ainsi expliquer la relaxivité plus faible d'U⁴⁺. Le conditionnel est employé car il règne un flou artistique dans la théorie de la relaxation RMN quant à la signification du paramètre Δ (eq (6.34), page 67).

11.4 Dans la jungle de la RMN

Les équations (6.33) et (6.34) (page 67) ont été établies par McLachlan [83] en considérant l'interaction spin-spin (termes $(\hat{S}\hat{S})_{ij}^{DD}$ et $(\hat{S}\hat{S})_{ij}^{FC}$ de l'équation (6.13), page 60) comme une perturbation de l'hamiltonien de Zeeman. La deuxième équation (6.34 page 67) a été obtenue en se plaçant dans la limite de *rapid tumbling*, ($\omega_s \tau_v \ll 1$), cette condition est remplie lorsque le temps de corrélation τ_v qui caractérise les déformations du champ de ligand du composé paramagnétique, liées aux collisions avec les molécules du solvant, est très petit. Cette condition est d'autant plus facilement remplie que le champ magnétique est faible. Cette équation est donc celle utilisée à la limite de champ faible [72] (*low field limit*). Les champs magnétiques utilisés lors des expériences dont les résultats sont reportés sur la figure 11.1 vont de 2.4·10⁻⁴ à 0.24 T, nous pouvons donc considérer être dans ce cas.

Toute la théorie de la relaxation RMN est développée dans le formalisme d'hamiltonien effectif de spin, et les équations établies par McLachlan en font partie. Cependant Glebov et Tikhonov [3] établissent une correspondance directe entre le couplage spin-orbite et le paramètre D: si le temps de relaxation électronique est élevé cela implique que le couplage spin-orbite est faible. Peters *et al.* [76] et Lauffer [74] précisent juste que D est relié à l'ampleur du ZFS. Un nombre impressionnant d'articles faisant référence à l'une ou l'autre de ces équations nomment le paramètre Δ^2 le mean squared fluctuation of the ZFS [79, 73] ou trace of the square of the zero field splitting tensor [119] parfois mean square ZFS energy [75, 86]. Ce paramètre est donc directement lié à la levée de dégénérescence à champ nul. Celle-ci a deux origines : le couplage spin-orbite et le champ cristallin dû aux ligands (ici les molécules d'eau).

Pour Kowalewski *et al.* [72], Δ est l'ampleur du ZFS et Kowalewski décrit le tenseur de l'interaction à champ nul comme trouvant son origine dans le mélange des interactions électrostatique et spin-orbite, sous entendant que la formule (6.34) (page 67) peut être utilisée en remplaçant le tenseur de l'équation (6.32) (page 66) par un un tenseur rendant compte de toutes les interactions (électrostatique et spin-orbite).

Dans cette hypothèse, l'effet inégal du champ cristallin des molécules d'eau produit sur le spectre électronique d' U^{4+} et des deux ions actinyles peut entraîner des temps de relaxation électronique différents dans ces composés en phase aqueuse.

11.5 Ce qu'on sait des autres expériences

Avant de conclure sur la raison expliquant une éventuelle différence des temps de relaxation électronique des composés étudiés, il convient de s'assurer que la différence de relaxivité ne peut être due à un autre paramètre intervenant dans le temps de corrélation global, soit le temps d'échange des molécules d'eau et le temps de corrélation rotationnel.

11.5.1 U⁴⁺

Kiener *et al.* [120] ont étudié par Résonance Magnétique Nucléaire des complexes aquo d'Uranium(IV) en milieu acide entre -5 et 95 °C. Entre 40 °C et 95 °C, ils attribuent l'augmentation de la relaxivité avec la température au mécanisme d'échange bien qu'ils évaluent le temps de vie d'une molécule d'eau dans la première sphère de coordination entre 10 ms et 1 s. Entre -5 et 40 °C, la relaxivité varie très peu avec la température. Dans cette gamme de température, le temps de relaxation électronique est estimé à 10^{-13} s. Entre 20 et 95 °C, τ_M varie de 0.15 à 0.02 s, "Ainsi les coordinats restent fixés à l'ion U⁴⁺ un temps suffisamment long pour subir la relaxation par l'Uranium(IV) avant que l'échange ait lieu". Dans cette gamme de température déterminant est le temps de relaxation électronique et le processus d'échange des molécules d'eau ne peut donc être, selon nous, responsable de l'augmentation de la relaxivité. Il est intéressant de constater que les auteurs n'ont pas pris en compte l'influence du temps de corrélation rotationnel sur les valeurs de relaxivité. D'une part les valeurs élevées de τ_M laissent supposer que la relaxivité n'est au contraire pas influencée par l'échange des molécules d'eau ; d'autre part seule la dépendance de la relaxivité au temps de relaxation électronique peut expliquer l'augmentation de la relaxivité avec la température.

U^{4+}	[120]	[120]	[121]
Т	-5 to 40 $^\circ\mathrm{C}$	40 to 95 °C	-18 to 32 °C
$ au_S$	10^{-13}		
$ au_R$			
$ au_M$	0.15	$0.01 \ a \ 1$	$\sim 2 \cdot 10^{-7}$

TAB. 11.1: Valeurs expérimentales des temps de relaxation électronique (τ_S) , rotationnel (τ_R) et d'échange (τ_M) de solutions d'U⁴⁺ en **s**.

Farkas *et al.* [121] ont évalué le temps d'échange des molécules d'eau dans une gamme de température allant de -18 °C à 54 °C à différents champs magnétiques (9.4, 11.7 et 18.8 T) à partir de la largeur des pics et des valeurs des taux de relaxation transversale et longitudinale. Seules les données expérimentales acquises aux valeurs les plus hautes du champ magnétique ont été utilisées pour estimer la constante de temps du processus d'échange de molécules d'eau. L'incertitude augmentant avec la température, les valeurs les plus fiables sont obtenues pour une température inférieure à 305 K. L'ajustement des valeurs à 11.7 et 18.8 T a permis d'évaluer la constante de temps, k_{ex} , entre 5·10⁶ et 6.1·10⁶s⁻¹ pour une température variant de 255 à 305 K. Ces valeurs de constante de temps correspondent à une valeur de temps d'échange autour de 0.2 μ s, ce qui semble beaucoup plus réaliste que l'estimation de Kiener *et al.*.

11.5.2 NpO₂⁺ et PuO₂²⁺

Glebov *et al.* [122] ont mesuré la dépendance du temps de relaxation longitudinale d'une solution contenant NpO₂⁺ dans l'intervalle de température 280 K -391 K. Contrairement au cas d'U⁴⁺, une dimi-

	NpO_{2}^{+} [122]	$PuO_2^{2+}[3]$	PuO_2^{2+} [123]
Т	27 °C	27 °C	25 °C
$ au_S$	$4.5 \cdot 10^{-10}$	$2.0 \cdot 10^{-10}$	
$ au_R$	$8.9 \cdot 10^{-11}$	$8.0 \cdot 10^{-11}$	
τ_M	$4.5 \cdot 10^{-10} < \dots < 3.2 \cdot 10^{-5}$	'rapid exchange'	$2 - 5 \cdot 10^{-5}$

TAB. 11.2: Valeurs expérimentales des temps de relaxation électronique (τ_S) , rotationnel (τ_R) et d'échange (τ_M) de solutions de NpO₂⁺ ou de PuO₂²⁺ en **s**.

nution de la relaxivité avec la température est observée. Ceci indique que le temps de corrélation global est déterminé par le temps d'échange des molécules d'eau ou par le temps de corrélation rotationnel. Les valeurs des différents paramètres suggèrent que cette dernière option est correcte à 300 K. Les courbes de dépendance en température des trois paramètres (temps) déterminant le temps de corrélation global indiquent qu'à basse température (263 K= -10 °C), le temps de relaxation électronique devient inférieur au temps de corrélation rotationnel, et est alors le paramètre déterminant pour la relaxivité.

Par la suite Glebov et Tikhonov [3] réalisèrent la même étude sur l'ion PuO_2^{2+} et observèrent une diminution du taux de relaxation avec la température. Tout comme pour NpO_2^+ , les paramètres essentiels sont le temps de corrélation rotationnel et le temps de relaxation électronique respectivement à haute et basse température, avec la limite haute/basse température située à 270 K.

Bardin *et al.* [123] ont évalué la constante de temps du processus d'échange de molécule d'eau autour de l'ion PuO_2^{2+} à 203 et 298 K mais précisent que l'incertitude sur leurs résultats est importante, à 298 K le temps de vie d'une molécule d'eau dans la première sphère de coordination varie entre 2 et $5 \cdot 10^{-5}$ s.

Tout comme Glebov *et al.* [3, 122], Desreux [1] observe une diminution de la relaxivité avec la température pour les ions PuO_2^{2+} et NpO_2^+ de 260 à 360 K.

11.6 Conclusion et ouverture

Les diverses expériences réalisées jusqu'à présent laissent supposer que les relaxivités différentes observées à température ambiante pour NpO₂⁺, PuO₂²⁺ et U⁴⁺ sont dues à des processus différents dans les ions actinyles et l'Uranium(IV). Selon la température à laquelle est réalisée l'expérience de NMRD, le paramètre prépondérant est soit le temps de relaxation électronique (à basse température ,<-3°C), soit le temps de corrélation rotationnel (à haute température). Pour U⁴⁺, il semble que le paramètre principal demeure le temps de relaxation électronique (dans la gamme de température examinée). La confirmation de cette hypothèse nécessiterait de disposer de valeurs du temps de corrélation rotationnel pour l'ion U⁴⁺. Une valeur plus élevée que celle du temps de relaxation électronique est attendue.

11.7 Erratum postérieur au dépôt de la thèse

La théorie *SBM* s'applique lorsque que l'effet *Zeeman* est supérieur au couplage spin-orbite, ce qui n'est pas le cas ici. Cependant cette théorie peut toujours être utilisée si l'approche n'est que purement qualitative. Les équations ne sont plus valables mais les processus modulant les interactions entre spins demeurent les mêmes *i.e.* l'échange de molécules d'eau, la rotation et la relaxation électronique.

Par ailleurs le concept de Zero Field Splitting (ZFS) mentionné au § 11.4 est lié au formalisme d'hamiltonien effectif de spin. Dans ce formalisme les états excités sont pris en compte dans les paramètres du ZFS. L'éclatement à champ nul (ZFS) correspond à la levée de dégénérescence de l'état fondamental due au couplage spin-orbite. Cette approche n'est valable que lorsque le couplage spin-orbite est faible; dans le cas de l'ion U⁴⁺, par exemple, si les deux premiers états excités du spectre étaient les états ${}^{3}H_{5}$ et ${}^{3}H_{6}$, le concept de ZFS pourrait être utilisé. Comme le raisonnement développé dans le présent manuscrit repose sur l'écart énergétique entre l'état fondamental et les premiers états excités issus d'un terme différent de celui correspondant à l'état fondamental, les mécanismes mis en jeu sont ceux d'Orbach et Raman [79] et non pas le mécanisme ZFS.

Conclusions et perspectives

La plupart des études menées dans le cadre de la thèse ont été initiées dans le cadre de collaborations entre théoriciens et expérimentateurs. Le point de départ était l'interprétation d'expériences de dispersion en RMN (NUCLEAR MAGNETIC RELAXATION DISPERSION) sur des solutions aqueuses d'U⁴⁺, NpO₂⁺ et PuO₂²⁺. Les résultats obtenus ont permis de réfuter l'hypothèse initiale qui reposait sur l'intervention de l'état ${}^{3}\Sigma_{g}^{-}$ dans la fonction d'onde de l'état fondamental des actinyles. Cependant, l'ampleur du champ de ligands constitué des molécules d'eau étant différent dans l'Uranium(IV) et dans les deux actinyles, il est vraisemblable que les temps de relaxation électronique des trois composés isoélectroniques soient différents. Cela n'implique pas pour autant que les valeurs de relaxivité mesurées pour ces trois composés soient nécessairement dues à des temps de relaxation électronique différents; il est envisageable que le temps de corrélation rotationnel soit le paramètre déterminant pour la relaxivité de solutions des deux ions actinyles.

Les résultats obtenus sur l'Uranium(IV) hydraté ont permis de compléter l'attribution initiale des spectres d'absorption et de luminescence. Aucune étude théorique n'ayant été menée par le passé sur la spectroscopie de l'ion U⁴⁺ en phase aqueuse, ces spectres expérimentaux n'avaient pas pu bénéficier d'une mise en perspective avec des spectres *ab initio*. L'attribution initiale et celle résultant de ce travail de thèse diffèrent en raison d'un déplacement de *Stokes* important lié à la relaxation électronique. Ce déplacement de *Stokes* est mis en évidence par les valeurs des transitions ${}^{3}H_{4} - {}^{1}S_{0}$ qui diffèrent de 3000 cm⁻¹. Il faut cependant mentionner que le modèle choisi ne comprend que huit molécules d'eau dans la première sphère de coordination de l'Uranium(IV), un modèle plus réaliste nécessiterait neuf molécules d'eau et permettrait probablement d'améliorer l'accord avec les résultats expérimentaux. Une modélisation plus complète du solvant impliquerait un couplage QM/MM, utilisant la dynamique moléculaire (MM) pour décrire la dynamique temporelle du système solvaté et la chimie quantique (QM) pour calculer les spectres d'un ensemble représentatif de configurations du système obtenues par la simulation MM.

Toujours dans le cadre de l'étude des ions actinides de configuration électronique (f^2) , l'étude de la spectroscopie du Plutonyle(VI) en phase aqueuse constitue la première étude théorique guidant l'attribution des bandes d'absorption mesurées expérimentalement.

Ce travail de thèse se veut aussi une étude méthodologique de la spectroscopie d'actinides (en phases gazeuse et aqueuse) visant à établir la précision attendue de calculs *ab initio* et à déterminer quelle méthode peut être utilisée. L'approche choisie pour calculer les spectres électroniques utilise une méthode à une composante en deux étapes (traitement des effets relativistes scalaires et de la corrélation électronique, puis prise en compte du couplage spin-orbite). Dans le cas des états de configuration (f^2) de l'Uranium(IV), la faiblesse de l'approche employée réside vraisemblablement dans la prise en compte insuffisante de la relaxation spin-orbite. Pour les états (f^1d^1) , le traitement de la corrélation différentielle est le facteur limitant la précision des calculs. La capacité à rendre compte des différences d'énergie de corrélation entre états est le point faible de toutes les méthodes de chimie quantique actuellement disponibles, ainsi que l'illustre la difficulté à reproduire la valeur expérimentale de la transition de ${}^{3}H_{4}$ vers ${}^{1}S_{0}$ d'U⁴⁺ ! Ceci implique de tester les différentes méthodes sur un grand nombre de composés afin de déterminer pour quel(s) type(s) de système chaque méthode peut être utilisée et pour quelle précision. Un développement méthodologique serait aussi nécessaire pour mieux traiter la corrélation électronique.

En moyenne la précision attendue des calculs SOCI est de 1000-2000 cm⁻¹ (comparaison avec l'ex-

périence ou avec des calculs quatre composantes), ce qui implique que dans certains cas l'erreur est en fait plus grande, mais suivant le système étudié, cette précision peut s'avérer suffisante. Ainsi l'étude menée sur la spectroscopie de l'Uranyle(V) complexé a permis de confirmer l'attribution de la plupart des transitions observées (seule une transition nécessite de plus amples investigations). Par ailleurs, le net avantage d'une méthode à deux étapes est de pouvoir étudier des systèmes plus gros que ceux qui sont accessibles avec des méthodes à deux ou quatre composantes, plus rigoureuses, mais dont la précision n'est que sensiblement meilleure. Les divers exemples mentionnés dans cette thèse montrent qu'il n'existe pas actuellement de méthodes *ab initio* permettant de reproduire un spectre expérimental d'un système comprenant des atomes lourds avec une précision de 100 cm⁻¹. Pour des systèmes comprenant plusieurs molécules, l'approche soci demeure la méthode de prédilection. Le point faible de cette approche par rapport aux méthodes à deux ou quatre composantes est la relaxation spin-orbite; améliorer l'accord avec ces méthodes nécessiterait d'étendre la taille de l'Interaction de Configurations du couplage spin-orbite, il est déjà possible d'inclure les mono-excitations et il serait intéressant de voir la précision apportée par l'inclusion des di-excitations.

Bibliographie

- J.-F. DESREUX, Nuclear Magnetic Relaxation Studies on Actinide Ions and Models of Actinide Complexes, Adv. Inorg. Chem. 57, 381 (2004).
- [2] V. A. GLEBOV, Magnetic Relaxation and Electronic Structure of the NpO₂⁺, Radiokhimiya 21(6), 793 (1979).
- [3] V. A. GLEBOV AND M. F. TIKHONOV, Investigation of the structural and dynamic characteristics of the aqueo ion of PuO_2^{2+} in aqueous solutions by NMR, Koordinatsionnaya Khimiya 7(12) (1981).
- [4] J. S. CRAW, M. A. VINCENT, I. H. HILLIER AND A. L. WALLWORK, Ab initio quantum chemical calculations on uranyl UO₂²⁺, plutonyl PuO₂²⁺, and their nitrates and sulfates, J. Phys. Chem. 99, 10181 (1995).
- [5] N. ISMAIL, J.-L. HEULLY, T. SAUE, J.-P. DAUDEY AND C. J. MARSDEN, Theoretical studies of the actinides : method calibration for the UO₂²⁺ and PuO₂²⁺ ions, Chem. Phys. Lett. **300**, 296 (1999).
- [6] L. MARON, T. LEININGER, B. SCHIMMELPFENNIG, V. VALLET, J.-L. HEULLY, C. TEICHTEIL, O. GROPEN AND U. WAHLGREN, *Investigation of the low-lying excited states of* PuO₂²⁺, Chem. Phys. 244, 195 (1999).
- [7] S. MATSIKA AND R. M. PITZER, Electronic spectrum of the NpO₂⁺ and NpO₂⁺ ions, J. Phys. Chem. A 104, 4064 (2000).
- [8] C. CLAVAGUÉRA-SARRIO, V. VALLET, D. MAYNAU AND C. J. MARSDEN, Can density functional methods be used for open-shell actinide molecules? Comparison with multiconfigurational spin-orbit studies, J. Chem. Phys. 121(11), 5312 (2004).
- S. MATSIKA, R. M. PITZER AND D. T. REED, Intensities in the Spectra of Actinuity Ions, J. Phys. Chem. A 104, 11983 (2000).
- [10] P. J. HAY, R. L. MARTIN AND G. SCHRECKENBACH, Theoretical studies of the properties and solution chemistry of AnO₂²⁺ and AnO₂⁺ aquo complexes for An = U, Np, and Pu, J. Phys. Chem. A 104, 6259 (2000).
- [11] Z. BARANDIARÁN AND L. SEIJO, Structure and spectoscopy of U⁴⁺ defects in Cs₂ZrCl₆ : Ab initio theoretical studies on the 5f² and 5f² 6d¹ manifolds, J. Chem. Phys. 118, 7439 (2003).
- [12] B. ORDEJÓN, L. SEIJO AND Z. BARANDIARÁN, $5f \rightarrow 5f$ transitions of U⁴⁺ ions in high-field, octahedral fluoride coordination : The Cs₂GeF₆ : U⁴⁺ crystal, J. Chem. Phys. **123**, 204502 (2005).
- [13] B. ORDEJÓN, M. KARBOWIAK, L. SEIJO AND Z. BARANDIARÁN, The $5f^2 \rightarrow 5f^16d^1$ absorption spectrum of Cs₂GeF₆ : U⁴⁺ crystals : A quantum chemical and experimental study, J. Chem. Phys. **125**, 074511 (2006).
- [14] B. ORDEJÓN, V. VALLET, J.-P. FLAMENT, L. SEIJO AND Z. BARANDIARÁN, The $5f^{1}6d^{1} \rightarrow 5f^{2}$ luminescence spectrum of U⁴⁺ in Cs₂GeF₆ crystals. A quantum chemical study, J. Lumin. **126**, 779 (2007).

- [15] B. ORDEJÓN, L. SEIJO AND Z. BARANDIARÁN, Geometry and electronic structure of impuritytrapped excitons in Cs₂GeF₆: U⁴⁺ crystals. The 5f¹7s¹ manifold, J. Chem. Phys. **126**, 194712 (2007).
- [16] K. MIZUOKA, S. TSUSHIMA, M. HASEGAWA, T. HOSHI AND Y. IKEDA, Electronic Spectra of Pure Uranyl(V) Complexes : Characteristic Absorption Bands Due to a U^VO₂⁺ Core in Visible and Near-Infrared Regions, Inorg. Chem. 44(18), 6211 (2005).
- [17] A. SZABO AND N. S. OSTLUND, Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, revised first édn. (McGraw-Hill Publishing Company, 1982).
- [18] Ed. P.-O. WIDMARK, European Summer School in Quantum Chemistry 2007, Vol. I (Lund University, 2007).
- [19] R. J. BARTLETT AND J. F. STANTON, Applications of Post-Hartree-Fock Methods : A Tutorial, Reviews in Comput. Chem. V(chap 2), 65 (1994).
- [20] Ed. P.-O. WIDMARK, European Summer School in Quantum Chemistry 2007, Vol. II (Lund University, 2007).
- B. LÉVY AND G. BERTHIER, Generalized Brillouin Theorem for Multiconfigurational SCF Theories, Int. J. Quant. Chem. II, 307 (1968).
- [22] S. ZEGGARI, Étude ab initio du spectre d'excitation en couches internes du Cyclopropane, rapport de DEA, Phlam USTL (2002).
- [23] P. J. KNOWLES AND N. C. HANDY, Unlimited full Configuration Interaction calculations, J. Chem. Phys. 91(4), 2396 (1989).
- [24] B. O. ROOS, P. R. TAYLOR AND P. E. M. SIEGBAHN, A Complete Active Space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach., Chem. Phys. 48, 157 (1980).
- [25] P. J. KNOWLES AND N. C. HANDY, A new determinant-based full Configuration Interaction method, Chem. Phys. Lett. 111(4,5), 315 (1984).
- [26] K. ANDERSSON, P.-Å. MALMQVIST, B. O. ROOS, A. J. SADLEJ AND K. WOLINSKI, Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function, J. Phys. Chem. 94, 5483 (1990).
- [27] K. ANDERSSON, P.-Å. MALMQVIST AND B. O. ROOS, Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function, J. Chem. Phys. 96, 1218 (1992).
- [28] G. GHIGO, B. O. ROOS AND P.-Å. MALMQVIST, A modified definition of the zeroth order Hamiltonian in multiconfigurational perturbation theory (CASPT2), Chem. Phys. Lett. 396, 142 (2004).
- [29] J. FINLEY, P.-Å. MALMQVIST, B. O. ROOS AND L. SERRANO-ANDRÉS, The multi-state CASPT2 method, Chem. Phys. Lett. 288, 299 (1998).
- [30] N. C. HANDY, Lecture Notes in Quantum Chemistry II (Density Functional Theory), B.O. Roos édn. (Springer-Verlag, 1994).
- [31] Z. CAO AND K. BALASUBRAMANIAN, Theoretical studies of UO₂(H₂O)²⁺_n, NpO₂(H₂O)⁺_n, and PuO₂(H₂O)²⁺_n complexes n=4-6 in aqueous solution and gas phase, J. Chem. Phys. **123**, 114309 (2005).
- [32] K. E. GUTOWSKI AND D. A. DIXON, Predicting the Energy of the Water Exchange Reaction and Free Energy of Solvation for the Uranyl Ion in Aqueous Solution, J. Phys. Chem. A 110, 8840 (2006).
- [33] F. P. ROTZINGER, The Water-Exchange Mechanism of the [UO₂(H₂O)₅]²⁺ Ion Revisited : The Importance of a Proper Treatment of Electron Correlation, Chem. Eur. J. 13, 800 (2007).

- [34] V. VALLET, U. WAHLGREN AND I. GRENTHE, Comment on "The Water-Exchange Mechanism of the [UO₂(H₂O)₅]²⁺ Ion Revisited : The Importance of a Proper Treatment of Electron Correlation" [F. P. Rotzinger, Chem. Eur. J. 2007, 13, 800], Chem. Eur. J. 13, 10294 (2007).
- [35] F. P. ROTZINGER, Reply to the Comment on "The Water-Exchange Mechanism of the [UO₂(H₂O)₅]²⁺ Ion Revisited : The Importance of a Proper Treatment of Electron Correlation" [F. P. Rotzinger, Chem. Eur. J. 2007, 13, 800], Chem. Eur. J. 13, 10298 (2007).
- [36] J. P. AUSTIN, N. A. BURTON, I. H. HILLIER, M. SUNDARARAJAN AND M. A. VINCENT, Which density functional should be used to study actinut complexes?, Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 1143 (2009).
- [37] P. WÅHLIN, C. DANILO, V. VALLET, F. RÉAL, J.-P. FLAMENT AND U. WAHLGREN, An Investigation of the Accuracy of Different DFT Functionals on the Water Exchange Reaction in Hydrated Uranyl(VI) in the Ground State and the First Excited State, J. Chem. Theory Comput. 4, 569 (2008).
- [38] Ed. P.-O. WIDMARK, European Summer School in Quantum Chemistry 2007, Vol. III (Lund University, 2007).
- [39] K. G. DYALL AND K. FÆGRI, Introduction to Relativistic Quantum Chemistry (Oxford University Press, Inc., 2007).
- [40] B. A. HESS AND C. M. MARIAN, Chapter1-Relativistic Effects in the Calculation of Electronic Energies, Computational Molecular Spectroscopy (John Wiley & Sons, Wiley, Sussex, 1999).
- [41] L. VISSCHER, The Dirac Equation in Quantum Chemistry : Strategies to Overcome the Current Computational Problems, J. Comput. Chem. 23, 759 (2002).
- [42] M. SETH, K. G. DYALL, R. SHEPARD AND A. WAGNER, The calculation of f-f spectra of lanthanide and actinide ions by the MCDF-CI method, In : J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. [96], pp. 2383–2406.
- [43] I. INFANTE, E. ELIAV, M. J. VILKAS, Y. ISHIKAWA, U. KALDOR AND L. VISSCHER, Fock space coupled cluster study on the electronic structure of the UO₂, UO₂⁺, U⁴⁺, and U⁵⁺ species, J. Chem. Phys. **127**, 124308 (2007).
- [44] I. INFANTE, A. S. PEREIRA GOMES AND L. VISSCHER, On the performance of the intermediate Hamiltonian Fock-space coupled-cluster method on linear triatomic molecules : The electronic spectra of NpO₂⁺, NpO₂²⁺, and PuO₂²⁺, J. Chem. Phys. **125**, 074301 (2006).
- [45] E. VAN LENTHE, E. J. BAERENDS AND J. G. SNIDJERS, Relativistic regular two-component Hamiltonians, J. Chem. Phys. 99(6), 4597.
- [46] L. L. FOLDY AND S. A. WOUTHUYSEN, On the Dirac theory of spin 1/2 particle and its nonrelativistic limit, Phys. Rev. 78, 29 (1950).
- [47] M. DOUGLAS AND N. M. KROLL, Quantum electrodynamical corrections to the fine structure of helium, Ann. Phys. 82, 89 (1974).
- [48] B. A. HESS, Relativistic electronic-structure calculations employing a two-component no-pair formalism with external-field projection operators, Phys. Rev. A 33, 3742 (1986).
- [49] U. WAHLGREN, M. SJØVOLL, H. FAGERLI, O. GROPEN AND B. SCHIMMELPFENNIG, Ab initio calculations of the ²P_{1/2}-²P_{3/2} splitting in the thallium atom, Theor. Chem. Acc. 97, 324 (1997).
- [50] T. NAKAJIMA AND K. HIRAO, The higher-order Douglas-Kroll transformation, J. Chem. Phys. 113(18), 7786 (2000).
- [51] C. VAN WÜLLEN, Relation between different variants of the generalized Douglas-Kroll transformation through sixth order, J. Chem. Phys. 120(16), 7307 (2004).

- [52] M. REIHER AND A. WOLF, Exact decoupling of the Dirac Hamiltonian. I. General Theory, J. Chem. Phys. 121(5), 2037 (2004).
- [53] —, Exact decoupling of the Dirac Hamiltonian. II. The generalized Douglas-Kroll-Hess transformation up to arbitrary order, J. Chem. Phys. 121(22), 10945 (2004).
- [54] M. BARYSZ AND A. J. SADLEJ, Infinite-order two component theory for relativistic quantum chemistry, J. Chem. Phys 116(7), 2696 (2002).
- [55] M. ILIAŠ AND T. SAUE, An infinite-order two-component relativistic Hamiltonian by a simple onestep transformation, J. Chem. Phys. 126, 064102 (2007).
- [56] S. YABUSHITA, Z. ZHANG AND R. M. PITZER, Spin-Orbit Configuration Interaction using the Graphical Unitary Group Approach and Relativistic Core Potential and Spin-Orbit operators, J. Phys. Chem. A 103, 5791 (1999).
- [57] V. VALLET, L. MARON, C. TEICHTEIL AND J.-P. FLAMENT, A two-step uncontracted determinantal effective Hamiltonian-based SO-CI method, J. Chem. Phys. 113(4), 1391 (2000).
- [58] S. MATSIKA, Z. ZHANG, S. R. BROZELL, J.-P. BLAUDEAU, Q. WANG AND R. M. PITZER, Electronic Structure and Spectra of Actinyl Ions, J. Phys. Chem. A 105, 3825 (2001).
- [59] E. FROMAGER, V. VALLET, B. SCHIMMELPFENNIG, P. MACAK, T. PRIVALOV AND U. WAHL-GREN, Spin-Orbit Effects in Electron Transfer in Neptunyl(VI)-Neptunyl(V) Complexes in Solution, J. Phys. Chem. A 109, 4957 (2005).
- [60] C. DANILO, V. VALLET, J.-P. FLAMENT AND U. WAHLGREN, Spin-orbit configuration interaction study of the electronic structure of the 5f² manifold of U⁴⁺ and 5f manifold of U⁵⁺, J. Chem. Phys. 128, 154310 (2008).
- [61] B. A. HESS, C. M. MARIAN, U. WAHLGREN AND O. GROPEN, A mean-field spin-orbit method applicable to correlated wavefunctions, Chem. Phys. Lett. 251, 365 (1996).
- [62] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release 3.2 (2000), T. SAUE, V. BAK-KEN, T. ENEVOLDSEN, T. HELGAKER, H. J. A. JENSEN, J. LAERDAHL, K. RUUD, J. THYSSEN AND L. VISSCHER.
- [63] L. SEIJO AND Z. BARANDIARÁN, The ab initio model potential method : a common strategy for effective core potential and embedded cluster calculations, In : Computational Chemistry : Reviews of Current Trends, Ed. J. LESZCZYNSKI, Vol. 4, p. 55 (World Scientific, Singapore, 1999).
- [64] M. DOLG, Effective Core Potentials, John von Neumann Institute for Computing 3, 507 (2000).
- [65] C. J. CRAMER AND D. G. TRUHLAR, Implicit Solvation Models : Equilibria, Structure, Spectra, and Dynamics, Chem. Rev. 99(8), 2161 (1999).
- [66] J. TOMASI, B. MENNUCCI AND R. CAMMI, Quantum Mechanical Continuum Solvation Models, Chem. Rev. 105, 2999 (2005).
- [67] M. COSSI AND V. BARONE, Separation between Fast and Slow Polarizations in Continuum Solvation Models, J. Phys. Chem. A 104, 10614 (2000).
- [68] The NIST Reference on Constants, Units, and Uncertainty National Institute of Standards and Technology (2006).
- [69] A. ABRAGAM, Les principes du magnétisme nucléaire (PUF, 1961).
- [70] J. KOWALEWSKI AND L. MÄLER, Nuclear Spin Relaxation in Liquids : Theory, Experiments, and Applications, Series in Chemical Physics (CRC press, Taylor and Francis Group, 2006).
- [71] I. BERTINI AND C. LUCHINAT, Introduction, Coord. Chem. Rev 150, 1 (1996).

- [72] J. KOWALEWSKI, D. KRUK AND G. PARIGI, NMR Relaxation in solution of paramagnetic complexes : recent theoretical progress for S≥1, Adv. Inorg. Chem. 57, 41 (2005).
- [73] L. HELM, Relaxivity in paramagnetic systems : Theory and mechanisms, Prog. NMR Spectrosc. 49, 45 (2006).
- [74] R. B. LAUFFER, Paramagnetic metal complexes as water proton relaxation agents for NMR imaging : theory and design, Chem. Rev. 87(5), 901 (1987).
- [75] D. H. POWELL, O. M. NI DHUBHGHAILL, D. PUBANZ, L. HELM, Y. S. LEBEDEV, W. SCHLAEP-FER AND A. E. MERBACH, Structural and Dynamic Parameters Obtained from O NMR, EPR, and NMRD Studies of Monomeric and Dimeric Gd³⁺ Complexes of Interest in Magnetic Resonance Imaging : An Integrated and Theoretically Self-Consistent Approach, J. Am. Chem. Soc. 118(39), 9333 (1996).
- [76] J. A. PETERS, J. HUSKENS AND D. J. RABER, Lanthanide induced shifts and relaxation rate enhancements, Prog. NMR Spectrosc. 28, 283 (1996).
- [77] N. BLOEMBERGEN AND L. O. MORGAN, Proton Relaxation Times in Paramagnetic Solutions. Effects of Electron Spin Relaxation, J. Chem. Phys. 34(3), 842 (1961).
- [78] M. LEVITT, Spin Dynamics (Chichester : Wiley, 2001).
- [79] I. BERTINI AND C. LUCHINAT, *Relaxation*, Coord. Chem. Rev 150, 77 (1996).
- [80] I. SOLOMON, Relaxation processes in a System of Two spins, Phys. Rev. 99, 559 (1955).
- [81] R. E. CONNICK AND D. FIAT, Oxygen-17 Nuclear Magnetic Resonance Study of the Hydration Shell of Nickelous Ion, J. Chem. Phys. 44(11) (1966).
- [82] J. REUBEN, G. H. REED AND M. COHN, Note on the Distinction between Transverse and Longitudinal Electron Relaxation Times Obtained from Nuclear Relaxation Studies, J. Chem. Phys. 52, 1617 (1970).
- [83] A. D. MCLACHLAN, Line widths of electron resonance spectra in solution, Proc. R. Soc. London A280, 271 (1964).
- [84] P. CARAVAN, J. J. ELLISON, T. J. MCMURRY AND R. B. LAUFFER, Gadolinium(III) Chelates as MRI Contrast Agents : Structure, Dynamics, and Applications, Chem. Rev. 99, 2293 (1999).
- [85] N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL AND V. POUND, Relaxation effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption, Phys. Rev. 73(7), 679 (1948).
- [86] D. M. CORSI, L. VANDER ELST, R. N. MULLER, H. VAN BEKKUM AND J. A. PETERS, *Relaxivity* and Water exchange Studies of Cationic Macrocyclic Gadolinium(III) Complex, Chem. Eur. J. 7(7), 1383 (2001).
- [87] D. KRUK AND J. KOWALEWSKI, Nuclear spin relaxation in paramagnetic systems (S≥1) under fast rotation conditions, J. Magn. Reson. 162, 229 (2003).
- [88] P. W. ATKINS AND D. KIVELSON, ESR Linewidths in Solution. II. Analysis of Spin-Rotational Relaxation Data, J. Chem. Phys. 44(1), 169 (1966).
- [89] G. NYBERG, Spin-rotational relaxation in solution E.S.R, Mol. Phys. 12, 69 (1967).
- [90] B. O. ROOS, R. LINDH, P.-Å. MALMQUIST, V. VERYAZOV AND P. O. WIDMARK, Main group atoms and dimers studied with a new relativistic ANO basis set, J. Phys. Chem. A 108, 2851 (2004).
- [91] W. KÜCHLE, M. DOLG, H. STOLL AND H. PREUSS, Energy-adjusted pseudopotentials for the actinides. Parameter sets and test calculations for Thorium and Thorium monoxide, J. Chem. Phys. 100, 7535 (1994).

- [92] X. CAO, M. DOLG AND H. STOLL, Valence basis sets for relativistic energy-consistent small core actinide pseudopotentials, J. Chem. Phys. 118, 487 (2003).
- [93] J. F. WYART, V. KAUFMAN AND J. SUGAR, Analysis of the spectrum of four-times-ionized Uranium (U5), Phys. Scr. 22, 389 (1980).
- [94] V. KAUFMAN AND L. F. RADZIEMSKI, JR., The sixth spectrum of uranium (U VI), J. Opt. Soc. Am. 66, 599 (1976).
- [95] E. ELIAV, U. KALDOR AND Y. ISHIKAWA, Relativistic coupled-cluster method : Intrashell excitations in the f² shells of Pr⁺³ and U⁺⁴, Phys. Rev. A 51, 225 (1995).
- [96] M. SETH, K. G. DYALL, R. SHEPARD AND A. WAGNER, The calculation of f-f spectra of lanthanide and actinide ions by the MCDF-CI method, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 34, 2383 (2001).
- [97] Z. B. GOLDSCHMIDT, Spin-dependent interactions in U V 5f², Phys. Rev. A 27(2), 740 (1983).
- [98] C. H. H. VAN DEURZEN, K. RAJNAK AND J. G. CONWAY, Uranium five (U V), the ¹S₀ level, and a parametric analysis of the 5f² configuration, J. Opt. Soc. Am. B 1, 45 (1984).
- [99] C. DANILO, P. WÅHLIN, V. VALLET, J.-P. FLAMENT AND U. WAHLGREN, The importance of electron correlation and intermediate coupling in the spectroscopy of actinides molecules, In : Recent Progress in Computational Sciences and Engineering, Eds. T. SIMOS AND G. MAROULIS, Vol. 7 B de Lecture Series on Computer and Computational Sciences, pp. 1302–1305 (Brill Acadamic Publishers, P. O. Box 9000, 2300 PA Leiden, The Netherlands, 2006).
- [100] X. CAO AND M. DOLG, J. Phys. Chem. A (2009). In preparation.
- [101] A. WEIGAND, X. CAO, V. VALLET, J.-P. FLAMENT AND M. DOLG, Multi-configuration Dirac-Hartree-Fock Adjusted Energy-consistent Pseudopotential for Uranium : Spin-orbit Configuration Interaction and Fock-Space Coupled-Cluster Study of U⁴⁺ and U⁵⁺, J. Phys. Chem. A (2009). Submitted.
- [102] A. KIRISHIMA, T. KIMURA, O. TOCHIYAMA AND Z. YOSHIDA, Luminescence study of tetravalent uranium in aqueous solution, Chem. Commun. pp. 910–911 (2003).
- [103] A. KIRISHIMA, T. KIMURA, R. NAGAISHI AND O. TOCHIYAMA, Luminescence properties of tetravalent uranium in aqueous solution, Radiochim. Acta 92, 705 (2004).
- [104] B. ORDEJÓN, Estudio teórico de lantánidos y actínidos en cristales iónicos, Thèse de doctorat, Universidad Autónoma de Madrid Facultad de Ciencias Departamento de Química (2007).
- [105] G. LA MACCHIA, I. INFANTE, J. RAAB, J. K. GIBSON AND L. GAGLIARDI, A theoretical study of the ground state and lowest excited states of PuO^{0/+/+2} and PuO^{0/+/+2}, Phys. Chem. Chem. Phys. 10, 7278 (2008).
- [106] J. C. EISENSTEIN AND M. H. L. PRYCE, Interpretation of the Solution Absorption Spectra of the (PuO₂)⁺⁺ and (NpO₂)⁺, J. Res. Nat. Bur. Stand. **70A**, 165 (1966).
- [107] V. VALLET, B. SCHIMMELPFENNIG, L. MARON, C. TEICHTEIL, T. LEININGER, O. GROPEN, I. GRENTHE AND U. WAHLGREN, *Reduction of uranyl by hydrogen : an abinitio study*, Chem. Phys. 244, 185 (1999).
- [108] L. V. MOSKALEVA, S. KRÜGER, A. SPÖRL AND N. RÖSCH, Role of solvation in the reduction of the uranyl dication by water : a density functional study, Inorg. Chem. 43, 4080 (2004).
- [109] T. PRIVALOV, B. SCHIMMELPFENNIG, U. WAHLGREN AND I. GRENTHE, Structure and thermodynamics of uranium(VI) complexes in gas phase : a comparison of experimental and ab initio data, J. Phys. Chem. A 106, 11277 (2002).

- [110] V. VALLET, U. WAHLGREN, B. SCHIMMELPFENNIG, Z. SZABÓ AND I. GRENTHE, The mechanism of water exchange in [UO₂(H₂O)₅]²⁺ and [UO₂(oxalate)₂(H₂O)]²⁻, as studied by quantum chemical methods, J. Am. Chem. Soc. **123**, 11999 (2001).
- [111] Y. ZHAO, N. E. SCHULTZ AND D. G. TRUHLAR, Design of Density Functionals by Combining the Method of Constraint Satisfaction with Parametrization for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions, J. Chem. Theory Comput. 2, 364 (2006).
- [112] Y. ZHAO AND D. G. TRUHLAR, Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry, Acc. Chem. Res. 41(2), 157 (2008).
- [113] —, The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements, Theor. Chem. Acc. 120, 215 (2008).
- [114] V. VALLET, P. MACAK, U. WAHLGREN AND I. GRENTHE, Actinide chemistry in solution, quantum chemical methods and models, Theor. Chem. Acc. 115, 145 (2006).
- [115] L. GAGLIARDI, I. GRENTHE AND B. O. ROOS, A Theoretical Study of the Structure of Tricarbonatodioxouranate, Inorg. Chem. 40, 2976 (2001).
- [116] D. COHEN, The preparation and spectrum of UraniumV ions in aqueous solutions, J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 3525 (1970).
- [117] F. RUIPÉREZ, C. DANILO, F. RÉAL, J.-P. FLAMENT, V. VALLET AND U. WAHLGREN, An ab Initio Theoretical Study of the Electronic Structure of UO₂⁺ and [UO₂(CO₃)₃]⁵⁻, J. Phys. Chem. A 113(8), 1420 (2009).
- [118] J.-F. DESREUX, NMR spectroscopy : a useful tool in actinide studies?, In : ThUL School 2006 -Actinet (2006).
- [119] K. MICSKEI, L. HELM, E. BRUCHER AND A. MERBACH, Oxygen-17 NMR Study of Water Exchange on gadolinium polyaminopolyacetates [Gd(DTPA)(H₂O)]²⁻ and [Gd(DOTA)(H₂O)]⁻ related to NMR Imaging, Inorg. Chem. **32**, 3844 (1993).
- [120] C. KIENER, G. FOLCHER, P. RIGNY AND J. VIRLET, Étude des complexes aqueux d'uranium (IV) en milieu acide par résonance magnétique nucléaire, Can. J. Chem. 54, 303 (1976).
- [121] I. FARKAS, I. GRENTHE AND I. BÁNYAI, The Rates and Mechanisms of Water Exchange of Actinides Aqua Ions : A Variable Temperature ¹⁷O NMR Study of U(H₂O)⁴⁺₁₀, UF(H₂O)³⁺₉, and Th(H₂O)⁴⁺₁₀, J. Phys. Chem. A. **104**, 1201 (2000).
- [122] V. A. GLEBOV, T. M. NIKITINA AND M. F. TIKHONOV, NMR determination of the structural and kinetic parameters of the NpO₂²⁺ complex, Koordinatsionnaya Khimiya 2(9) (1976).
- [123] N. BARDIN, P. RUBINI AND C. MADIC, Hydration of actinyl(VI), MO₂²⁺ (M= U, Np, Pu). An NMR study, Radiochim. Acta 83, 189 (1998).

Remerciements

Mes remerciements vont en premier lieu à mes maîtres de thèse :

- à *Jean-Pierre Flament* pour avoir partagé son abondante connaissance de la chimie (physique aussi !), pour son secours dans l'élucidation des mystères de la ReuMeuNeu, pour sa disponibilité et sa patience.

- à *Valérie Vallet* pour m'avoir proposé le sujet de thèse, pour sa pédagogie, son encadrement, ses encouragements et son aide considérable en particulier dans la phase finale de la thèse. Et... Merci de m'avoir proposé la cotutelle franco-suédoise !!!

- à Ulf Wahlgren pour ses remarques toujours pertinentes, pour ses idées (en particulier sur le ${}^{1}S$ de "mon" U⁴⁺!), pour m'avoir régulièrement invitée à ne pas me disperser et pour ses réponses à mes "not so small" questions!

Je leur suis extrêmement reconnaissante de la rapidité avec laquelle ils ont corrigé le manuscrit (merci beaucoup beaucoup !!! et pardon pour le stress et les heures supp -heures, jours...- que cela a occasionné). Je les remercie sincèrement pour toutes les discussions palpitantes et enrichissantes au cours desquelles j'ai appris énormément, pour leurs réponses à mes nombreuses questions. Leur ouverture d'esprit m'a beaucoup aidée, une ouverture d'esprit que j'ai peu rencontrée par ailleurs (et je ne parle pas ici que de sciences et de cuisine -mais merci aussi d'avoir toléré les bières sucrées et frites au sucre!!).

I want to thank all the people who helped me in some way when I was in the "in the wilderness of NMR" : Merci à Élodie et Filipe pour leurs sources d'info sur la RMN, à Régis Decressain (à Lille) et Zoltán Szabó (à Stockholm) pour m'avoir expliqué comment ça marche! Les chapitres portant sur la NMRD ont bénéficié de la relecture et des commentaires de Jean-François Desreux, je lui en suis vivement reconnaissante. Je tiens à témoigner de toute ma gratitude à István Bányai, que je n'ai pas rencontré mais qui a répondu par mail à mes nombreuses questions ainsi qu'à Jozef Kowalewski, avec qui j'ai aussi échangé de nombreux mails et qui lors de notre entrevue m'a éclairé sur des points essentiels, je lui dois l'erratum qui figure dans le présent manuscrit. Merci à Ingmar Grenthe pour avoir longuement essayé de me rassurer et pour avoir su calmer ma nervosité...

Thanks a lot to *Fernando* for helping me to understand some mysteries of actinide spectroscopy!

Je remercie Bernd Schimmelpfennig pour m'avoir donné des références bien utiles, pour avoir répondu à mes questions sur le couplage spin-orbite et accepté de lire le chapitre théorique sur la NMRD. Merci à Florent Réal pour les calculs effectués avec DIRAC sur U⁴⁺ et pour son aide lors des "pétages de câble" informatique, à Denis Duflot pour son aide dans la recherche d'articles introuvables mais précieux.

Je remercie également *Stéphane Briquez* pour la possibilité qu'il m'a offerte d'effectuer des vacations à l'IUT et de m'ouvrir ainsi à de nouveaux horizons. Merci à toutes les personnes du labo de Lille qui ont su être présentes au bon moment, en particulier à *Ludovic, Pierre-Emmanuel, Constant, François, Aurélie, Paul, Isabelle* et *Andre.* En vrac, merci pour les crêpes, musiques, fève porte-bonheur, glaces, aide sur lyx-latex et surtout pour les simples encouragements et messages de soutien. Qui veut prendre la responsabilité de mon petit poney quand j'aurai fini ma thèse?

I want to thank the Swedish crew, particularly *Katarina*, *Thor*, *Mike*, *Mathias*, *Holger*, *Johannes* and *Pernilla*, for the lovely time we had together. Tack så mycket for the 'Swedish wilderness' that makes me still dream about Sweden...But how come that we actually never watched this Stromboli movie??? A special thanks to Pernilla for coaching me everytime I needed it, for giving me the right advice! Jättekram!!!

Et encore Merci, Obrigado. . .

Aux Atabak-iennes, ma soupape anti-stress pendant ces années de thèse, en particulier à *Christelle* et *Cristelle*, qui ont essayé tant bien que mal de me rassurer !

À *Karine*, ma voisine, qui est bien plus qu'un mythe pour moi!!! pour sa confiance, pour toutes les soirées passées ensemble à s'échapper, pour organiser nos vacances post-galère...

À ma mère, pour son secours à toute épreuve.

À mon père, pour son empathie salvatrice.

Je remercie mes parents pour leur écoute, pour avoir supporté mes hauts et mes bas, mes "j'en peux plus", pour toutes leurs attentions, pour leur soutien.

À *Lionel*, mon beau-grand frère, magicien informaticien, pour son aide incommensurable à "debugger" mes précieux fichiers !

À Sylvie, ma 'tiote grande soeur toujours présente, attentive dans les moments difficiles, qui trouve toujours les bons mots pour résoudre tous les maux. Mille mercis pour tous tes bons conseils!!! Sister by chance, friends by choice...