

# Chimie quantique et relativité

## Exploration des propriétés physiques et chimiques des complexes d'atomes lourds

Valérie Vallet

**Summary**      **Quantum chemistry and relativity: exploring the physical and chemical properties of the complexes of heavy elements**

Molecular and nanomolecular systems containing rare earth and actinides elements have extraordinary chemical and physical properties. Computer simulations using quantum chemistry methods can play an important role in many investigative procedures and provide help in understanding the microscopic nature of the interactions governing these macroscopic properties. The recent theoretical efforts have been devoted to the development of accurate and efficient methods that take into account all important interactions influencing the electronic structures, such as electron correlation and relativity. In particular, we illustrate the importance of relativity on chemical and spectroscopic properties. We will then focus on the modeling aspects of solution chemistry.

**Mots-clés**      **Chimie quantique, relativité, modélisation, actinides, solvation.**  
**Key-words**      **Quantum chemistry, relativity, modeling, actinides, solvation.**

L'étude des éléments lanthanides (encore appelés terres rares) et actinides connaît actuellement un essor considérable en raison de la richesse des applications dans lesquelles ils interviennent ainsi que par l'originalité des propriétés physiques et chimiques qui résultent du remplissage progressif des sous-couches électroniques  $4f$  (lanthanides) et  $5f$  (actinides) dans les métaux, dans leurs composés et leurs entités en solution [1]. Les électrons  $4f$  sont très localisés, les électrons  $5f$  le sont moins, ce qui se traduit par une sensibilité accrue à l'environnement pour ces derniers. De là découlent des propriétés chimiques, spectroscopiques et magnétiques spécifiques et diversifiées dont certaines restent encore un défi à l'explication scientifique aussi bien du point de vue qualitatif que quantitatif.

Les lanthanides et actinides sont ainsi au centre d'importants programmes de recherche à caractère industriel et écologique centrés autour du problème du retraitement des déchets nucléaires, selon deux axes majeurs de recherche. Le premier est orienté vers l'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans des formations géologiques profondes telles que les laboratoires souterrains. Le second axe vise à l'amélioration des processus d'extraction et de séparation des éléments radioactifs à longue durée de vie pour un stockage différencié suivant leur activité radioactive. Citons aussi les propriétés spectroscopiques (luminescence) et magnétiques exceptionnelles des composés de terres rares provenant du caractère localisé des orbitales  $4f$  et qui ouvrent des perspectives extraordinaires pour la recherche de cristaux liquides luminescents et de nouveaux matériaux magnétiques [2-3]. Mieux appréhender les propriétés physiques et chimiques des éléments lourds peut

avoir des retombées importantes pour une meilleure maîtrise des divers développements cités.

La chimie quantique peut contribuer à cette quête de la connaissance fondamentale en offrant une description du comportement des particules à l'échelle moléculaire et submoléculaire [4]. Elle permet notamment de rendre compte de la nature des interactions à l'échelle microscopique et ainsi de faire ce lien capital avec les phénomènes macroscopiques observés. La théorie de la mécanique quantique et la théorie de la relativité sont deux des développements scientifiques majeurs réalisés au XX<sup>e</sup> siècle.

L'essentiel du formalisme de la mécanique quantique non relativiste fut mis en place entre les années 1925 et 1927 et complété quelques années plus tard par l'adjonction de la théorie de la relativité restreinte. Toutefois, l'ironie de l'histoire est qu'en 1929, Dirac lui-même après avoir publié l'équation de Dirac relativiste, pensait que les effets relativistes seraient sans importance pour l'étude de la structure électronique des atomes et molécules et des réactions chimiques ordinaires. Ce n'est donc que très tardivement, dans les années 1970, que les conséquences chimiques et physiques des effets de la relativité ont été mises en évidence [5]. On sait aujourd'hui que la relativité est importante, et ce dès les premières lignes de la classification périodique. Selon la précision requise, les effets relativistes peuvent être considérés comme significatifs autour du cuivre Cu ( $Z = 29$ ) ou de l'argent Ag ( $Z = 47$ ), et voient leur amplitude augmenter avec le numéro atomique. Ainsi, pour les éléments de la sixième ligne et la série des lanthanides et des actinides, tout traitement quantique non relativiste n'a plus aucune valeur tant la relativité introduit d'importantes

modifications de la structure électronique de valence. Ces modifications ont une influence directe sur les propriétés physiques et chimiques des composés de ces éléments chimiques. Sans détailler les aspects techniques de la théorie quantique relativiste, nous illustrerons l'importance des effets de la relativité sur un exemple parlant, celui de l'atome d'or Au ( $Z = 79$ ), et évoquerons comment les développements méthodologiques récents ont ouvert la voie aux études théoriques des complexes d'atomes lourds.

Tout calcul quantique, aussi précis soit-il, trouve sa valeur dans la confrontation aux valeurs expérimentales connues ainsi que dans sa capacité à prédire de nouveaux phénomènes. Comme tout chimiste ou physicien, le théoricien quantique fait usage de modèles afin de représenter au mieux la « réalité ». Le choix du modèle approprié constitue un acte d'une importance particulière car pour être judicieux, il doit s'appuyer sur une bonne connaissance des hypothèses simplificatrices sur lesquelles il repose ainsi que sur un raisonnement chimique ou physique fondé. Ces dernières années, l'extraordinaire développement des moyens de calculs, parallèle aux avancées méthodologiques, a permis l'utilisation courante des méthodes de la mécanique quantique pour résoudre des problèmes liés à la réactivité chimique et à la spectroscopie d'édifices moléculaires. Mais, un aspect majeur de la chimie des actinides est leur chimie en solution. La présence d'interactions entre le soluté et le solvant modifie considérablement le comportement et la réactivité chimiques de ces complexes. Omettre les effets de la solvation peut conduire à des résultats peu concluants, suspects, voire erronés. En incluant ces effets dans les modèles théoriques, il est possible de comprendre en détail la structure et la cinétique des complexes d'actinides en solution et de contribuer à l'interprétation de données expérimentales de type EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) et RMN.

### Les deux effets principaux de la relativité

Un raisonnement simple impliquant l'inégalité d'Heisenberg permet de comprendre que les électrons dans les atomes sont d'autant plus relativistes qu'ils appartiennent à des couches plus profondes. Plus ils sont confinés près du noyau ( $\Delta r$  petit), plus leur énergie cinétique possède un spectre élevé ( $\Delta p$  grand). Un premier effet relativiste est la contraction radiale et la stabilisation énergétique des orbitales. On peut comprendre simplement que c'est un effet dynamique et non cinématique. Bien que non correct fondamentalement, nous utilisons le concept de la « masse effective »  $m$  d'une particule relativiste ayant une vitesse moyenne  $v$  définie par la relation de Lorentz

$$m = m_0 / \sqrt{1 - (v/c)^2}$$

où  $m_0$  est la masse au repos ( $v = 0$ ) et  $c$  la vitesse de la lumière. Ainsi, le rayon de Bohr  $r = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2$  décroît pour les électrons de cœur qui ont une grande vitesse moyenne  $v$ . Par exemple, l'orbitale atomique 1s de l'or obtenue par un calcul relativiste utilisant l'hamiltonien de Dirac se contracte d'environ 20 % par rapport à son analogue non relativiste, un effet qui s'accompagne d'une stabilisation énergétique. Cette contraction relativiste, appelée effet relativiste direct, est particulièrement visible pour les orbitales de type s et p, qui ont une amplitude significative au voisinage du noyau (figure 1). Les orbitales de moment orbitalaire plus élevé, d et f, sont plus diffuses et ne pénètrent pas autant le cœur

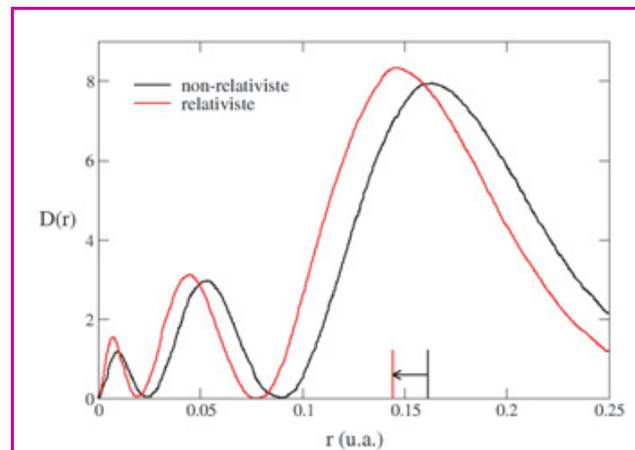


Figure 1 - Contraction de la densité radiale  $D(r)$  de l'orbitale 3s d'atome hydrogénéoïde ( $Z = 80$ ) sous l'effet de la relativité.

de l'atome en raison de leur grande énergie centrifuge. Elles ne subissent donc presque pas cet effet direct. En revanche, la contraction relativiste des orbitales s et p de semi-cœur (i.e. les orbitales s et p de même nombre quantique principal et de même extension spatiale que les orbitales d et f en question) entraîne un écrantage accru de la charge nucléaire vue par les orbitales d et f et donc une dilatation et déstabilisation énergétique de ces dernières. Dans les éléments lourds, tels que les actinides, la dilatation des orbitales 5f suffit à modifier leurs propriétés chimiques de manière remarquable.

Il est aussi un autre effet relativiste qui modifie sensiblement la densité électronique atomique : le couplage spin-orbite. L'encadré 1 détaille son origine physique. Chaque électron est porteur d'un moment magnétique associé à son spin, qui se couple avec le champ magnétique généré par son mouvement orbitalaire et celui des autres électrons. Les états propres de l'atome sont alors caractérisés par le moment angulaire total  $J$ , résultant de la combinaison des moments angulaires  $l$  des électrons ( $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) avec leurs spins  $s$  ( $s = \pm 1/2$ ) suivant plusieurs schémas possibles de couplage. Hormis pour les orbitales s qui n'ont pas de moment orbitalaire ( $l = 0$ ), l'interaction spin-orbite induit un éclatement d'une couche d'un  $l$  donné en deux sous-couches de moment angulaire total  $j = l + 1/2$  et  $j = l - 1/2$ . Les facteurs qui influencent l'amplitude de l'éclatement spin-orbite sont complexes, mais on retiendra que le couplage spin-orbite est d'autant plus important que les atomes sont lourds.

### L'or : un élément « relativiste »

Même si la relativité peut jouer un rôle important pour prédire les spectres atomiques et moléculaires de tous les éléments de la classification périodique, ces effets bouleversent totalement les propriétés des éléments à partir de la cinquième ligne. Nous avons choisi d'illustrer les phénomènes physiques présentés précédemment sur la série des trois atomes de la colonne XI cuivre Cu ( $Z = 29$ ), argent Ag ( $Z = 47$ ) et or Au ( $Z = 79$ ). Les effets directs de la relativité entraînent une stabilisation de l'orbitale ns et une déstabilisation de l'orbitale (n-1)d. Comme le montre la figure 2, ces deux effets s'accroissent du cuivre à l'or. De plus, le couplage spin-orbite provoque un éclatement de l'orbitale (n-1)d en deux composantes (n-1)d<sub>3/2</sub> et (n-1)d<sub>5/2</sub>. Cet éclatement augmente aussi

## Encadré 1

## La physique de l'interaction spin-orbite

Partons du cas simple de l'atome hydrogénoïde à un électron. L'électron possède non seulement un moment angulaire orbitalaire  $l$ , mais aussi un moment angulaire intrinsèque de spin  $s$ , auquel lui est associé un moment dipolaire magnétique intrinsèque  $\vec{\mu}_s = -g_s \mu_B \vec{S} / \hbar$ , (1)

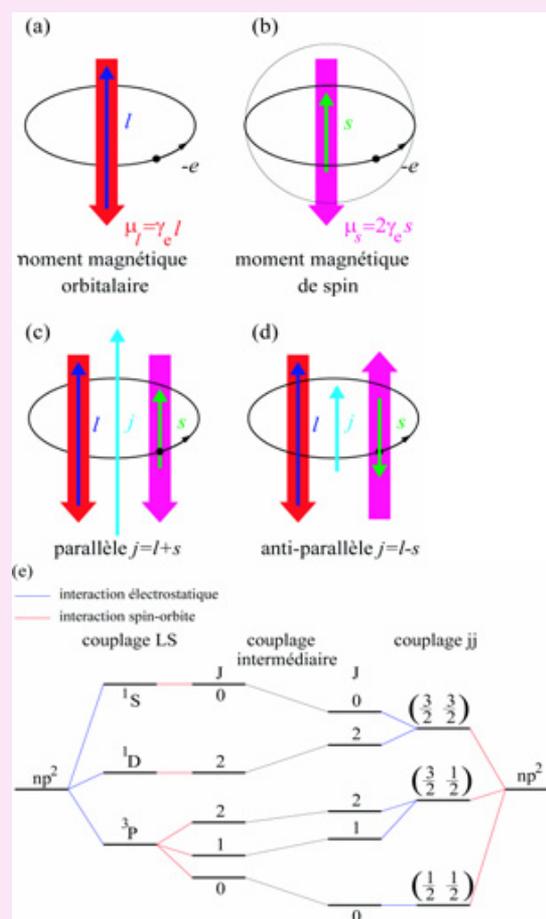
où  $\mu_B = e\hbar/2m_e$  est le magnéton de Bohr, et  $g_s$  le rapport gyromagnétique de spin qui vaut 2 selon la théorie de Dirac. Ce moment magnétique doit être comparé au moment dipolaire magnétique associé au mouvement orbitalaire de l'électron sur son orbite,  $\vec{\mu}_l = -g_l \mu_B \vec{l} / \hbar$ , (2)

où  $g_l = 1$  est le rapport gyromagnétique orbitalaire. Les équations (1) et (2) nous indiquent que l'électron génère un moment dipolaire magnétique par unité de moment angulaire de spin qui est deux fois plus important que par unité de moment angulaire orbitalaire. Le facteur multiplicatif qui les unit est le rapport gyromagnétique de l'électron  $\gamma_e = -e/2m_e$ . Remarquons aussi que chacun de ces deux moments dipolaires magnétiques sont antiparallèles aux moments angulaires parents, comme cela est indiqué sur les figures (a) et (b). Ces deux moments magnétiques interagissent donnant naissance au couplage spin-orbite. L'énergie de l'interaction spin-orbite dépend de leur orientation relative, et donc de l'orientation relative des moments angulaires de spin et orbitalaire. Le spin de l'électron peut prendre deux orientations possibles par rapport à un axe de quantification donné. Lorsque les moments angulaires sont parallèles, comme le montre la figure (c), le couplage est défavorable et correspond à un moment angulaire total  $j = l + s$ ; lorsque les moments angulaires sont anti-parallèles, comme le montre la figure (d), le couplage est favorable et correspond au moment angulaire total le plus faible  $j = l - s$ . Ceci explique la levée de dégénérescence des configurations électroniques en plusieurs niveaux de structure fine. Un raisonnement simple partant de l'image d'un observateur se déplaçant avec l'électron en orbite autour du noyau permet de comprendre comment l'amplitude de l'interaction spin-orbite varie avec la charge nucléaire  $Z$ . L'observateur se trouve au centre d'un anneau de courant créé par le noyau en orbite. L'intensité de ce courant et du champ magnétique qui en résulte augmente avec la charge nucléaire. Ainsi plus l'atome est lourd, plus l'interaction entre le moment angulaire de spin et le champ magnétique orbitalaire est grande. L'énergie d'interaction spin-orbite est proportionnelle à  $Z^4$ . Alors que le déplacement des niveaux d'énergie atomique n'excède par  $0,4 \text{ cm}^{-1}$  pour l'atome d'hydrogène, il peut s'élever à plusieurs milliers de  $\text{cm}^{-1}$  dans les éléments lourds.

Dans le cas d'un système atomique à plusieurs électrons, deux interactions sont en compétition : l'interaction électrostatique et l'interaction spin-orbite, donnant lieu à plusieurs schémas de couplage présentés sur la figure (e). Dans les atomes légers, l'interaction spin-orbite est faible en amplitude et l'interaction électrostatique est dominante. C'est le schéma de couplage LS. L'interaction électrostatique entraîne un éclatement énergétique des configurations électroniques en plusieurs sous-niveaux caractérisés par le moment angulaire orbitalaire total des électrons,  $L$ , et le spin total,  $S$ . A chaque configuration  $LS$  appartiennent  $(2L + 1)(2S + 1)$  états, qui diffèrent par la valeur des

projections  $M_L$  ( $M_L = -L, -L-1, \dots, L$ ) et  $M_S$  ( $M_S = -S, -S+1, \dots, S-1, S$ ) sur l'axe de quantification des opérateurs  $L$  et  $S$ . L'interaction spin-orbite intervient alors comme une perturbation et éclate les configurations  $LS$  en plusieurs composantes correspondant aux différentes valeurs du moment angulaire total  $J$ . Mais elle ne lève par complètement la dégénérescence : chaque composante  $J$  est dégénérée  $2J + 1$  fois.

Dans les atomes lourds, l'interaction spin-orbite est souvent plus grande que l'interaction électrostatique. C'est le cas du couplage magnétique ou couplage  $jj$ . Dans ce cas, les notions de moment angulaire orbitalaire et moment de spin n'ont plus de sens. L'énergie du système dépend essentiellement de la manière dont le moment angulaire orbitalaire  $l_i$  et le moment angulaire de spin  $s_i$  de chaque électron se couplent pour former le moment angulaire total  $j_i$  :  $j_1 = l_1 + s_1$ ,  $j_2 = l_2 + s_2, \dots$ . L'interaction électrostatique introduit une levée de dégénérescence provenant du couplage entre les différents vecteurs  $j_i$  pour former le moment angulaire total  $J$ . En réalité, nous nous trouvons rarement dans l'un de ces deux cas extrêmes de couplage mais dans une situation de couplage intermédiaire.



avec la charge nucléaire  $Z$ . La conséquence la plus marquante de ces changements drastiques des niveaux atomiques est la couleur de l'or. En effet, si l'on néglige les effets relativistes (équation de Schrödinger), les structures de bande des métaux argent et or sont très similaires. Or, la relativité diminue l'absorption inter-bande  $5d - (6d + 6p)$  de l'or autour de 2,4 eV. Cet effet explique ainsi la couleur jaune de l'or [6]. Les joailliers de la place Vendôme ne doivent-ils donc pas une part de leur succès à la relativité ?

## Relativité et chimie quantique

Résoudre l'équation de Schrödinger non relativiste pour une molécule simple est souvent un exercice délicat. Qu'en est-il alors lorsque l'on introduit la relativité ? Dans ce cas, il faut tenir compte d'autres degrés de liberté tels que le spin de l'électron qui joue un rôle dynamique dans les théories relativistes, ainsi que de l'existence des anti-particules des

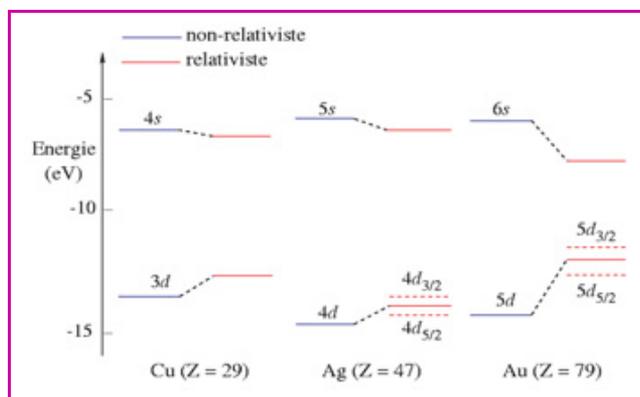


Figure 2 - Effets relativistes sur le spectre des atomes du groupe XI : cuivre, argent et or.

électrons, les positrons. Le formalisme approprié est celui de l'équation de Dirac qui a pour solution un vecteur d'onde à quatre composantes et que l'on peut décomposer selon quatre équations différentielles couplées. Ces équations décrivent le mouvement de particules de spin demi-entier telles que les électrons, en incluant les effets relativistes cinétiques ainsi que le couplage spin-orbite. Cependant, la complexité de ces équations en limite l'applicabilité à des calculs atomiques ou à des systèmes moléculaires de taille restreinte. La précision de ces calculs sert de référence à la communauté théoricienne qui recherche des méthodes efficaces et précises en vue d'applications à la spectroscopie et à la réactivité chimique.

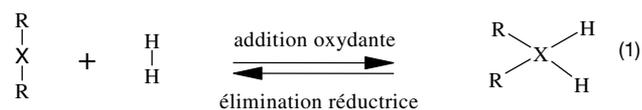
La chimie nous montre que seuls les électrons de valence d'un atome déterminent, au moins qualitativement, son comportement chimique. Les théoriciens quanticiens ont mis en application cette idée afin de réduire les efforts de calculs en restreignant le traitement quantique aux seuls électrons de valence et en incluant implicitement les électrons de cœur chimiquement inertes *via* un potentiel effectif de cœur ou pseudo-potentiel. Les paramètres de ce potentiel effectif sont ajustés de manière à reproduire les résultats des calculs atomiques relativistes sophistiqués [7]. Des potentiels effectifs relativistes ont été extraits de façon systématique pour la totalité des éléments de la classification périodique ; ils sont considérés comme une approche fiable et efficace pour tenir compte à la fois des effets relativistes sur les électrons de cœur ainsi que de leurs répercussions sur les électrons de valence. Les efforts actuels visent à affiner les calculs de référence et la procédure d'ajustement du potentiel effectif afin que celui-ci tienne compte au mieux des interactions entre les électrons de cœur, mais aussi entre les électrons de cœur et les électrons de valence. La séparation entre les régions de cœur et de valence est délicate, notamment pour les éléments de transition.

Bien que nous nous soyons affranchis du traitement des électrons de cœur, nous devons toujours nous atteler à la résolution d'un problème d'une extrême complexité qui est le traitement quantique d'un système de  $N$  particules en interaction, les électrons de valence. C'est le problème à  $N$ -corps. Or, au-delà de l'atome d'hydrogène ou de l'atome hydrogénoïde, l'équation de Schrödinger  $H\Psi = E\Psi$  n'admet pas de solution exacte (H est l'hamiltonien du système,  $\Psi$  la fonction d'onde du système et  $E$  son énergie totale). La solution la plus simple, dite Hartree-Fock, considère que chaque électron se déplace dans le champ moyen des

autres électrons. En réalité, le mouvement des électrons est intimement corrélé. En raison de la répulsion coulombienne, la position instantanée d'un électron se situe au centre d'une région, dite le trou de Coulomb, que les autres électrons cherchent à éviter. Cet évitement va au-delà de l'approche de champ-moyen et est local ; lorsque l'électron change de position, son trou de Coulomb l'accompagne. Dans l'approche de champ-moyen, les autres électrons ne ressentent pas la position instantanée de leurs voisins. L'importance des effets de la corrélation électronique croît lorsque la densité électronique augmente, nécessitant un traitement quantique poussé au-delà du formalisme Hartree-Fock, soit en raffinant la description de la fonction d'onde  $\Psi$  avec les méthodes de corrélation variationnelles ou perturbatives, soit en utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, ces deux voies visant à approcher au mieux la solution exacte du problème à  $N$ -corps. Les développements méthodologiques, soutenus par les progrès informatiques, nous permettent aujourd'hui d'aborder de nombreux problèmes chimiques et physiques avec une précision permettant une comparaison raisonnable, voire très précise avec l'expérience [8].

Toutefois, dans les systèmes présentant des électrons célibataires, les effets du couplage spin-orbite viennent s'ajouter. Pour les atomes légers, l'interaction spin-orbite est faible et peut être aisément traitée comme une perturbation par rapport aux autres effets électroniques. En revanche, lorsque la charge nucléaire croît, l'éclatement spin-orbite introduit des mélanges très importants entre les différents états électroniques, tant et si bien que les effets de la corrélation électronique et du couplage spin-orbite sont intimement couplés et doivent être traités sur un pied d'égalité. Les méthodes existantes jusqu'alors tendaient toujours à privilégier une des deux interactions, soit dans un schéma de couplage  $LS$  pur avec l'équation de Schrödinger, soit dans un schéma de couplage  $jj$  pur avec l'équation de Dirac (*encadré 1*). Nous avons récemment développé une nouvelle approche dite EPCISO (effective and polarized configuration interaction spin-orbit method) [9]. Cette approche traite efficacement et au même niveau ces deux effets dans un schéma de couplage intermédiaire. Elle nous permet de calculer avec précision et efficacité des spectres d'atomes lourds (argent, thallium...), ainsi que par exemple le spectre de l'ion plutonyle  $\text{PuO}_2^{2+}$ . En particulier, dans le cas des actinides, le spectre électronique peut être si dense et extrêmement intriqué par le couplage spin-orbite qu'il devient problématique de caractériser ces états par un schéma de couplage  $LS$  pur.

Si l'importance de l'interaction spin-orbite est indiscutable pour la spectroscopie atomique et moléculaire, elle est moins apparente dans le domaine de la réactivité chimique. Et pourtant il est des réactions chimiques dans lesquelles l'amplitude du couplage spin-orbite change entre les réactifs et les produits et influencent la thermodynamique ainsi que la cinétique de la réaction chimique. Prenons un exemple tiré de la catalyse homogène : les réactions d'addition oxydante ou d'élimination réductrice de  $\text{H}_2$  sur le complexe  $\text{X}(\text{R})_2$  où  $\text{X}$  est un atome de palladium  $\text{Pd}$  ( $Z = 46$ ) ou de platine  $\text{Pt}$  ( $Z = 78$ ) :



Au cours de cette réaction, le métal central  $\text{X}$  passe d'une configuration divalente  $d^9s^1$  à un état tétravalent  $d^8s^2$ . Dans

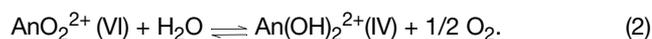
l'atome de platine, la configuration  $d^8s^2$  est énergétiquement favorable en raison du fort éclatement spin-orbite de la couche  $5d$  par rapport à la couche  $4d$ . Ceci explique en grande partie pourquoi la réaction d'oxydation additive est endothermique pour le palladium et est exothermique dans le cas de l'atome de platine.

L'interaction spin-orbite joue un rôle fondamental dans la dynamique réactionnelle en phase gazeuse en introduisant des couplages entre états de différentes multiplicités au cours de la réaction, bouleversant ainsi les rapports de branchements entre les différentes voies réactionnelles [10]. Un exemple est la réaction  $H_2 + F \rightarrow HF + H$  qui ne peut pas être proprement décrite, même qualitativement, sans tenir compte des effets du couplage spin-orbite. Cette remarque s'applique aussi à la réactivité en phase liquide. La réduction des ions actinyle (VI)  $AnO_2^{2+}$  en solution aqueuse est un exemple parlant que nous avons choisi de détailler.

### La réduction des ions actinyle (VI) : un exemple de l'importance du couplage spin-orbite sur la réactivité en phase liquide

En solution, les actinides apparaissent sous de multiples degrés d'oxydation [1] et présentent une chimie très riche. Dans les milieux oxydés, l'uranium est stable au degré d'oxydation (VI), sous la forme d'une entité linéaire et très stable, l'ion uranyle  $UO_2^{2+}$  (VI), qui se comporte comme une entité en soi dans de nombreuses réactions chimiques. Les actinides plus lourds que l'uranium existent majoritairement sous des formes réduites. Les réactions d'oxydation et de réduction sont importantes pour la mobilité des ions actinides dans les zones de stockage en formations géologiques profondes, et notamment pour la stabilité de ces complexes au contact des infiltrations aqueuses. Or, alors que les actinides (VI) sont très solubles, ils sont insolubles au degré d'oxydation (IV), forme sous laquelle ils peuvent être immobilisés. Les premières techniques de séparation appliquées notamment dans le projet Manhattan pendant la Seconde Guerre mondiale, utilisaient précisément ce changement de solubilité pour séparer les actinides.

Du point de vue expérimental, la manipulation des complexes transuraniens est compliquée par les mesures sécuritaires en raison de la forte radioactivité de ces éléments, justifiant le besoin d'études théoriques. Afin d'analyser les propriétés oxydoréductrices des complexes d'actinide en solution, nous avons pris comme modèle la réduction des ions actinyle  $AnO_2^{2+}$  (VI) par l'eau [11] :



Au cours de cette réduction, le nombre d'électrons  $5f$  célibataires localisés sur le métal central augmente. Or, l'interaction spin-orbite a pour effet d'abaisser l'énergie de l'état fondamental de ces complexes à couches ouvertes, et affecte *a priori* différemment les réactifs et les produits. Le cas de l'ion uranyle est un exemple flagrant de l'importance du couplage spin-orbite, qui change le caractère thermodynamique de la réaction d'un processus fortement endothermique ( $\Delta H_r = 68$  kJ/mol) à une réaction presque thermodynamiquement neutre ( $\Delta H_r = 10$  kJ/mol). Ce point est illustré par la *figure 3a*. Les résultats théoriques reportés sur la *figure 3b* corroborent qualitativement les faits expérimentaux connus, tels que la stabilité de l'ion neptunium au degré d'oxydation (V) et la stabilité croissante des actinides transuraniens sous leur

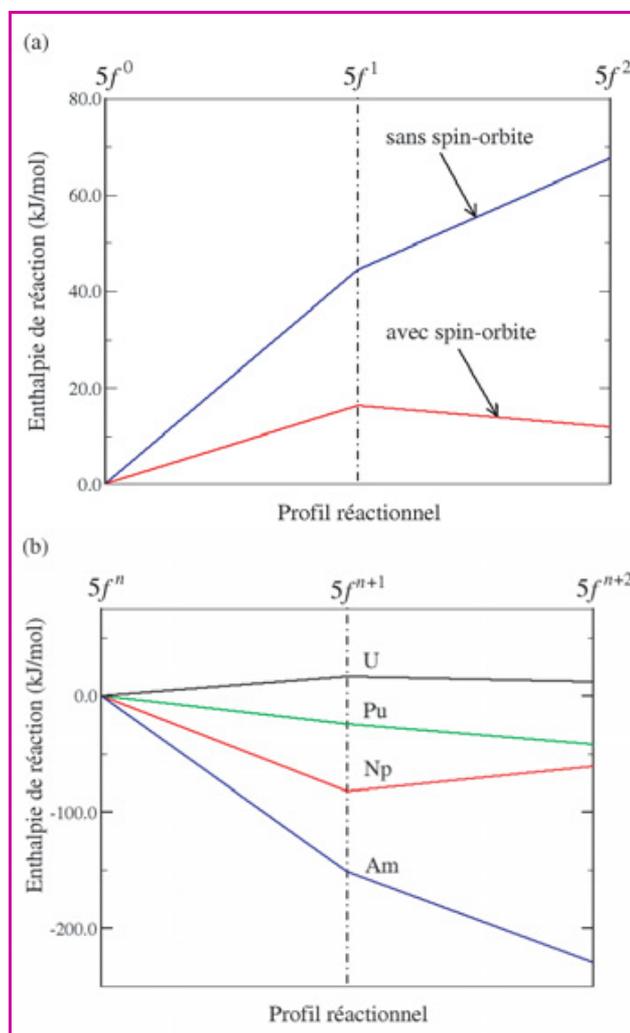
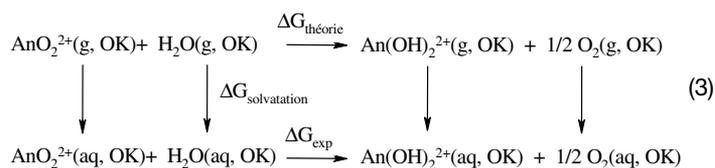


Figure 3 - Enthalpies de réaction en kJ/mol pour la réduction des ions actinyle par l'eau du degré d'oxydation (VI) (configuration électronique  $5f^n$ ) au degré d'oxydation (IV) (configuration électronique  $5f^{n+2}$  : a) influence du couplage spin-orbite sur l'enthalpie de réduction de l'ion uranyle (VI) ; b) enthalpies de réaction pour les ions actinyle (VI) transuraniens calculées en tenant compte du couplage spin-orbite.

forme réduite au degré d'oxydation (IV) ou (III). Les enthalpies de réaction calculées font référence à un modèle en phase gazeuse à une température de 0 K et ne sont pas directement comparables aux données expérimentales en phase liquide à 298 K. Nous avons utilisé un cycle thermodynamique (3) et estimé les énergies d'hydratation des différents composés à partir de constantes d'équilibre connues. Les potentiels standard des couples  $AnO_2^{2+}/An^{4+}$  ainsi dérivés sont en bon accord avec l'expérience.

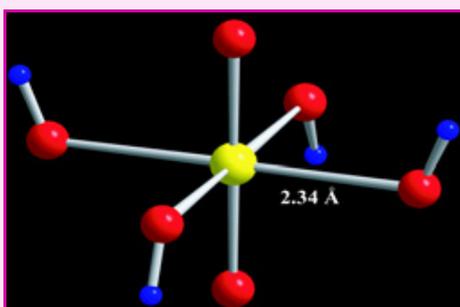


Ceci est un exemple des capacités de la chimie quantique à modéliser des systèmes moléculaires et à identifier les interactions importantes qui déterminent l'essentiel des

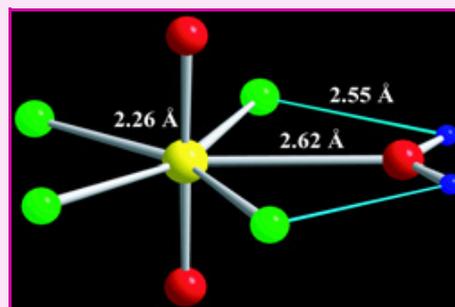
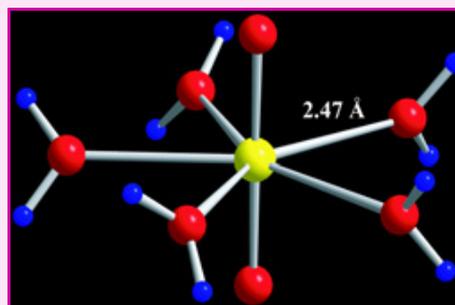
## Encadré 2

## Modes de liaisons entre l'ion uranyle et les ligands

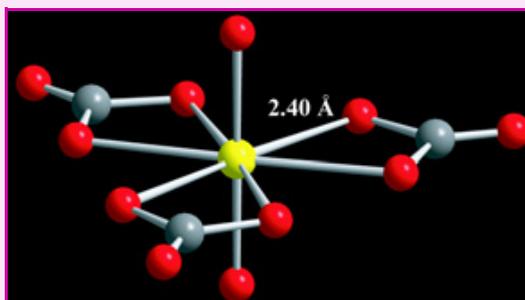
Le nombre de coordination de l'ion uranyle est défini par le nombre de liaisons qu'il peut établir avec des atomes des groupements qui l'entourent selon une certaine symétrie qui définit la première sphère de coordination. Il dépend essentiellement de la taille des ligands et de la nature des liaisons entre le métal et les ligands. L'ion uranyle (VI) préfère en général une coordinence de cinq : ion aqua, ion penta-fluoro ou tétra-fluoro. Cependant, il existe aussi sous des formes tétra-coordinée (ion tétra-hydroxyle) ou hexa-coordinée (ion tri-carbonato). Ces changements de coordinence sont à la fois le reflet des effets stériques au sein de la première sphère de coordination ainsi que des interactions entre le soluté et le solvant.



Coordinence de quatre dans l'ion tétra-hydroxyle  $[\text{UO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ .



Coordinence de cinq dans les ions aqua  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  et tétra-fluoro  $[\text{UO}_2\text{F}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ .



Coordinence de six dans l'ion tri-carbonato  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ .

propriétés physico-chimiques. Grâce aux développements méthodologiques récents, nous avons les outils pour traiter efficacement et avec précision les effets de la relativité scalaire, du couplage spin-orbite ainsi que de la corrélation électronique, et pouvons ainsi aborder la réactivité, la spectroscopie et la photochimie de ces systèmes. Cependant, ces méthodes ne sont pas spécifiques qu'aux atomes lourds et contribuent également à la modélisation de réactions de chimie organique et inorganique.

### Chimie des actinides en solution et modélisation

Les complexes d'actinides sont constitués d'un centre métallique actinide auquel sont coordonnés plusieurs ligands. Un aspect important des études de la chimie en solution est relatif à la connaissance de leur composition chimique et de leur structure afin de mieux appréhender leur réactivité et leur participation dans de nombreux processus

catalytiques. Quelques exemples illustratifs en sont donnés ici, fruits d'une collaboration étroite entre théoriciens et l'équipe expérimentale de chimie des actinides du Royal Institute of Technology à Stockholm. Les composés de l'uranium au degré d'oxydation (VI) et notamment l'ion uranyle, sont les plus étudiés expérimentalement en raison de leur abondance et de leur faible radioactivité qui les rend facilement manipulables. Ils séduisent aussi les théoriciens car ils ne présentent pas de couches 5f ouvertes, permettant ainsi de négliger les effets du couplage spin-orbite. Dans ces composés, l'ion uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$  est entouré d'un nombre important de ligands dans le plan équatorial (les nombres de coordination de quatre ou cinq sont fréquents pour des ligands monodentates et jusqu'à six pour des ligands bidentates). L'encadré 2 présente les différents modes de liaison de l'ion uranyle (VI). L'espace autour du métal est entièrement comblé, c'est-à-dire que la sphère de coordination du complexe est stériquement saturée. Ceci est en général expliqué par la nature de la liaison métal-ligand, qui même si

elle n'est pas entièrement définie, est considérée comme ayant un caractère ionique très prononcé. La structure de la première sphère de coordination est essentiellement déterminée par des forces électrostatiques. Cependant, les facteurs stériques ne doivent pas être seuls pris en compte pour expliquer ou prévoir la structure et la stabilité des complexes des actinides. En effet, les propriétés de composés  $\text{UO}_2\text{X}_4^{2-}$  portant des ligands X de même taille, de même électronégativité tels que les ions fluorure  $\text{F}^-$  et hydroxyle  $\text{OH}^-$  présentent des structures différentes en phase cristalline et solvatée d'après les données cristallographiques au rayon X et les mesures de type EXAFS et RMN. Le nombre de coordination est de quatre dans le cas des ions hydroxyle,  $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ , et de cinq dans le cas des ions fluorure,  $\text{UO}_2\text{F}_4(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ , car une molécule d'eau se trouve dans la première sphère de coordination. Cette observation surprenante ne trouve pas d'explications dans la seule analyse des données expérimentales. C'est un exemple qui illustre la nécessité de la modélisation quantique afin d'identifier les facteurs discriminatoires entre ces deux complexes [12]. L'approche théorique consiste à comparer la structure et la stabilité énergétique relative des différents isomères de ces composés correspondant à différentes positions de la molécule d'eau, soit en première, soit en deuxième sphère de coordination. Les calculs utilisant un modèle en phase gazeuse, dans lequel l'environnement aqueux est négligé, ne font pas apparaître de différence dans la nature de la liaison métal-ligand et prédisent une coordinence de quatre pour les deux composés. Ceci laisse entrevoir que les interactions entre le solvant et le soluté sont responsables de ce changement de coordinence. Il est donc nécessaire d'inclure les effets de solvant dans notre modèle quantique. Il existe deux grandes familles de méthodes : i) les modèles discrets de solvant et ii) les modèles de continuum diélectrique (figure 4). Les modèles discrets incluent une représentation explicite de la première sphère d'hydratation qui est traitée au niveau quantique comme le soluté. Ils permettent d'avoir des informations détaillées sur la nature des interactions entre le soluté et le solvant, notamment les liaisons hydrogène. Dans l'exemple présent, il apparaît que l'ion hydroxyle ne joue pas le double rôle de donneur et accepteur de liaisons hydrogène. Le nombre de liaisons hydrogène entre la première sphère de coordination et la première sphère de molécules d'eau est plus important dans le cas de l'ion fluorure et explique la stabilité de la structure penta-coordinée  $\text{UO}_2\text{F}_4(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ . Dans le modèle de continuum diélectrique de type PCM (polarizable continuum model), le soluté est emprisonné dans une cavité et les effets de solvant sont modélisés par une distribution de charge à la surface de la cavité, dont l'interaction avec le solvant représenté par milieu diélectrique uniforme

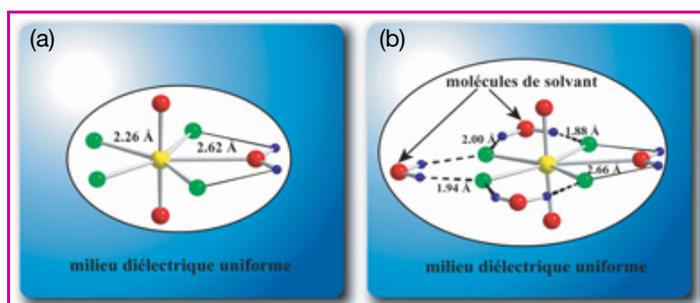


Figure 4 - Modélisation des effets de solvant avec a) un modèle diélectrique continu et b) un modèle mixte incluant une représentation explicite de la première sphère de solvatation.

polarise la fonction d'onde. Ces modèles de continuum, bien que plus simples, reproduisent l'essentiel des effets de la solvation sur l'énergie et nous permettent de retrouver les conclusions quantitatives obtenues avec les modèles discrets.

Les expériences de spectroscopie aux rayons X, EXAFS et RMN, apportent des informations concernant le nombre et les distances des ligands coordonnés et le centre métallique. Cependant, le nombre de coordination n'est pas extrêmement précis et ne permet pas de distinguer plusieurs structures ayant un nombre de coordination et/ou des modes de coordination différents, mais des distances métal-ligand identiques. Citons par exemple le cas de la complexation de l'ion uranyle avec des ligands oxalate bidentate soit chélatés, soit liés par les deux atomes d'oxygène du même groupe carboxylate, ou encore liés par un seul atome d'oxygène du groupe carboxylate. Dans ce contexte, l'utilisation de la modélisation théorique et des méthodes de chimie quantique apporte des éléments précieux pour la compréhension des propriétés structurales en solution aqueuse.

En solution, la structure de la première sphère de coordination n'est pas figée dans le temps. Les ligands coordonnés s'échangent plus ou moins rapidement avec d'autres ligands de l'environnement. La capacité d'un ligand à participer à de telles réactions d'échange de ligands est appelée labilité. Les oxygènes de la triple liaison U-O<sub>yl</sub> sont très inertes et ont une durée de résidence de plusieurs jours. En revanche, les vitesses d'échange de ligands dans le plan équatorial sont plus élevées,  $k_{\text{ex}} = 1,3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  pour l'échange de molécules d'eau dans l'ion uranyle (VI) aqua. L'étude des processus d'échange de ligands autour d'un métal central apporte de nombreuses informations sur la réactivité de celui-ci. L'objectif est d'obtenir une image détaillée du mécanisme réactionnel. Les expériences RMN apportent au mieux des informations sur la loi de vitesse, ainsi que sur les paramètres d'activation. Le lien entre la loi de vitesse et le mécanisme réactionnel n'est pas univoque car plusieurs mécanismes peuvent avoir la même loi cinétique. Or, ces dernières années, les méthodes de la chimie quantique ont montré avec succès qu'elles pouvaient jouer un rôle capital dans la caractérisation des mécanismes réactionnels d'échange de ligands autour des métaux de transition. Les approches dynamiques, qui consistent à suivre le profil réactionnel, sont utilisables pour étudier des mécanismes d'échange rapides de l'ordre de la picoseconde ou nanoseconde, mais ne sont pas applicables aux actinides pour lesquels les processus sont plus lents par plusieurs ordres de grandeur. Lorsque les liaisons métal-ligand sont fortes, les barrières d'activation sont en général de l'ordre de plusieurs fois l'énergie thermique  $k_B T$ . Les méthodes statiques de la chimie quantique représentent alors une alternative parfaitement fondée [13]. Elles permettent de caractériser les différents points stationnaires sur la surface d'énergie potentielle, tels que les réactifs, produits, états de transition et intermédiaires de réaction. Nous pouvons obtenir les grandeurs thermodynamiques et les paramètres d'activation à partir des expressions standard de la mécanique statistique qui s'appuient sur le calcul des énergies relatives, des fréquences de vibration selon l'approximation harmonique, des moments d'inertie. Notons cependant que cette approche, en ne suivant qu'un seul chemin réactionnel, ne décrit pas entièrement son caractère statistique, ce qui conduit à des valeurs peu fiables pour les variations d'entropie et entropies d'activation.

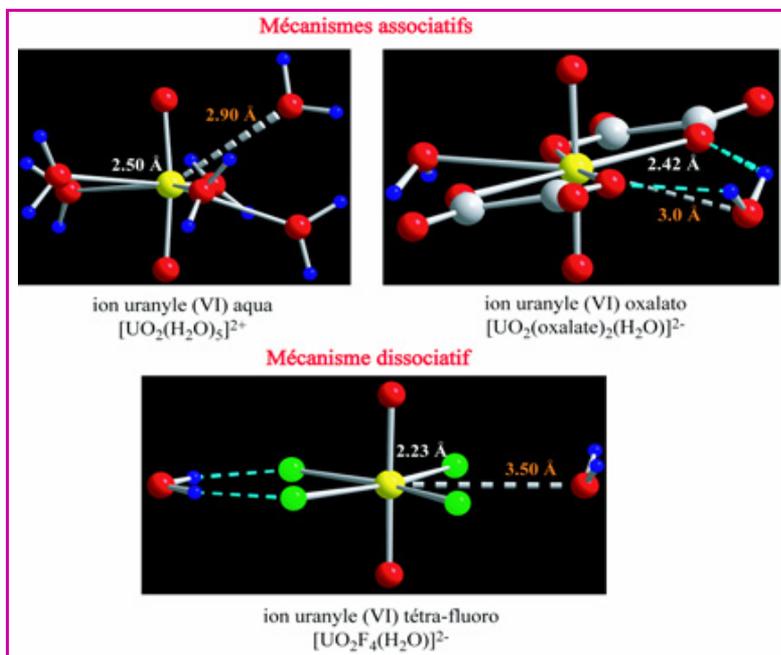


Figure 5 - États de transition des mécanismes d'échange de molécules d'eau dans plusieurs complexes de l'ion uranyle (VI).

Nous avons conduit les premières études théoriques des mécanismes d'échange de molécules d'eau autour de l'ion uranyle dans les complexes aqua, oxalato et tétrafluoro. En modélisant le solvant environnant par un milieu diélectrique continu, nous avons caractérisé les structures des états de transition ainsi que les valeurs des énergies d'activation pour trois types de mécanismes possibles : associatifs (A), dissociatifs (D) et inter-échanges (I). Nous avons montré que la nature du mécanisme d'échange a un lien direct avec l'importance des effets stériques dans la première sphère de coordination (figure 5). Le mécanisme d'échange est associatif dans les ions aqua et oxalato, et dissociatif dans les complexes fluoro. Ce changement du mécanisme d'échange est expliqué par le fait que plus la liaison uranium-ligand est courte (2,23 Å pour U-F à comparer à 2,40-2,50 Å pour la liaison avec les molécules d'eau et les groupes oxalate), plus la première sphère de coordination est encombrée, et moins les molécules d'eau de l'environnement ont la possibilité d'assister les mécanismes d'échange. Ces résultats sont en excellent accord avec les données expérimentales RMN et offrent une description fine de la réactivité des complexes d'U(VI) en solution. Cela nous a incité à poursuivre ces études réactionnelles pour d'autres types de ligands dans le but d'apporter de nouvelles informations pour la compréhension détaillée de la réactivité des actinides en solution.

### Les défis pour demain

Les progrès méthodologiques récents sont arrivés au point où il est possible de traiter avec efficacité et précision la structure électronique de complexes d'atomes lourds. Nous avons illustré quelques problèmes qui peuvent être abordés d'un point de vue théorique et montré comment la synergie avec nos collaborateurs expérimentateurs a permis d'éclaircir plusieurs points d'ombre. Toutefois, il reste de nombreuses questions ouvertes relatives aux propriétés physiques et chimiques des complexes d'actinide, faisant appel à de nouveaux développements méthodologiques [14]. Nous pouvons classer les défis de la modélisation en deux

grandes catégories : ceux liés à la nature des systèmes étudiés et ceux liés au traitement de l'environnement. En ce qui concerne les systèmes à étudier, il s'agit surtout de la nécessité d'aborder les propriétés de systèmes de plus en plus complexes. Aujourd'hui, nous étudions surtout des ligands simples et devons nous limiter à des représentations simplifiées de l'environnement du complexe. Malgré les difficultés posées par des telles études, il faut admettre que la chimie en solution est grandement influencée par les interactions entre le soluté et le solvant. De même, les propriétés magnétiques et de luminescence des complexes de terres rares et d'actinides varient avec la nature des ligands et celle de l'environnement. Le développement de potentiels effectifs de groupe (qui peuvent reproduire les effets de ligands volumineux sans traiter explicitement les atomes de ces ligands) facilitera l'étude de composés de plus grande taille. En effet, lorsque le nombre d'atomes du système croît, il devient difficile d'appliquer les méthodes *ab initio* standard de traitement de la corrélation électronique et du couplage spin-orbite. Dans ces conditions, le développement de nouvelles approches, par exemple couplant la

« fonctionnelle de la densité » à des traitements *ab initio* localisés, fiables et utilisables pour décrire des états fondamentaux multi-déterminantaux, apparaît comme une nécessité. Un point important relatif aux problèmes ayant trait à la photochimie concerne le traitement des états excités afin de pouvoir représenter correctement les interactions non adiabatiques entre plusieurs surfaces d'énergie potentielle et simuler les dynamiques sur les surfaces des états excités. Ce domaine est actuellement en pleine expansion et laisse entrevoir d'importants progrès [15].

Pour les problèmes liés aux interactions magnétiques dans les composés d'atomes lourds, les méthodes actuelles atteignent leurs limites. En effet, ces composés magnétiques impliquent souvent plusieurs centres métalliques, chacun d'entre eux possédant un nombre important d'électrons célibataires conduisant à une augmentation démesurée du nombre de configurations électroniques à considérer dans les calculs corrélés. Les efforts actuels s'orientent vers l'utilisation d'orbitales localisées afin de pouvoir sélectionner les configurations électroniques pertinentes pour comprendre la physique du système.

En ce qui concerne le traitement de l'environnement solvato, nous citerons le développement de champs de force extraits à partir de calculs *ab initio* très précis, permettant de décrire les fortes interactions chimiques au sein de la première sphère de coordination ainsi que les interactions faibles, telles que les liaisons hydrogène et les interactions de van der Waals. Ces champs de force pourront être alors utilisés dans des simulations mixtes quantiques-classiques, de dynamique moléculaire classique ou de Monte Carlo. Par ailleurs, dans un formalisme purement *ab initio*, la méthode Car-Parrinello a fait la démonstration de sa capacité à décrire des systèmes solvatés, mais n'a pas été appliquée pour l'instant à l'étude de complexes de lanthanides et d'actinides [15].

Ces développements futurs en modélisation vont de pair avec les progrès informatiques. Dans les années à venir, l'augmentation de la vitesse des processeurs, couplée à la parallélisation des codes, offrira aux théoriciens des outils

puissants pour aborder des problèmes de plus en plus complexes. Nul doute que la modélisation théorique jouera un rôle croissant dans l'élucidation des phénomènes chimiques et physiques impliquant des atomes lourds, partout où les interactions au sein des composés et entre les composés et l'environnement doivent être comprises et maîtrisées. De ce point de vue, la collaboration étroite entre expérimentateurs et théoriciens joue un rôle moteur et aura maintes retombées. Il y a toujours progrès quand on peut analyser et comprendre les différences entre les informations extraites d'une expérience « vraie » et le résultat de simulation sur ordinateur.

### Remerciements

Les résultats présentés ont été obtenus au Laboratoire de physique quantique de Toulouse (professeur C. Teichteil) et à l'Institut de Physique de Stockholm (professeur U. Wahlgren) en collaboration avec le Département de chimie inorganique du Royal Institute of Technology à Stockholm (professeur I. Grenthe). Je remercie mes collaborateurs pour leur contribution (voir la liste des références), ainsi que Christian Teichteil pour la relecture critique de ce manuscrit.

### Références

- [1] Seaborg G.T., Katz J.J., Morss L.R., *The Chemistry of the actinide elements*, 2<sup>nd</sup> ed., Chapman and Hall, New York, **1986**.
- [2] Kagan H., Frontiers in lanthanide chemistry, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, p. 1805 (numéro complet).
- [3] Dolg M., Lanthanides and actinides, *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Schleyer P. et al., vol. 2, Wiley and Sons, Chichester, **1998**, p. 1478.

- [4] Levine I.R., *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 5<sup>th</sup> ed., **2000**.
- [5] Pyykkö P., *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, p. 563.
- [6] Pyykkö P., Desclaux J.P., *Acc. Chem. Res.*, **1979**, *12*, p. 276.
- [7] Dolg M., Effective core potentials, *Modern methods and algorithms of quantum chemistry*, Grotendorst J., NIC, John Neumann Institute for Computing, Jülich, **2000**.
- [8] Kutzelnigg W., Herigonte P., *Adv. Quant. Chem.*, **1999**, *36*, p. 185.
- [9] Vallet V., Maron L., Teichteil C., Flament J.P., *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, p. 1391.
- [10] Murov S.L., Carmichael I., Hug G.L., *Handbook of photochemistry*, M. Dekker, New York, **1993**.
- [11] Vallet V., Maron L., Schimmelpfennig B., Leininger T., Teichteil C., Gropen O., Grenthe I., Wahlgren U., *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, p. 9285.
- [12] Vallet V., Wahlgren U., Schimmelpfennig B., Moll H., Szabó Z., Grenthe I., *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, p. 3516.
- [13] Vallet V., Wahlgren U., Schimmelpfennig B., Szabó Z., Grenthe I., *J. Am. Chem.*, **2001**, *123*, p. 11999.
- [14] Ziegler T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, p. 642.
- [15] Marx D., Hutter K., Ab initio molecular dynamics: theory and implementation, *Modern methods and algorithms of quantum chemistry*, Grotendorst J., NIC, FZ Jülich, **2000**.

*Le travail qui fait l'objet de cet article a valu à son auteur le prix de thèse 2001 de la division Chimie physique de la SFC.*



#### Valérie Vallet

est docteur-ingénieur et est actuellement en stage post-doctoral à l'Institut for Theoretical Chemistry de Munich\*.

\* Institute for Theoretical Chemistry, Technical University of Munich, 85747 Garching, Allemagne.

Tél. : +49 (89) 289 13456. Fax : +49 (89) 289 13622.  
E-mail : valerie.vallet@ch.tum.de