

Thèse présentée pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université Louis Pasteur  
Strasbourg I

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie Informatique et Théorique

par François-Paul Notter

**Étude théorique de composés de  
coordination :**  
**propriétés structurales,  
magnétiques et réactionnelles.**

Soutenue le 27 novembre 2008

**Membres du jury**

Rapporteur Interne : M. Kilian Muñiz  
Rapporteur Externe : M. Vincent Robert  
Rapporteur Externe : M. Jean-Yves Saillard  
Examineur : M. Manuel F. Ruiz-López  
Membre invité : M. Stéphane Bellemin-Lapponnaz  
Directeur de Thèse : Mme. Hélène Bolvin  
Directeur de Thèse : M. Alain Dedieu

*« Pour la nouvelle année. - Je vis encore, je pense encore : il faut encore que je vive, car il faut encore que je pense. Sum, ergo cogito : cogito, ergo sum. Aujourd'hui chacun se permet d'exprimer son désir et sa pensée la plus chère : et, moi aussi, je vais dire ce qu'aujourd'hui je souhaite de moi-même et quelle est la pensée que, cette année, j'ai prise à cœur la première - quelle est la pensée qui devra être dorénavant pour moi la raison, la garantie et la douceur de vivre ! Je veux apprendre toujours davantage à considérer comme la beauté ce qu'il y a de nécessaire dans les choses : - c'est ainsi que je serai de ceux qui rendent belles les choses. Amor fati : que cela soit dorénavant mon amour. Je ne veux pas entrer en guerre contre la laideur. Je ne veux pas accuser, je ne veux même pas accuser les accusateurs. Détourner mon regard, que ce soit là ma seule négation ! Et, somme toute, pour voir grand : je veux, quelle que soit la circonstance, n'être une fois qu'affirmateur ! »*

Friedrich NIETZSCHE - Le Gai Savoir - §276

À mon père.



# Remerciements

Mes remerciements vont tout d'abord à Hélène Bolvin et Alain Dedieu, mes directeurs de thèse. Cette codirection fut pour moi des plus enrichissantes, elle m'a permis de m'inspirer et d'apprendre des qualités de chacun de mes directeurs. Hélène, tu as su me transmettre ton goût pour la modélisation et l'approfondissement des problèmes, tu m'as permis d'acquérir une autonomie. Tu m'as appris à construire une solide argumentation et à m'affirmer lors de nos discussions scientifiques. Alain, vous avez su me transmettre votre méthodologie et votre rigueur scientifique. Vous m'avez appris à envisager un projet à moyen et à long terme et à toujours entrevoir la finalité. Toutes ces qualités me seront très précieuses dans mon avenir professionnel.

Je remercie les membres du jury pour avoir bien voulu juger mon travail.

Je remercie également tous les permanents du laboratoire de chimie quantique pour leur bonne humeur, leur sympathie et l'aide qu'ils m'ont apportée. Merci, en particulier, à Alain S. pour avoir fait naître mon intérêt pour la chimie quantique ; à Chantal, « l'éminence grise » qui a su me conseiller dans les périodes de doutes ; à Étienne pour nos nombreuses pauses discussion/clope et son aide précieuse le jour de l'impression des manuscrits ; à Marc pour sa poésie ; à Marie-Madeleine pour son dynamisme et ses conseils sur ADF et Gaussian ; à Roberto avec qui j'ai beaucoup appris en préparant les TD ; à Sylvie qui a toujours été présente et efficace quand j'avais des problèmes techniques et à Trond pour son humour et ses remarques décalées. Les pauses café et thé me manqueront !

Merci également à toutes les amitiés croisées dans le couloir du 4ème qui se sont construites au RU Gallia, à la cafet' autour d'un verre, le soir dans un bon restaurant et plus encore : Ali, mon compagnon de bureau, avec lequel j'ai eu beaucoup de discussions enrichissantes, Aziz, mon pote de fac depuis le DEUG, David l'ami ricain, Étienne doublement cité, Frank le lubrique, Manu dommage que tu sois venu si tard, Nico le râleur, Péyo la force tranquille, Sébastien C. le pigeon voyageur et Sébastien D., une complicité de 4 ans !

Merci à mes amis de longue date Thomas et Vincent, que dire d'autre !

Merci à Romy qui m'accompagne et me soutient depuis la dernière année de thèse, Paris nous attend !

Le remerciement final revient à ma famille, mon frère et mes parents et en particulier mon père qui a su me transmettre la plus belle des philosophies, l'amour de la vie.

# Table des matières

Remerciements	iii
<b>1 Introduction</b>	<b>1</b>
<b>2 Aspects théoriques et méthodologiques</b>	<b>3</b>
2.1 Introduction	3
2.1.1 Équation de Schrödinger	3
2.1.2 Méthode Hartree-Fock	5
2.2 Traitement de la corrélation électronique	9
2.2.1 Méthodes basées sur la fonction d'onde	9
2.2.2 Méthodes basées sur la théorie de la perturbation	11
2.2.3 Méthodes basées sur la fonctionnelle de la densité	13
<b>Bibliographie</b>	<b>18</b>
<b>3 États excités de l'américyle <math>\text{AmO}_2^{n+}</math> (n=1,2 et 3)</b>	<b>21</b>
3.1 Avant-propos	21
3.2 Compléments théoriques: chimie quantique relativiste	22
3.2.1 Équation de Dirac	22
3.2.2 Effets relativistes en chimie	25
3.2.3 Hamiltoniens transformés	28
3.2.4 Méthodes relativistes	32
3.3 Problématique	35
3.4 Article	35
3.5 Comparaison 2c-DFT	48
3.5.1 Méthodologie	48
3.5.2 Résultats et discussions	48
3.6 Conclusion	52
<b>Bibliographie</b>	<b>53</b>
<b>4 Propriétés magnétiques de composés d'actinide</b>	<b>55</b>
4.1 Avant-propos	55
4.2 Compléments théoriques: propriétés magnétiques	56
4.2.1 Généralités et définitions	56

4.2.2	Facteurs $g$ . . . . .	58
4.2.3	Moment effectif . . . . .	61
4.3	Problématique . . . . .	65
4.3.1	Un modèle inapproprié . . . . .	65
4.3.2	Les facteurs $g$ . . . . .	65
4.3.3	Notre approche . . . . .	66
4.4	À propos du signe des facteurs $g$ . . . . .	67
4.4.1	Le sens physique . . . . .	67
4.4.2	Une définition unique . . . . .	68
4.5	Propriétés magnétiques du neptunyle $\text{NpO}_2^{2+}$ . . . . .	70
4.5.1	Le neptunyle en phase gazeuse . . . . .	71
4.5.2	Le neptunyle hexacoordonné . . . . .	83
4.5.3	Conclusion . . . . .	90
4.6	Propriétés magnétiques d'hexahalogénure d'actinide . . . . .	91
	<b>Bibliographie</b> . . . . .	103
	<b>Annexes</b> . . . . .	103
A	Opérateur d'inversion du temps $\hat{K}$ . . . . .	107
B	Symétrie par $\hat{K}$ des équations de Schrödinger et de Dirac . . . . .	109
C	Formule de Gerloch et McMeeking . . . . .	111
D	Spineurs $f$ et $p$ à deux composantes . . . . .	113
<b>5</b>	<b>Hydrosilylation énantiosélective de cétones catalysée par des complexes chiraux du cuivre</b> . . . . .	<b>115</b>
5.1	Avant-propos . . . . .	115
5.2	Compléments théoriques: propriétés moléculaires utiles en réactivité . . . . .	116
5.2.1	Géométries des minima et des états de transition . . . . .	116
5.2.2	Grandeurs thermodynamiques . . . . .	118
5.3	Problématique . . . . .	121
5.3.1	Hydrosilylation catalysée par des complexes chiraux cuivre . . . . .	121
5.3.2	Le rôle du silane . . . . .	122
5.4	Approche méthodologique . . . . .	124
5.4.1	Systèmes modèles pour le catalyseur . . . . .	124
5.4.2	Calibration de la méthode . . . . .	125
5.4.3	Conclusion . . . . .	129
5.5	Étude mécanistique . . . . .	130
5.5.1	Mécanismes hypothétiques . . . . .	130
5.5.2	Mécanisme classique: première étape . . . . .	131
5.5.3	Mécanisme classique: seconde étape . . . . .	139
5.5.4	Pré-équilibre avec le dimère . . . . .	152
5.6	Conclusion . . . . .	156
	<b>Bibliographie</b> . . . . .	157
<b>6</b>	<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>161</b>

# Chapitre 1

## Introduction

Comme le titre l'indique, le contenu de cette thèse est pluriel et correspond aux thématiques variées - spectroscopie, magnétisme et réactivité - accessibles, entre autres, par les méthodes de la chimie quantique. La variété des systèmes étudiés est, elle aussi, représentative de l'étendue des domaines abordables : des petites molécules de quelques atomes contenant des éléments transuraniens aux gros systèmes d'une centaine d'atomes comportant des éléments de transition. De ce fait, une introduction générale ne paraît guère pertinente.

Par contre chacun des trois thèmes fera l'objet d'un exposé de la problématique dans le chapitre correspondant ; par ailleurs, chacun de ces chapitres *i.e.* 3,4 et 5 débutera par un complément théorique spécifique au thème traité. Ces thèmes sont les suivants :

1. « États excités de  $\text{AmO}_2^{q+}$  ( $n = 2, 3$  et  $4$ ) ». Nous nous sommes proposés, dans un but méthodologique, de reproduire la spectroscopie de l'américyle à divers degrés d'oxydation en utilisant des approches théoriques différentes. Le choix s'est porté sur l'américyle pour évaluer des méthodes relativistes à quatre composantes. En outre, sur ce système aucun calcul n'avait été fait auparavant.
2. « Propriétés magnétiques de composés d'actinide ». Le but était ici de tester une méthode de calcul des facteurs  $g$ , mise au point au laboratoire par Hélène Bolvin. Le choix des systèmes s'est porté sur des complexes de neptunyle et d'hexahalogénure d'actinide. Les résultats sont interprétés à l'aide de modèles.
3. « Hydrosilylation énantiosélective de cétones catalysée par des complexes chiraux du cuivre ». À la demande d'expérimentateurs locaux et en collaboration avec eux, nous avons cherché à établir le mécanisme réactionnel de l'hydrosilylation catalytique de cétones par des complexes d'hydrure de cuivre et à déterminer les critères induisant l'énantiosélectivité dans le cas où le ligand de l'hydrure de cuivre est une diphosphine chirale.

Le chapitre 2, en guise de rappel, présente succinctement les bases théoriques



et méthodologiques de la chimie quantique et les différentes méthodes corrélées utilisées dans la suite de l'exposé.

# Chapitre 2

## Aspects théoriques et méthodologiques

### 2.1 Introduction

#### 2.1.1 Équation de Schrödinger

##### L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger [1,2] remplit le même rôle en mécanique quantique que la relation fondamentale de la dynamique en mécanique classique : elle décrit l'évolution temporelle d'un système de particules :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \hat{H} |\Psi\rangle \quad (2.1)$$

où  $|\Psi\rangle$ , le paquet d'onde, décrit l'état du système à l'instant  $t$ .  $\hat{H}$ , l'opérateur hamiltonien, permet quant à lui de faire évoluer le système.

L'objet de la chimie quantique est l'étude des systèmes atomiques ou moléculaires. Le paquet d'onde dépend donc des coordonnées  $\vec{Q}_\alpha$  des  $K$  noyaux, des coordonnées  $\vec{q}_i$  des  $n$  électrons et du temps  $t$ .

$$\Psi = \Psi(\vec{Q}_1, \vec{Q}_2, \dots, \vec{Q}_\alpha, \dots, \vec{Q}_K, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_i, \dots, \vec{q}_n, t) \quad (2.2)$$

L'hamiltonien moléculaire indépendant du temps non-relativiste généralement utilisé s'écrit en unités atomiques :

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{\alpha} \frac{\Delta_{\alpha}}{2M_{\alpha}} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}}}_{\hat{H}_N} - \underbrace{\sum_i \frac{\Delta_i}{2} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j > i} \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{H}_{el}} \quad (2.3)$$

où  $\alpha, \beta$  désignent les noyaux et  $i, j$  les électrons.  $Z$  et  $M$  sont la charge et la masse du noyau.  $r_{\alpha\beta}$ ,  $r_{i\alpha}$  et  $r_{ij}$  sont les distances entre les particules.

### L'équation de Schrödinger indépendante du temps

Les opérateurs apparaissant dans l'hamiltonien étant linéaires, la solution générale de l'équation de Schrödinger peut être mise sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions particulières : c'est le principe de superposition. On choisit comme solutions particulières les états stationnaires :

$$|\Psi\rangle = |\psi_n\rangle e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \quad (2.4)$$

où  $|\psi_n\rangle$  est l'état propre et  $E_n$ , l'énergie du système, la valeur propre associée à  $\hat{H}$ . Ils sont obtenus par la résolution de l'équation de Schrödinger dite indépendante du temps.

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (2.5)$$

Une grande partie des problèmes traités en chimie quantique s'intéresse à l'étude de propriétés indépendantes du temps. Dans ce cas, la recherche des états stationnaires obtenus par résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps suffit.

### L'approximation de Born-Oppenheimer

En raison du rapport de masse entre un proton et un électron ( $\frac{m_p}{m_e} = 1836$ ), le mouvement des atomes est considérablement plus lent que le mouvement des électrons : le couplage entre les mouvements électroniques et nucléaires est négligeable.

Afin de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger, on considère uniquement le comportement des électrons dans le champ fixe des noyaux. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer [3]. Les états propres de l'hamiltonien s'expriment sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire et électronique :

$$\Psi(\vec{q}_i, \vec{Q}_\alpha) = \Psi_N(\vec{Q}_\alpha)\Psi_{el}(\vec{q}_i; \vec{Q}_\alpha) \quad (2.6)$$

où  $\Psi_N$  est la fonction d'onde nucléaire et  $\Psi_{el}$  la fonction d'onde électronique.  $\Psi_{el}$  dépend paramétriquement des coordonnées des noyaux.

Dans cette approximation, les masses des noyaux sont considérées comme infinies. L'énergie cinétique nucléaire  $T_N$  étant nulle,  $\hat{H}_N = V_{NN}$  est une constante et n'aura aucun effet sur les états propres  $|\psi_n\rangle$  de  $\hat{H}$ . La recherche des états propres  $|\psi_n\rangle$  revient donc à résoudre l'équation de Schrödinger électronique :

$$\hat{H}_{el}|\psi_n\rangle = \epsilon_n|\psi_n\rangle \quad (2.7)$$

où  $\epsilon_n$ , la valeur propre de  $\hat{H}_{el}$ , est l'énergie électronique du système. L'énergie totale du système est obtenue en ajoutant l'énergie de répulsion nucléaire :

$$E_n = \epsilon_n + V_{NN} \quad (2.8)$$

L'erreur introduite sur l'énergie du système est négligeable devant celles introduites pour résoudre correctement l'équation de Schrödinger. Ainsi, une très grande partie des études quantiques se fait dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. On peut toutefois noter que dans le cas de petits systèmes d'atomes légers, l'erreur n'est plus négligeable : on ne peut pas, par exemple, rendre compte de la différence entre les spectres de l'hydrogène et du deutérium.

Nous avons réduit le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger à la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Néanmoins, malgré cette simplification, celle-ci ne peut être résolue analytiquement que dans le cas des hydrogénoïdes. La première méthode d'approximation de la fonction d'onde exacte d'un système polyélectronique est la méthode Hartree-Fock.

## 2.1.2 Méthode Hartree-Fock

### La fonction d'onde d'essai initiale

D'après le principe d'exclusion de Pauli [4–6], deux particules ne peuvent se trouver dans un même état quantique au même endroit. En effet, la fonction d'onde exacte du système satisfait au principe d'antisymétrie :

$$\Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_i, \dots, \vec{q}_j, \dots, \vec{q}_n) = -\Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_j, \dots, \vec{q}_i, \dots, \vec{q}_n) \quad (2.9)$$

s'annulant lorsque les coordonnées d'espace et de spin des électrons  $i$  et  $j$  sont identiques.

La solution analytique de l'équation de Schrödinger pour les hydrogénoïdes prenant en compte le spin de l'électron est une spin-orbitale :

$$\psi(\vec{q}) = \phi(\vec{r})\alpha(s) \quad \text{ou} \quad \psi(\vec{q}) = \phi(\vec{r})\beta(s) \quad (2.10)$$

C'est une fonction mono-électronique, produit d'une fonction d'espace (orbitale)  $\phi$  et d'une fonction de spin  $\alpha$  ou  $\beta$ .

Pour un système à  $n$  électrons, on considère que la fonction d'onde polyélectronique peut être construite sur la base de ces fonctions monoélectroniques  $\psi$  : c'est l'approximation orbitalaire. La fonction d'onde totale  $\Psi$  s'exprime alors sous la forme d'un déterminant de Slater [7] :

$$\Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{q}_1) & \psi_2(\vec{q}_1) & \cdots & \psi_n(\vec{q}_1) \\ \psi_1(\vec{q}_2) & \psi_2(\vec{q}_2) & \cdots & \psi_n(\vec{q}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{q}_n) & \psi_2(\vec{q}_n) & \cdots & \psi_n(\vec{q}_n) \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

Permuter les coordonnées de deux électrons permute deux lignes, changeant ainsi le signe du déterminant : le déterminant de Slater satisfait donc au principe d'antisymétrie.

Dans le cas de systèmes polyatomiques, on suppose que les orbitales moléculaires  $\phi$  peuvent être exprimées dans une base finie d'orbitales atomiques.

$$\phi_i = \sum_q C_{iq} \chi_q \quad (2.12)$$

où  $\phi_i$  est développée comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques  $\chi$ . C'est l'approximation LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). Les fonctions de base  $\chi$  sont obtenues à partir de calculs atomiques.

### L'opérateur de Fock

En utilisant un déterminant de Slater comme fonction d'onde approchée, l'énergie électronique du système s'écrit en fonction des  $\psi_i$  :

$$E_{\text{el}} = \sum_i^n h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.13)$$

où  $h_{ii}$  est l'intégrale monoélectronique :

$$h_{ii} = \sum_i^n \langle \psi_i(1) | \hat{h}(1) | \psi_i(1) \rangle \quad (2.14)$$

et  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  les intégrales biélectroniques coulombiennes et d'échange :

$$J_{ij} = \langle \psi_i(1)\psi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i(1)\psi_j(2) \rangle \quad \text{et} \quad K_{ij} = \langle \psi_i(1)\psi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j(1)\psi_i(2) \rangle \quad (2.15)$$

Dans le cadre d'une méthode variationnelle, on recherche les spin-orbitales qui minimisent l'énergie  $E_{\text{el}}$ , en appliquant la contrainte d'orthogonalité entre les  $\psi_i$  :

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.16)$$

En utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange, on obtient les équations de Hartree-Fock [7-9] :

$$\hat{F}(1) | \psi_i(1) \rangle = \epsilon_i | \psi_i(1) \rangle \quad (2.17)$$

Chaque spin-orbitale  $\psi_i$  est fonction propre de l'opérateur de Fock, la valeur propre associée  $\epsilon_i$  correspond à l'énergie de la spin-orbitale.  $\hat{F}$ , l'opérateur monoélectronique de Fock, est défini tel que :

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \sum_j^n \left( \hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) \right) \quad (2.18)$$

où  $\hat{J}_j$  et  $\hat{K}_j$ , respectivement les opérateurs de Coulomb et d'échange, s'écrivent :

$$\begin{aligned}\hat{J}_j(1)\psi_i(1) &= \left[ \int dx_2 \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) \right] \psi_i(1) \\ \hat{K}_j(1)\psi_i(1) &= \left[ \int dx_2 \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) \right] \psi_j(1)\end{aligned}\quad (2.19)$$

### Le champ auto-cohérent

La résolution d'une équation à  $n$  électrons se réduit ainsi à la résolution de  $n$  équations monoélectroniques couplées. Cependant, on ne peut pas résoudre analytiquement ces équations car le calcul d'une spin-orbitale nécessite la définition des opérateurs  $\hat{J}_j$  et  $\hat{K}_j$  et donc la connaissance de *toutes* les fonctions propres de  $\hat{F}$ .

Numériquement, ces équations sont résolues par un processus itératif. On génère un jeu initial de fonctions  $\psi_i$  à partir duquel est défini l'opérateur de Fock  $\hat{F}$ , permettant ainsi de calculer un nouvel ensemble de fonctions propres  $\psi_i$ . On continue ainsi jusqu'à obtenir la cohérence interne du système : c'est la méthode de champ auto-cohérent ou méthode SCF [10].

Pour les systèmes polyatomiques, on résout les équations de Roothaan-Hall [11, 12], analogues des équations de Hartree-Fock dans l'approximation LCAO [13], par la méthode de champ auto-cohérent.

### Les fonctions de base

Les fonctions propres exactes des hydrogénoïdes sont des fonctions de type Slater. Pour construire les orbitales moléculaires, on peut utiliser comme fonction de base des *Slater-Type Orbitals* (STOs) :

$$\chi_{\text{Slater}} = NY_{l,m}(\theta, \phi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (2.20)$$

où  $Y_{l,m}$  est une harmonique sphérique,  $n$  est le nombre quantique principal et  $N$  est un coefficient de normalisation. L'exposant  $\zeta$  caractérise la fonction de Slater. Toutefois, ce type de fonction présente des inconvénients majeurs dans le calcul des intégrales de fonctions issues du produit de deux STOs centrées sur des atomes différents. La résolution se fait numériquement par intégration sur grille.

Afin de simplifier l'intégration, les STOs peuvent être remplacées par des gaussiennes :

$$\chi_{\text{Gaussienne}} = NY_{l,m}(\theta, \phi) r^{n-1} e^{-\alpha r^2} \quad (2.21)$$

où l'exposant  $\alpha$  caractérise la gaussienne. Le produit de deux gaussiennes centrées sur des atomes différents étant lui-même une gaussienne, les intégrales sont connues analytiquement. Cependant, le comportement des gaussiennes diffère des STOs : leur décroissance est plus forte quand  $r$  augmente et leur dérivée est nulle pour  $r = 0$ . Pour y remédier, on utilise généralement comme approximation une

combinaison linéaire de trois gaussiennes pour reproduire le comportement d'une STO.

Une base minimale nécessite une STO ou trois gaussiennes pour définir chacune des orbitales atomiques occupées de chaque atome du système. Pour les bases du type double ou triple  $\zeta$ , chaque orbitale atomique de valence est décrite par respectivement deux ou trois STOs. De plus, pour une meilleure représentation de la fonction d'onde, il est nécessaire de rajouter des fonctions supplémentaires. Les fonctions de polarisation permettent de déformer le nuage électronique et les fonctions diffuses de l'étendre à des distances plus éloignées des noyaux.

### Interprétation physique de l'approximation orbitalaire

En utilisant une base de fonctions atomiques étendues, on atteint la limite énergétique Hartree-Fock  $E_{\text{HF}}$  différente de l'énergie exacte  $E_{\text{exate}}$  du système :

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exate}} - E_{\text{HF}} \quad (2.22)$$

cette différence d'énergie  $E_{\text{corr}}$  est appelée énergie de corrélation.

En effet, l'utilisation d'un déterminant de Slater comme fonction d'onde approchée simplifie l'opérateur de répulsion électronique  $\hat{r}_{ij}^{-1}$  en un opérateur coulombien  $\hat{J}$  et un opérateur d'échange  $\hat{K}$ .  $\hat{J}$  représente le potentiel moyen créé par les autres électrons et  $\hat{K}$  est une correction liée à l'antisymétrie de la fonction d'onde : la répulsion électronique est traitée de manière moyennée.

Par rapport à la théorie exacte, on ne corrèle pas le mouvement instantané des électrons entre eux, c'est-à-dire, la corrélation dynamique. De plus, de part la monodéterminantalité du formalisme Hartree-Fock, on ne décrit pas correctement la physique de certains systèmes, c'est-à-dire, la corrélation statique.

La méthode Hartree-Fock permet d'obtenir des résultats qualitatifs aussi bien sur l'énergie que sur la géométrie des molécules. Toutefois, pour des études quantitatives, il est indispensable d'aller au delà de cette approximation. Il faut des méthodes post Hartree-Fock qui prennent en compte la corrélation électronique.

## 2.2 Traitement de la corrélation électronique

### 2.2.1 Méthodes basées sur la fonction d'onde

#### L'interaction de configurations

La prise en compte de la corrélation électronique peut se faire en exprimant la fonction d'onde en une combinaison linéaire de déterminants de Slater :

$$|\Psi\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_S C_S |S\rangle + \sum_D C_D |D\rangle + \sum_T C_T |T\rangle + \sum_Q C_Q |Q\rangle + \dots \quad (2.23)$$

où S, D, T et Q indiquent une simple, double, triple ou quadruple excitation par rapport au déterminant Hartree-Fock  $\Psi_0$ .

En diagonalisant la matrice d'interaction suivante :

$$\begin{bmatrix} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & 0 & \langle \Psi_0 | \hat{H} | D \rangle & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \langle S | \hat{H} | S \rangle & \langle S | \hat{H} | D \rangle & \langle S | \hat{H} | T \rangle & 0 & \dots \\ \langle D | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & \langle D | \hat{H} | S \rangle & \langle D | \hat{H} | D \rangle & \langle D | \hat{H} | T \rangle & \langle D | \hat{H} | Q \rangle & \dots \\ 0 & \langle T | \hat{H} | S \rangle & \langle T | \hat{H} | D \rangle & \langle T | \hat{H} | T \rangle & \langle T | \hat{H} | Q \rangle & \dots \\ 0 & 0 & \langle Q | \hat{H} | D \rangle & \langle Q | \hat{H} | T \rangle & \langle Q | \hat{H} | Q \rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (2.24)$$

on obtient alors les valeurs propres et les états propres corrélés. En développant l'expression suivante :

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | S \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_a^r \rangle = \langle \psi_a(1) | \hat{F}(1) | \psi_r(1) \rangle = 0 \quad (2.25)$$

on conclut que les éléments de matrice  $\langle \Psi_0 | \hat{H} | S \rangle$  sont nuls : c'est le théorème de Brillouin. Les éléments de matrice pour lesquels les déterminants diffèrent de plus de deux spin-orbitales, *i.e.*  $\langle \Psi_0 | \hat{H} | T \rangle$   $\langle \Psi_0 | \hat{H} | Q \rangle$   $\langle S | \hat{H} | Q \rangle$ , sont nuls. L'énergie ainsi obtenue par diagonalisation de la matrice d'interaction complète ou *full CI* est l'énergie exacte non relativiste du système.

En raison de l'explosion combinatoire du nombre de déterminants, cette méthode est extrêmement coûteuse et ne peut être employée que pour de petits systèmes.

#### L'interaction de configurations tronquée

Lorsqu'une description monodéterminantale au niveau Hartree-Fock est correcte, *i.e.* en général les molécules à couche fermée dans leur géométrie d'équilibre, on se limite à la diagonalisation de la matrice d'interaction des déterminants mono et diexcités : c'est la méthode variationnelle CISD. L'expression de la fonction d'onde est :

$$|\Psi_{SD}\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_S C_S |S\rangle + \sum_D C_D |D\rangle \quad (2.26)$$



En s'éloignant de la géométrie d'équilibre, le système devient multidéterminantal. La troncature ne permet habituellement pas de générer les déterminants nécessaires à la bonne description de la physique du problème : la méthode CISD n'est pas *size-consistent*.

Pour les systèmes multidéterminantaux, il est nécessaire de générer des déterminants au delà de ceux issus des mono et diexcitations de la référence Hartree-Fock. Dans une première approche on peut étendre ce nombre de déterminants en ajoutant les configurations triplement et quadruplement excitées. La fonction d'onde CISDTQ s'écrit :

$$|\Psi_{\text{SDTQ}}\rangle = |\Psi_{\text{SD}}\rangle + \sum_{\text{T}} C_{\text{T}}|\text{T}\rangle + \sum_{\text{Q}} C_{\text{Q}}|\text{Q}\rangle \quad (2.27)$$

Cette extension n'est possible que pour de petits systèmes car le nombre de déterminants augmente avec le niveau d'excitation.

Une autre approche pour augmenter le nombre de déterminants consiste à ajouter les configurations mono et diexcitées issues d'autres références. Dans ce formalisme *Multi reference* la fonction d'onde s'écrit comme une combinaison linéaire de  $\Psi_{\text{SD}}$  des références sélectionnées :

$$|\Psi_{\text{MR-CI}}\rangle = \sum_I C_I |\Psi_{\text{SD}}(I)\rangle \quad (2.28)$$

Cette méthode est coûteuse car le nombre de configurations explose avec le nombre de références nécessaires.

Les méthodes d'interaction de configurations tronquées ne sont pas *size-consistent*, leur coût est élevé et la convergence lente pour rattraper le *full CI*. Ces limitations laissent apparaître que la qualité de la fonction d'onde de référence est prépondérante : elle doit être multiconfigurationnelle.

### La méthode multiconfigurationnelle CASSCF

Dans la méthode *Complete Active Space Self-Consistent Field* [14–16], on distingue trois familles d'orbitales moléculaires : les orbitales inactives, actives et virtuelles. Les orbitales inactives sont toujours doublement occupées et les orbitales virtuelles toujours vacantes. Les  $m$  orbitales actives forment l'espace actif complet, leur occupation est variable. On définit l'espace actif par le nombre  $n$  d'électrons qu'il contient et par sa taille  $m$ . On note  $\text{CAS}(n,m)$ .

On génère ensuite les  $N_{\text{CAS}}$  déterminants de Slater issus du  $\text{CAS}(n,m)$ , où  $N_{\text{CAS}}$  est donné par la formule de Weyl :

$$N_{\text{CAS}} = \frac{2S+1}{m+1} \binom{m+1}{n/2-S} \binom{m+1}{n/2+S+1} \quad (2.29)$$

Puis, par combinaison linéaire, on construit les *Configuration State Functions* (CSFs), fonctions propres des opérateurs de spin  $\hat{S}^2$  et  $\hat{S}_z$ , permettant ainsi d'utiliser les symétries de spin et d'espace. Par interaction de configurations totale

dans l'espace actif, on obtient la fonction d'onde CASSCF combinaison linéaire de CSF :

$$\Psi_{\text{CASSCF}} = \sum_i C_i |CSF_i\rangle \quad (2.30)$$

Durant le processus variationnel, les coefficients  $C_i$  des CSFs ainsi que les orbitales moléculaires sont optimisés.

L'explosion combinatoire étant inhérente aux méthodes basées sur l'interaction de configurations, la taille de l'espace actif est limitée. Il faut y inclure préférentiellement les orbitales décrivant la corrélation statique. Les orbitales moléculaires antiliantes des orbitales de liaisons covalentes contenues dans l'espace actif peuvent alors y être ajoutées afin d'inclure de manière variationnelle la corrélation dynamique.

La minimisation de l'énergie moyenne de plusieurs racines issues d'une même diagonalisation permet d'obtenir la description de plusieurs états dans un même jeu d'orbitales moléculaires. Cela rend la méthode multiconfigurationnelle CASSCF particulièrement indiquée pour l'étude des états excités. Il faut toutefois veiller à ce que le choix de l'espace actif décrive de façon équilibrée les différents types d'états électroniques.

## 2.2.2 Méthodes basées sur la théorie de la perturbation

### Les méthodes de perturbation

Dans la théorie de la perturbation, l'hamiltonien est défini tel que :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}^{\text{pert}} \quad (2.31)$$

où  $\hat{H}_0$  est l'hamiltonien à l'ordre zéro et  $\hat{H}^{\text{pert}}$  la perturbation. Les valeurs propres  $E_i^{(0)}$  et les fonctions propres  $\Psi_i^{(0)}$  de l'hamiltonien à l'ordre zéro sont connues. Les valeurs propres et les fonctions propres exactes sont développées en série de Taylor sur  $\lambda$  :

$$\begin{aligned} E_i &= E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \\ \Psi_i &= \Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (2.32)$$

En collectant les termes de même ordre en  $\lambda$  dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$E_i^{(0)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (2.33)$$

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}^{\text{pert}} | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (2.34)$$

$$E_i^{(2)} = - \sum_{n \neq i} \frac{\langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}^{\text{pert}} | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^{\text{pert}} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad (2.35)$$

Dans le cadre de la théorie de perturbation monodéterminante Møller-Plesset (MP) [17], la fonction d'onde à l'ordre zéro est le déterminant de Slater issu d'un

calcul Hartree-Fock. La corrélation  $\hat{H}^{\text{pert}}$  est introduite de manière perturbative :

$$\hat{H}_0 = \sum_i^n \hat{F}(i) \quad (2.36)$$

et

$$\hat{H}^{\text{pert}} = \hat{H} - \hat{H}_0 = \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^n \sum_j^n \left( \hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i) \right) \quad (2.37)$$

Au premier ordre, on retrouve l'énergie Hartree-Fock :

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}_0 + \hat{H}^{\text{pert}} | \Psi_0^{(0)} \rangle = E_{\text{HF}} \quad (2.38)$$

Au second ordre, l'énergie MP2 obtenue est :

$$E_{\text{MP2}} = E_{\text{HF}} + \sum_{\text{D}} \frac{\left| \langle \Psi_0 | \hat{H}^{\text{pert}} | \text{D} \rangle \right|^2}{E_0^{(0)} - E_{\text{D}}^{(0)}} \quad (2.39)$$

où D représente les déterminants diexcités par rapport au déterminant de référence Hartree-Fock  $\Psi_0$ .

Généralement, le développement perturbatif est tronqué à l'ordre 2. On obtient ainsi une méthode peu coûteuse, *size-consistent* à tout ordre, donnant l'essentiel de la corrélation électronique. Cependant, l'inconvénient majeur de l'approche perturbative face aux méthodes variationnelles est la possibilité de surestimer l'énergie du système : l'approche de l'énergie exacte ne se fait plus par le haut. De plus, la monodéterminantalité de la méthode MP2 rend inutilisables les résultats éloignés de la géométrie d'équilibre. Ces limitations ne permettent pas l'étude d'états excités.

## La méthode CASPT2

La perturbation au deuxième ordre s'applique sur la fonction d'onde multiréférence CASSCF, la corrélation dynamique manquante est ainsi récupérée. Le choix de l'hamiltonien d'ordre zéro n'étant pas univoque il existe différentes formulations perturbatives multiréférences : NEVPT2 [18–20] (*second-order N-Electron Valence state Perturbation Theory*) et CASPT2 [21–23] (*Complete Active Space second-order Perturbation Theory*) parmi d'autres. NEVPT2, bien qu'implémentée dans DALTON, en est encore au stade expérimental. CASPT2 ayant fait ses preuves pour l'étude d'états excités, notre choix s'est porté sur cette méthode.

La fonction d'onde au premier ordre et l'énergie au deuxième ordre sont évaluées à partir de la fonction d'onde multiréférence CASSCF. La pertinence des résultats dépend donc de la qualité de la fonction d'onde d'ordre zéro : la corrélation statique doit y être décrite totalement. Pour une précision accrue des résultats, il est nécessaire d'inclure le plus possible d'orbitales de corrélation dans

l'espace actif, une approche variationnelle de l'énergie de corrélation étant toujours préférable à une approche perturbative.

Dans certains cas, des états intrus peuvent apparaître lors du calcul perturbatif. Les déterminants créés par diexcitation de la fonction d'onde d'ordre zéro peuvent être quasi dégénérés avec les déterminants de la fonction d'onde d'ordre zéro. Le dénominateur du coefficient de ces états, qui est la différence d'énergie entre l'état diexcité et la référence, tend vers zéro augmentant de manière arbitraire leurs poids dans la fonction d'onde CASPT2. L'ajout d'un *level shift* au dénominateur, permet d'éliminer cette contamination. Toutefois dans certains cas, malgré le *level shift*, la contamination est toujours présente, il faut alors augmenter l'espace actif.

Malgré son coût et les problèmes liés à la contamination de la fonction d'onde par des états intrus, la méthode CASPT2 (quasi *size extensive*) permet d'obtenir des résultats hautement corrélés pour des systèmes comportant un nombre important d'atomes.

### 2.2.3 Méthodes basées sur la fonctionnelle de la densité

#### La formulation DFT

Peu de temps après l'énoncé des lois de la mécanique quantique, une alternative à l'expression de l'énergie par la fonction d'onde a été proposée par Thomas [24] et Fermi [25]. En 1927, ceux-ci ont formulé une méthode permettant d'exprimer l'énergie en fonction de la densité électronique  $\rho$ . Leur méthode donnait des résultats plus ou moins corrects pour les atomes mais n'était pas applicable à des systèmes moléculaires.

En 1964, le théorème de Hohenberg et Kohn [26] a apporté la preuve que l'énergie d'un système à  $N$  particules pouvait s'exprimer sous forme d'une fonctionnelle de la densité électronique : l'énergie totale, ses composantes et toutes les propriétés du système sont des fonctionnelles de la densité électronique. De plus, l'énergie de l'état fondamental est le minimum de la fonctionnelle. L'énergie est définie telle que :

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{eN}[\rho] \quad (2.40)$$

où  $T$  est l'énergie cinétique,  $E_{ee}$  la répulsion électronique et  $E_{eN}$  l'attraction noyaux-électrons. Seule l'expression de  $E_{eN}[\rho]$  est connue analytiquement :

$$E_{eN}[\rho] = \langle \Psi_0 | - \sum_i^n \sum_{\alpha}^K \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \sum_i^n v_{eN}(r_i) | \Psi_0 \rangle = \int \rho(r) v_{eN}(r) dr \quad (2.41)$$

L'expression de l'énergie totale restant inconnue, Kohn et Sham [27] ont défini un moyen d'y accéder en égalisant les énergies d'un système fictif composé de  $N$

fermions sans interaction mutuelle et du système réel :

$$E[\rho] = \underbrace{T_{fictif}[\rho] + \int v_{fictif}(r)\rho(r)dr}_{\text{Système fictif}} = \underbrace{T[\rho] + E_{ee}[\rho] + \int \rho(r)v_{eN}(r)dr}_{\text{Système réel}} \quad (2.42)$$

Le potentiel externe du système fictif  $v_{fictif}$  est la variable d'ajustement. La condition d'égalité sera respectée si :

$$v_{fictif} = v_H + v_{eN} + v_{xc} \quad (2.43)$$

où  $v_H$ , le terme de Hartree, est l'expression classique de la répulsion électronique en considérant une distribution continue de charge :

$$v_H = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \quad (2.44)$$

et  $v_{xc}$ , le potentiel d'échange-corrélation, dépend de l'énergie d'échange corrélation  $E_{xc}[\rho]$  :

$$v_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (2.45)$$

Le problème à plusieurs corps est réduit en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions. En outre, l'utilisation de la densité électronique a réduit de manière drastique le nombre de variables, il suffit de 6 coordonnées d'espace pour décrire le système (3 coordonnées d'espace pour chaque population de spin) via la DFT contre 4 N variables en *Wave Function Theory* (WFT).

### Les équations de Kohn-Sham

Les orbitales moléculaires Kohn-Sham, analogues aux orbitales HF, sont introduites afin d'exprimer la densité électronique du système :

$$\rho = \sum_i^n |\psi_i^{KS}|^2 \quad (2.46)$$

permettant ainsi de traiter l'énergie cinétique du système fictif de manière exacte :

$$T_{fictif}[\rho] = \sum_i^n \langle \psi_i^{KS}(1) | -\frac{\Delta_1}{2} | \psi_i^{KS}(1) \rangle \quad (2.47)$$

L'énergie totale du système s'exprime :

$$E[\rho] = \sum_i^n \langle \psi_i^{KS}(1) | -\frac{\Delta_1}{2} | \psi_i^{KS}(1) \rangle + \int \rho(r)v_{fictif}(r)dr \quad (2.48)$$

Les orbitales moléculaires Kohn-Sham sont obtenues, de manière autocohérente, en résolvant les équations de Kohn-Sham, analogues dans le formalisme DFT aux équations de Hartree-Fock :

$$\hat{h}^{KS}\psi_i^{KS}(1) = \epsilon_i^{KS}\psi_i^{KS}(1) \quad (2.49)$$

où l'opérateur monoélectronique de Kohn-Sham est :

$$\hat{h}^{KS} = -\frac{1}{2}\Delta_1 + v_{\text{fictif}}(1) \quad (2.50)$$

Dans la théorie basée sur la fonction d'onde, l'hamiltonien exact est connu mais la résolution se fait de manière approchée. A contrario en DFT, la résolution se fait de manière exacte mais l'hamiltonien est approché. En effet, l'expression analytique du potentiel d'échange-corrélation  $v_{xc}$  est inconnue.

### Le potentiel d'échange-corrélation

Le terme de Hartree contient des interactions n'ayant aucune signification physique : chaque électron est en interaction coulombienne avec lui-même. Ce problème, connu sous le nom de *self-interaction*, surestime de  $\Delta E_{ee}[\rho]$  l'énergie d'interaction coulombienne réelle :

$$\Delta E_{ee}[\rho] = E_{ee}[\rho] - \int \rho(r)v_H dr \quad (2.51)$$

La différence d'énergie cinétique  $\Delta T[\rho]$  entre le système réel et le système fictif d'électron sans interaction est :

$$\Delta T[\rho] = T[\rho] - T_{\text{fictif}}[\rho] \quad (2.52)$$

$\Delta E_{ee}[\rho]$  et  $\Delta T[\rho]$ , la correction au terme de Hartree et la déviation de l'énergie cinétique sont inconnues analytiquement. Elles définissent l'énergie d'échange corrélation :

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta E_{ee}[\rho] = \int \rho(r)v_{xc} dr \quad (2.53)$$

Le succès de la DFT est conditionné par le choix de  $v_{xc}$ .

### L'approximation locale de la densité

Dans la méthode *Local Density Approximation*, le milieu électronique inhomogène est considéré comme localement homogène. On le traite comme un gaz d'électron homogène de densité  $\rho(r)$ . Ce qui conduit, pour  $E_{xc}^{\text{LDA}}$ , à l'expression :

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (2.54)$$

où  $\epsilon_{xc}$  est la densité d'énergie d'échange corrélation électronique. Elle est séparable en une contribution d'échange et une de corrélation :

$$\epsilon_{xc}[\rho(r)] = \epsilon_x[\rho(r)] + \epsilon_c[\rho(r)] \quad (2.55)$$

La forme de la densité d'énergie d'échange est connue exactement :

$$\epsilon_x[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} [\rho(r)]^{1/3} \quad (2.56)$$

Cependant, on ne connaît pas la solution exacte de la densité d'énergie de corrélation d'un gaz uniforme. Il existe néanmoins diverses fonctions pour l'approcher. Le modèle le plus couramment utilisé est celui de Vosko, Wilk et Nusair  $\epsilon_c^{\text{VWN}}$  [28].

Cette approximation donne de bons résultats sur les systèmes ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace. Par contre, en raison d'un mauvais comportement asymptotique, les systèmes ioniques et les dissociations sont très mal décrits.

### Les fonctionnelles GGA

Pour une meilleure description des milieux inhomogènes, on introduit une dépendance au gradient de la densité  $\nabla(\rho(r))$ . Cette correction par le gradient est appelée Approximation du Gradient Généralisé (*Generalized Gradient Approximation*). La formulation générale de ces fonctionnelles non-locales est la suivante :

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho, \nabla(\rho(r))] = \int f(\rho(r), \nabla(\rho(r))) dr \quad (2.57)$$

Il existe plusieurs types de fonctionnelles non locales : la fonctionnelle d'échange-corrélation de Perdew et Wang [29,30], la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [31] et la fonctionnelle de corrélation LYP [32] de Lee, Yang et Parr notamment.

Les fonctionnelles GGA permettent d'obtenir des géométries et des énergies de liaisons meilleures qu'en LDA, les systèmes ioniques sont mieux décrits. Toutefois, elles conservent un mauvais comportement asymptotique. Les fonctionnelles méta-GGA, extension du modèle GGA, introduisent une dépendance au laplacien de la densité  $\Delta(\rho(r))$  afin de mieux traiter l'inhomogénéité du milieu.

### Les fonctionnelles hybrides

Il existe une troisième génération de fonctionnelles comportant un terme d'échange exact de type Hartree-Fock calculé à partir des orbitales Kohn-Sham. Ces fonctionnelles sont paramétrées pour s'ajuster au mieux à un jeu de molécules de référence, de sorte que certains leur dénie le qualificatif de *ab initio*.

La fonctionnelle la plus connue est B3LYP [33,34], le 3 se rapportant aux trois paramètres empiriques. Son énergie d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = aE_x^{\text{LDA}} + (1-a)E_x^{\text{HF}} + bE_x^{\text{B88}} + (1-c)E_c^{\text{VWN}} + cE_c^{\text{LYP}} \quad (2.58)$$

où

$$a = 0.80 \quad b = 0.72 \quad \text{et} \quad c = 0.81 \quad (2.59)$$

La fonctionnelle B3LYP, ajustée à cet effet, donne des résultats remarquables pour les énergies de liaison. Par contre, l'utilisation du terme d'échange exact de type Hartree-Fock nécessite une base étendue. Les géométries obtenues ont une plus grande dépendance à la qualité des bases que celles obtenues par le biais des fonctionnelles GGA et LDA.

La description complète d'un système quantique par la seule densité électronique représente une alternative efficace aux méthodes basées sur la fonction d'onde. Comparée à celles-ci, la limite de précision est atteinte par l'utilisation de bases atomiques de qualité triple  $\zeta$ . L'imprécision résiduelle résulte de l'imperfection de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Cette exigence moins grande au niveau des bases utilisées et la diminution du nombre de variables, font de la DFT une méthode particulièrement adaptée aux grandes molécules. La DFT est très utile pour des optimisations de géométrie.

Toutefois, de part la monodéterminantalité de son formalisme, certains états profondément multidéterminantaux ne peuvent être calculés. De plus, l'accès à l'unique état fondamental de chaque symétrie limite l'étude des états excités. On peut noter que l'approche TD-DFT [35] (*Time-Dependent DFT*) permet d'accéder aux états excités d'une même symétrie.



## Bibliographie

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **79**, 361 (1926).
- [2] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **79**, 489 (1926).
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [4] W. Pauli, *Z. Physik* **16**, 155 (1923).
- [5] W. Pauli, *W. Phys. Rev.* **58**, 719 (1940).
- [6] W. Pauli, *Rev. Mod. Phys.* **13**, 203 (1951).
- [7] J. Slater, *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929).
- [8] D. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [9] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930).
- [10] S. M. Blinder, *Am. J. Phys.* **33**, 431 (1965).
- [11] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [12] G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc.* **A205**, 541 (1951).
- [13] J. Lennard-Jones, *Trans. Faraday Soc.* **25**, 668 (1929).
- [14] B. Roos, P. Taylor, P. Siegbahn, *Chem. Phys.* **48**, 157 (1980).
- [15] B. Roos, *Int. J. Quantum Chem.* **S14**, 175 (1980).
- [16] P.-A. Malmqvist, A. Rendell, B. O. Roos, *J. Phys. Chem* **94**, 5477 (1990).
- [17] C. Møller, M. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [18] C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger, J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **114**, 10252 (2001).
- [19] C. Angeli, R. Cimiraglia, J.-P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* **350**, 297 (2001).
- [20] C. Angeli, R. Cimiraglia, J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **117**, 9138 (2002).
- [21] K. Andersson, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* **94**, 5483 (1990).
- [22] K. Andersson, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **96**, 1218 (1992).
- [23] J. Finley, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, L. Serrano-Andres, *Chem. Phys. Lett.* **288**, 299 (1998).
- [24] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [25] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**, 602 (1927).
- [26] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [27] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [28] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [29] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [30] J. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **54**, 16533 (1996).

- 
- [31] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [32] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [33] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).
- [34] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- [35] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).



# Chapitre 3

## États excités de l'américyle $\text{AmO}_2^{n+}$ (n=1,2 et 3)

### 3.1 Avant-propos

La description précise de la structure électronique de l'état fondamental et des états excités des molécules contenant des éléments lourds est un défi pour la chimie quantique. Plusieurs difficultés méthodologiques se conjuguent. La présence d'atomes lourds dans une molécule implique la nécessité de prendre en compte les effets relativistes, *i.e.* les effets scalaires et l'interaction spin-orbite. De plus, il faut décrire correctement la corrélation électronique. Le nombre élevé d'électrons caractérisant ces systèmes nécessite de faire des compromis méthodologiques. Ainsi, il faut une méthode permettant une description équilibrée des effets relativistes et de la corrélation électronique.

À des fins méthodologiques, la spectroscopie de l'américyle à divers degrés d'oxydation a été reproduite selon différentes approches. Le choix de l'américyle s'est fait sur la possibilité de l'étudier par des méthodes relativistes à quatre composantes. En outre, sur ce système aucun calcul n'avait été fait auparavant.

Dans une première partie, les compléments théoriques, les différentes méthodes relativistes utiles à l'étude de l'américyle sont développées : 4c-CISD, 2c-DFT et SO-CASSCF/CASPT2. Les résultats de la comparaison 4c-CISD et SO-CASSCF/CASPT2 sont présentés dans l'article ; en *addenda*, la méthode 2c-DFT est confrontée aux résultats des méthodes précédentes.

## 3.2 Compléments théoriques : chimie quantique relativiste

La théorie de la relativité restreinte, émise simultanément en 1905 par Einstein [1,2] et Poincaré [3], formule deux postulats :

1. *Les lois de la physique sont les mêmes dans tous les référentiels inertiels.*
2. *La vitesse de la lumière dans le vide a la même valeur dans tous les référentiels inertiels.*

En conséquence, il faut considérer le temps comme une dimension au même titre que les coordonnées d'espace. La description relativiste d'une particule requiert donc quatre coordonnées : trois coordonnées d'espace et une coordonnée de temps.

Dans un système quadri-dimensionnel, le passage d'un système de coordonnées à un autre est décrit par les transformations de Lorentz [4]. Donc, postuler que les lois de la physique sont les mêmes dans tous les référentiels inertiels impose aux équations les décrivant d'être invariantes par transformation de Lorentz. L'équation de Schrödinger n'étant pas invariante par transformation de Lorentz, une autre équation est nécessaire.

En 1928, Dirac [5–7] formule une équation décrivant le comportement des fermions compatible à la fois avec les principes de la relativité restreinte et ceux de la mécanique quantique. C'est le point de départ de la mécanique quantique relativiste.

### 3.2.1 Équation de Dirac

#### L'équation de Dirac pour une particule libre

L'équation relativiste proposée par Dirac pour décrire l'évolution dans le temps d'une particule libre s'écrit :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = (c \cdot \boldsymbol{\alpha} \mathbf{p} + \beta mc^2) |\Psi\rangle \quad (3.1)$$

où  $\boldsymbol{\alpha}$  et  $\beta$  sont des matrices  $4 \times 4$  :

$$\boldsymbol{\alpha}_x = \begin{pmatrix} 0_2 & \boldsymbol{\sigma}_x \\ \boldsymbol{\sigma}_x & 0_2 \end{pmatrix}; \boldsymbol{\alpha}_y = \begin{pmatrix} 0_2 & \boldsymbol{\sigma}_y \\ \boldsymbol{\sigma}_y & 0_2 \end{pmatrix}; \boldsymbol{\alpha}_z = \begin{pmatrix} 0_2 & \boldsymbol{\sigma}_z \\ \boldsymbol{\sigma}_z & 0_2 \end{pmatrix}; \beta = \begin{pmatrix} I_2 & 0_2 \\ 0_2 & I_2 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

$I_2$  est une matrice unitaire  $2 \times 2$ ,  $0_2$  est une matrice nulle  $2 \times 2$  et les  $\boldsymbol{\sigma}_i$  sont les trois matrices de Pauli

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

À l'instar de l'équation de Schrödinger seuls les états stationnaires nous intéressent. La fonction d'onde relativiste peut être décomposée comme un produit d'une fonction d'espace et de temps, nous pouvons donc séparer la dépendance temporelle. L'équation de Dirac indépendante du temps pour une particule libre s'écrit :

$$\begin{pmatrix} mc^2 I_2 & c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & -mc^2 I_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi^L \\ \Psi^S \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Psi^L \\ \Psi^S \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

Cette équation a quatre dimensions. La fonction d'onde relativiste est donc un quadri-spineur :

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi^L \\ \Psi^S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Psi^{L\alpha} \\ \Psi^{L\beta} \\ \Psi^{S\alpha} \\ \Psi^{S\beta} \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

Deux des degrés de liberté supplémentaires de la fonction d'onde sont associés à l'introduction du spin, notés  $\alpha$  et  $\beta$ . Les deux autres sont dûs au fait que l'équation de Dirac permet à la fois de décrire l'électron et son antiparticule le positron. En effet, la résolution de l'équation de Dirac indépendante du temps pour une particule libre conduit à deux types de solutions d'énergie opposée, *i.e.* les solutions électroniques appartenant au continuum d'énergie positive  $E \geq mc^2$  et les solutions positroniques appartenant au continuum d'énergie négative  $E \leq -mc^2$ . Par commodité, on déplace l'axe d'énergie d'une valeur constante de  $-mc^2$  (FIG. 3.1). Les solutions électroniques et positroniques possèdent chacune deux grandes composantes  $\Psi^L$  et deux petites composantes  $\Psi^S$ . Si l'on s'intéresse aux électrons le quadri-spineur est essentiellement développé sur les grandes composantes.

Afin d'appréhender ce double continuum (FIG. 3.1), nous pouvons utiliser le modèle de Dirac. Dans ce modèle on définit un nouveau vide où tous les états d'énergie négative sont occupés par des électrons inobservables et tous les états d'énergie positive sont inoccupés. Ces états d'énergie négative étant occupés, l'ajout d'un électron dans le vide se fait dans les états d'énergie positive. Dû au principe d'exclusion de Pauli, cet électron ne peut pas tomber dans l'abysse énergétique. En excitant un électron inobservable vers le continuum d'énergie positive, on crée un électron et un trou positivement chargé dans le vide, le positron. La barrière d'énergie pour cette création de paire électron-positron est de  $2mc^2$ , elle est bien supérieure aux énergies mises en jeu en chimie. Ce modèle est limité car il considère la charge du vide comme infiniment négative. Une meilleure description, que nous ne développerons pas, est donnée par l'électrodynamique quantique.

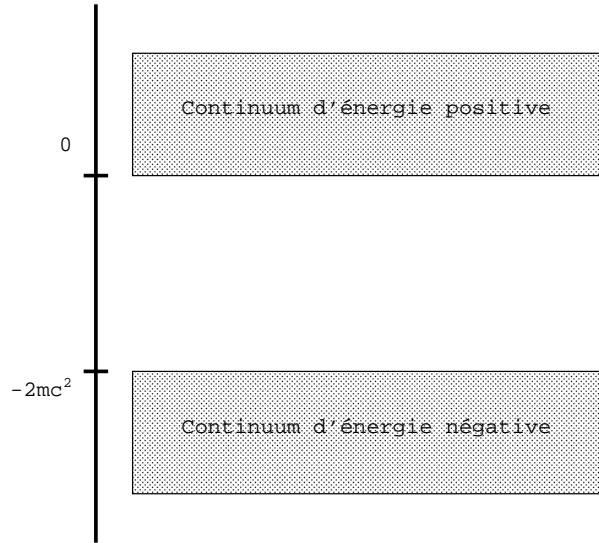


FIG. 3.1 – Représentation schématique des solutions électroniques et positroniques d'une particule libre.

### L'équation de Dirac dans un champ atomique ou moléculaire

En introduisant le potentiel  $V$  d'un noyau fixe, l'équation de Dirac monoélectronique indépendante du temps s'écrit :

$$\begin{pmatrix} VI_2 & c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & (V - 2mc^2)I_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi^L \\ \Psi^S \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Psi^L \\ \Psi^S \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

Cette équation est exactement résolue pour les hydrogénoïdes. Elle peut être réécrite de manière compacte telle que :

$$\hat{h}^D |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (3.7)$$

où, l'hamiltonien monoélectronique  $\hat{h}^D$  s'écrit :

$$\hat{h}^D = c\boldsymbol{\alpha}\mathbf{p} + \beta mc^2 + V \quad (3.8)$$

Pour les systèmes polyélectroniques, seule une solution approchée est obtenue. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, dans laquelle les électrons évoluent dans le champ fixe des noyaux, on utilise l'hamiltonien polyélectronique de Dirac-Coulomb-Breit. Il s'écrit :

$$\hat{H} = \sum_i^n \hat{h}_i^D + \sum_{i<j}^n g_{ij}^{CB} \quad (3.9)$$

où  $g_{ij}^{CB}$  est l'interaction électron-électron de Coulomb-Breit et  $\hat{h}_i^D$  est l'hamiltonien monoélectronique de Dirac :

$$\hat{h}_i^D = c\boldsymbol{\alpha}_i\mathbf{p}_i + \beta_i m_i c^2 + V(r_i) \quad (3.10)$$

$V(r_i)$  est le potentiel créé par l'ensemble des noyaux sur l'électron  $i$  à la position  $r_i$ .

L'opérateur coulombien  $\frac{1}{r_{ij}}$  d'interaction électron-électron utilisé dans le formalisme non relativiste n'est pas invariant par transformation de Lorentz. Il est nécessaire d'ajouter une correction relativiste approximative obtenue par l'électrodynamique quantique et connue sous le nom d'interaction de Breit  $g_{ij}^{\text{Breit}}$ .

$$g_{ij}^{CB} = \frac{1}{r_{ij}} + g_{ij}^{\text{Breit}} \quad (3.11)$$

L'interaction de Breit peut elle-même être décomposée en interaction de Gaunt [8] et de jauge :

$$g_{ij}^{\text{Breit}} = \underbrace{-\frac{c\alpha_1 \cdot c\alpha_2}{c^2 r_{12}}}_{g_{ij}^{\text{Gaunt}}} - \underbrace{\frac{(c\alpha_1 \cdot \nabla_1)(c\alpha_2 \cdot \nabla_2)r_{12}}{2c^2}}_{g_{ij}^{\text{jauge}}} \quad (3.12)$$

L'interaction de Gaunt,  $g_{ij}^{\text{Gaunt}}$ , inclut les corrections dues aux contributions magnétiques, *i.e.* spin-spin, orbite-orbite et spin-orbite.  $g_{ij}^{\text{jauge}}$ , l'interaction de jauge décrit les effets de retardation induits par le choix d'une valeur finie pour la vitesse de la lumière.

### 3.2.2 Effets relativistes en chimie

La différence de physique décrite par l'équation de Dirac par rapport à l'équation de Schrödinger pour des systèmes chimiques porte le nom d'effets relativistes [9, 10].

#### Les effets relativistes sur les atomes

L'équation de Dirac monoélectronique dans un champ atomique (3.6) est exactement résolue pour les hydrogénoïdes et peut être développée, quand  $\frac{Z}{c}$  est faible, tel que :

$$E = -\frac{Z^2}{2n^2} + \frac{Z^4}{2n^4 c^2} \left( \frac{3}{4} - \frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right) \quad (3.13)$$

où  $n$  est le nombre quantique principal,  $Z$  la charge nucléaire et  $j$  le moment angulaire total. Pour le premier terme, on retrouve l'énergie non-relativiste obtenue par résolution de l'équation de Schrödinger. Le second terme, la correction relativiste, est négatif ( $n \geq j + \frac{1}{2}$ ). Cette correction croît comme  $\frac{Z^4}{n^4}$  : les effets relativistes sont importants pour les atomes lourds et en particulier pour leurs couches profondes. Pour les hydrogénoïdes, cette correction va conduire à une stabilisation énergétique des orbitales. De plus, une dépendance au nombre quantique  $j$  apparaît dans la correction. Il y a une levée de dégénérescence des niveaux  $j$  des différentes couches  $n$ , c'est l'éclatement spin-orbite (FIG. 3.2); il



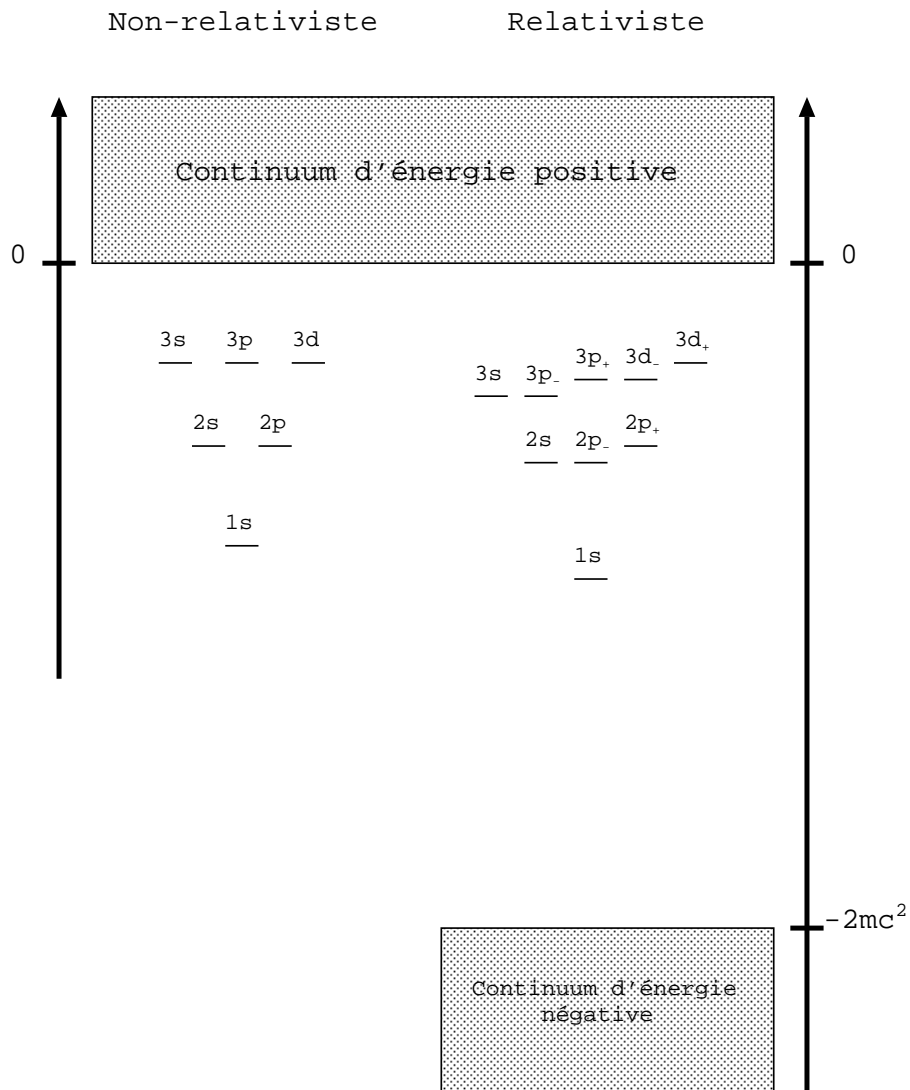


FIG. 3.2 – Représentation schématique des spectres non-relativistes et relativistes de l'hydrogène. Les différences d'énergie ne sont pas à l'échelle.

résulte de l'interaction du spin de l'électron avec le champ magnétique créé par le noyau en mouvement dans son propre référentiel. Une comparaison schématique du spectre de l'hydrogène non-relativiste et relativiste permet d'illustrer ces effets relativistes FIG. 3.2.

Pour les atomes polyélectroniques, la correction relativiste est décomposée en deux types d'effets distincts : les effets scalaires et les effets vectoriels appelés couplage spin-orbite.

Les effets relativistes scalaires sont la conséquence de l'accroissement relativiste de la masse des particules en fonction de leurs vitesses. Cette augmentation dépend de  $\gamma$ , le facteur de contraction de FitzGerald-Lorentz :

$$m = m_0 \cdot \gamma \ ; \ \gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (3.14)$$

où  $m_0$  est la masse au repos,  $v$  la vitesse de l'électron et  $c$  la vitesse de la lumière. L'augmentation relativiste de leurs masses va diminuer le rayon de Bohr  $a_0$  de leurs orbitales :

$$a_0 = \frac{\hbar}{me^2} \quad (3.15)$$

Les électrons proches du noyau ont une vitesse plus importante, leur rapport ( $v/c$ ) devient non négligeable. Ainsi, les orbitales ayant une densité de probabilité élevée proche du noyau vont être stabilisées par contraction relativiste, ce sont les *effets relativistes scalaires directs*. Ces effets directs affectent les orbitales de type  $s$  et, dans une moindre mesure, les orbitales de type  $p$ . Cette contraction, en augmentant l'écrantage de la charge nucléaire, va déstabiliser les orbitales  $d$  et  $f$ . Elles subissent une expansion relativiste, ce sont les *effets relativistes scalaires indirects*.

Les effets relativistes vectoriels, ou *couplage spin-orbite*, résultent de l'interaction du spin de l'électron avec le champ magnétique créé par les autres charges (le noyau et les autres électrons) en mouvement dans son propre référentiel. Les degrés de liberté associés au spin et à l'espace étant couplés,  $\hat{j}$  est le bon nombre quantique. Ainsi, le couplage spin-orbite conduit à une levée de dégénérescence des couches où  $l > 0$  en deux niveaux. Il y a déstabilisation des niveaux  $j = l + \frac{1}{2}$  et stabilisation des niveaux  $j = l - \frac{1}{2}$ .

### Les conséquences des effets relativistes sur les atomes et sur les molécules

Les effets relativistes scalaires modifient les énergies orbitales. Ainsi, ils ont une incidence sur les propriétés atomiques. Leur prise en compte est nécessaire pour une meilleure compréhension de la chimie et une meilleure corrélation avec les résultats expérimentaux. À titre d'exemple, les transitions optiques  $5d-6s$  pour l'argent sont dans l'ultraviolet. Pour l'or, par déstabilisation de la couche  $5d$

et stabilisation de la couche  $6s$ , ces mêmes transitions se font dans le visible expliquant la différence de couleur entre les deux métaux. Autre illustration, par rapport à l'étain le degré d'oxydation IV du plomb n'est plus accessible. La contraction relativiste de la couche  $6s$  ("inert-pair effect") augmente fortement le troisième et quatrième potentiel d'ionisation. Ce même effet augmente l'affinité électronique de l'or. Les configurations électroniques diffèrent entre la quatrième et la cinquième ligne passant de  $5s^1 4d^n$  à  $6s^2 5d^{n-1}$ . De manière générale, les effets relativistes permettent d'expliquer les différences de physique d'éléments d'une même famille.

Par couplage spin-orbite, il y a diminution de la symétrie. Cette abaissement de symétrie est indispensable pour expliquer les transitions interdites dans le cadre non relativiste. Les multiplets  $LS$  éclatent en  $J = L + S$  niveaux, cet éclatement est essentiel pour la compréhension des spectres atomiques. Dans les éléments lourds, il conduit à un enchevêtrement des niveaux atomiques. Du point de vue énergétique, l'interaction spin-orbite est stabilisante.

### Les conséquences des effets relativistes sur les molécules

De la même façon les propriétés spectroscopiques et structurales des molécules vont être modifiées.

La forme et les énergies des orbitales atomiques étant affectées par les effets relativistes, il y a une répercussion sur les orbitales moléculaires. Outre l'influence sur la spectroscopie, les propriétés structurales des molécules vont être modifiées.

Selon le type d'orbitales atomiques en jeu dans la liaison, les effets relativistes scalaires provoquent, tour à tour, une contraction ou une augmentation des longueurs de liaison. Leurs énergies, les fréquences de vibration associées et leurs constantes de force sont elles aussi modifiées.

L'interaction spin-orbite entraîne une stabilisation des systèmes, cet effet étant particulièrement important pour les atomes lourds. Toutefois, comparée aux atomes qui composent le système, cette stabilisation est dans la majorité des cas moindre. Ainsi, l'interaction spin-orbite a tendance à diminuer les énergies de dissociation.

### 3.2.3 Hamiltoniens transformés

En chimie, seules les solutions électroniques nous intéressent. Ces solutions étant principalement développées sur les grandes composantes du quadri-spineur, il est avantageux de découpler les grandes et les petites composantes. Ceci est réalisé en supprimant les termes hors-diagonaux de l'hamiltonien via une transformation unitaire, on obtient ainsi un hamiltonien à deux composantes.

### La transformation unitaire à deux composantes

L'hamiltonien découplé diagonal par bloc est obtenu par une transformation unitaire effectuant un découplage formel des grandes et petites composantes :

$$\hat{H}_{\text{découplé}} = \hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{U} = \begin{bmatrix} \hat{h}_+ & 0 \\ 0 & \hat{h}_- \end{bmatrix} \quad (3.16)$$

où  $\hat{H}$  est l'hamiltonien de Dirac et  $\hat{U}$  est la transformation exacte. Cette transformation s'écrit comme le produit de deux transformations :

$$\hat{U} = \hat{U}_1 \hat{U}_2, \quad \hat{U}_1 = \begin{bmatrix} 1 & -\chi^\dagger \\ \chi & 1 \end{bmatrix}, \quad \hat{U}_2 = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{1+\chi^\dagger\chi}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{1+\chi\chi^\dagger}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} N^+ & 0 \\ 0 & N^- \end{bmatrix} \quad (3.17)$$

$\hat{U}_1$  découple les composantes et  $\hat{U}_2$  rétablit la normalisation.  $\chi$  est l'opérateur assurant le couplage exact entre les grandes et les petites composantes :

$$\Psi^S = \chi \Psi^L \quad (3.18)$$

Ainsi, on obtient l'hamiltonien à deux composantes  $\hat{h}_+$ . Cet hamiltonien décrit les états d'énergie positive :

$$\hat{h}_+ = N_+ [H_{11} + H_{12}\chi + \chi^\dagger H_{21} + \chi^\dagger H_{22}\chi] N_+ \quad (3.19)$$

### Le couplage exact entre les petites et grandes composantes

L'équation de Dirac (3.6) peut être écrite sous la forme d'un système de deux équations couplées :

$$\begin{cases} V\Psi^L + c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}\Psi^S = E\Psi^L \\ c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}\Psi^L + (V - 2mc^2)\Psi^S = E\Psi^S \end{cases} \quad (3.20)$$

En déduisant  $\Psi^S$  de la seconde équation :

$$\Psi^S = \frac{1}{2mc} \left[ 1 + \frac{E - V}{2mc^2} \right]^{-1} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}\Psi^L \quad (3.21)$$

on obtient  $\chi$  :

$$\chi = \frac{1}{2mc} B(E) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \quad (3.22)$$

où  $B(E)$  est un opérateur dépendant de l'énergie :

$$B(E) = \left[ 1 + \frac{E - V}{2mc^2} \right]^{-1} \quad (3.23)$$

Le couplage exact  $\chi$  nécessite la connaissance de l'énergie du système, ce qui revient à résoudre l'équation de Dirac. Il est donc indispensable d'approximer ce couplage pour obtenir un hamiltonien découplé.

Dans le cas d'une particule libre ( $V = 0$ ), le couplage exact s'écrit :

$$\chi_p = \frac{c}{E + 2mc^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} = \frac{c}{E_p + mc^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \quad (3.24)$$

où  $E_p$  est la solution électronique de l'équation de Dirac pour une particule libre :

$$E_p = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} \quad (3.25)$$

### La transformation de Foldy-Wouthuysen et l'hamiltonien de Pauli

En utilisant le développement en série suivant pour l'opérateur  $B(E)$  :

$$B(E) = \left[ 1 + \frac{E - V}{2mc^2} \right]^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left( \frac{V - E}{2mc^2} \right)^n \quad (3.26)$$

et en s'arrêtant à l'ordre 0, afin de supprimer la dépendance énergétique, on obtient  $\chi$  le couplage approximatif tel que :

$$\chi = \frac{1}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \quad (3.27)$$

On utilise ce couplage approximatif dans l'équation (3.19) pour réaliser la transformation de Foldy-Wouthuysen [11] sur l'hamiltonien de Dirac dans un champ atomique, défini à l'équation (3.6). On développe les facteurs de normalisation  $N_+$ . En ne retenant que les termes d'ordre  $c^{-2}$ , on aboutit à un hamiltonien décrivant les états d'énergie positive tel que :

$$\hat{h}_+ = \hat{h}_{nr} + \frac{1}{4m^2 c^2} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) V (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) - \frac{p^4}{8m^3 c^2} - \frac{p^2 V}{8m^2 c^2} - \frac{V p^2}{8m^2 c^2} \quad (3.28)$$

après quelques simplifications, on obtient l'hamiltonien de Pauli :

$$\hat{h}_{\text{Pauli}} = \hat{h}_{nr} + \underbrace{-\frac{p^4}{8m^3 c^2}}_{\text{masse-vitesse}} + \underbrace{\frac{1}{8m^2 c^2} (\vec{\nabla}^2 \hat{V})}_{\text{Darwin}} + \underbrace{\frac{1}{4m^2 c^2} \vec{\sigma} \cdot [(\vec{\nabla} \hat{V}) \times \vec{p}]}_{\text{spin-orbite}} \quad (3.29)$$

À l'hamiltonien non-relativiste s'ajoute le terme scalaire de Darwin décrivant le mouvement oscillatoire de l'électron autour de sa position moyenne (*Zitterbewegung*) et le terme scalaire de masse-vitesse représentant la correction de l'énergie due à la variation relativiste de la masse avec la vitesse. La composante vectorielle dépendant des matrices de spin de Pauli  $\sigma$  est l'interaction spin-orbite.

L'hamiltonien de Pauli, bien qu'utile pour décomposer les différents effets liés à la relativité, n'est pas variationnellement stable. En effet, il contient des opérateurs hautement singuliers comme le terme de masse-vitesse qui, de part son signe négatif, conduit à un terme très attractif pour les électrons de moment cinétique élevé.

### L'hamiltonien ZORA

Pour s'affranchir du problème de singularité des opérateurs dans le but d'obtenir un hamiltonien variationnellement stable, on réécrit l'opérateur  $B(E)$  afin d'aboutir à un autre paramètre de développement :

$$B(E) = \frac{2mc^2}{2mc^2 - V} \left[ 1 + \frac{E}{2mc^2 - V} \right]^{-1} \quad (3.30)$$

ce qui conduit à un couplage approximatif  $\chi$  :

$$\chi = \frac{c}{2mc^2 - V} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \quad (3.31)$$

En utilisant cette nouvelle définition du couplage dans l'équation (3.19), on obtient l'hamiltonien de Foldy-Wouthuysen régulier  $\hat{h}^{RFW}$  :

$$\hat{h}^{RFW} = N^+ \left[ V + (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \frac{c^2}{2mc^2 - V} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \right] N^+ \quad (3.32)$$

Un développement du facteur de normalisation  $N^+$  à l'ordre zéro conduit à l'hamiltonien régulier d'ordre zéro ZORA [12–15, 15] (*Zeroth-Order Regular Approximation*). L'hamiltonien ZORA, qui est simplement le terme entre crochet de l'équation (3.32), s'écrit :

$$\hat{h}^{ZORA} = V + \frac{1}{2m} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \frac{1}{1 - \frac{V}{2mc^2}} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \quad (3.33)$$

En effectuant un développement systématique en  $c^{-2}$  de  $\hat{h}^{ZORA}$ , on obtient :

$$\hat{h}^{ZORA} = \hat{h}_{nr} + \frac{1}{4m^2c^2} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) V (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \quad (3.34)$$

Cette nouvelle formulation permet une comparaison avec l'hamiltonien de Pauli, défini à l'équation (3.28). L'hamiltonien ZORA n'a pas de correction masse-velocité, il ne contient qu'une partie du terme de Darwin mais il inclut toute l'interaction spin-orbite. L'erreur est importante pour les couches profondes. Pour la valence, les énergies sont proches de celles obtenues par résolution de l'équation de Dirac.

Afin de corriger les erreurs scalaires sur l'énergie, il faut développer le facteur de normalisation à des ordres supérieurs (FORA et IORA [16]). Une autre alternative consiste à corriger directement les énergies obtenues via l'hamiltonien ZORA :

$$E_i^{\text{corrigé}} = \frac{1}{1 + \langle \psi_i | \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{c^2}{2mc^2 - V} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} | \psi_i \rangle} E^{ZORA} \quad (3.35)$$

### L'hamiltonien de Douglas-Kroll-Heß

Un autre hamiltonien variationnellement stable est obtenu par la transformation de Douglas-Kroll-Heß [17–19]. On procède à une série de transformations unitaires  $\hat{U}$  sur l'hamiltonien de Dirac qui découple de manière itérative les petites et les grandes composantes.

La première d'entre elles est la transformation de Foldy-Wouthuysen pour les particules libres. Elle est définie tel que :

$$\hat{U}_{(0)} = \begin{bmatrix} 1 & -\chi_p^\dagger \\ \chi_p & 1 \end{bmatrix} N_p \quad (3.36)$$

où  $\chi_p$  est le couplage exact entre les composantes, défini à l'équation (3.24), et  $N_p$  est le facteur de normalisation d'une particule libre tel que :

$$N_p = \frac{1}{\sqrt{1 + \chi_p^\dagger \chi_p}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{E_p - mc^2}{E_p + mc^2}}} = \sqrt{\frac{E_p + mc^2}{2E_p}} \quad (3.37)$$

$E_p$  est la solution électronique de l'équation de Dirac pour une particule libre définie à l'équation (3.25). L'hamiltonien  $\hat{H}^1$  obtenu par cette première transformation  $\hat{U}_{(0)}^\dagger \hat{H}_D \hat{U}_{(0)}$  s'écrit :

$$\hat{H}^1 = \begin{bmatrix} T_p + N_p[V + \chi_p^\dagger V \chi_p]N_p & N_p[\chi_p, V]N_p \\ -N_p[\chi_p, V]N_p & -T_p - 2mc^2 + N_p[V + \chi_p^\dagger V \chi_p]N_p \end{bmatrix} \quad (3.38)$$

où

$$T_p = E_p - mc^2 \quad (3.39)$$

L'hamiltonien transformé  $\hat{H}^1$  possède toujours des éléments hors diagonaux. Il est nécessaire d'effectuer un découplage supplémentaire afin d'avoir une précision suffisante pour les applications chimiques. Cette seconde transformation conduit à l'hamiltonien transformé au second ordre de Douglas-Kroll-Heß noté  $\hat{H}^{DKH2}$ , il s'écrit :

$$\hat{H}^{DKH2} = \hat{H}_{11}^2 = T_p + N_p[V + \chi_p^\dagger V \chi_p]N_p + \frac{1}{2}[N_p[\chi_p, V]N_p, W]_+ \quad (3.40)$$

On continue ainsi par transformations successives ; à chaque étape on diminue l'ordre de grandeur de l'élément de couplage hors-diagonal.

### 3.2.4 Méthodes relativistes

#### Les méthodes à quatre composantes [20, 21]

L'hamiltonien de Dirac-Coulomb-Breit est utilisé dans l'analogie relativiste de l'approximation Hartree-Fock : l'approximation Dirac-Hartree-Fock. Les spineurs

moléculaires sont des vecteurs à quatre composantes. Ainsi, leur développement sur un jeu de base fini se fait sur les grandes et les petites composantes :

$$\phi_i = \begin{pmatrix} \sum_q C_{qi}^{L\alpha} \chi_q^L \\ \sum_q C_{qi}^{L\beta} \chi_q^L \\ \sum_q C_{qi}^{S\alpha} \chi_q^S \\ \sum_q C_{qi}^{S\beta} \chi_q^S \end{pmatrix} \quad (3.41)$$

où  $\chi^L$  et  $\chi^S$  sont deux jeux de fonctions de base de type gaussienne, définies à l'équation (2.21), décrivant respectivement les grandes et les petites composantes du spineur. Dus au couplage entre les grandes et les petites composantes, ces deux jeux de base ne peuvent pas être choisis indépendamment. Le couplage approximatif, défini à l'équation (3.27), nous permet de définir la relation de balance cinétique :

$$\chi^S = \frac{1}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \chi^L \quad (3.42)$$

Cette relation permet de générer les fonctions de base des petites composantes à partir des grandes. L'action de l'opérateur  $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}$  sur une fonction de base  $\chi^L$  de projection du moment angulaire  $l$  crée une fonction de base  $\chi^S$  de projection du moment angulaire  $l - 1$  (si  $l > 0$ ) et une fonction  $\chi^S$  de projection du moment angulaire  $l + 1$ .

En conséquence, pour une même précision, le nombre de primitives nécessaires pour définir le système augmente considérablement par rapport au nombre de primitives dans le formalisme non-relativiste. Le nombre d'intégrales biélectroniques requis afin de construire la matrice de Fock est divisé en trois classes :  $(LL|LL)$ ,  $(LL|SS)$  et  $(SS|SS)$ . À titre de comparaison, le nombre d'intégrales  $(LL|LL)$  est pour un même niveau de précision approximativement égal au nombre d'intégrales dans un calcul non-relativiste, le nombre d'intégrales  $(LL|SS)$  est 13 fois plus grand et celui des  $(SS|SS)$  39 fois plus grand. Des approximations pour les intégrales biélectroniques mettant en jeu les petites composantes permettent de réduire le coût de calcul.

Les groupes ponctuels de symétrie habituellement utilisés pour réduire le nombre d'intégrales dans le cadre non-relativiste ne peuvent être exploités dans les calculs relativistes. En effet, l'équation de Dirac dépendant des coordonnées de spin et d'espace, il faut définir un autre type de groupe de symétries : les groupes doubles. Ces groupes possèdent moins de représentations irréductibles, la diminution du nombre d'intégrales nécessaires au calcul est moindre que dans le cas non-relativiste. Ainsi, la taille des systèmes étudiés via des méthodes à quatre composantes est restreinte à quelques atomes.

Les méthodes corrélées traitées précédemment sont transférables dans le formalisme quatre composantes *i.e.* MP2, CI, MR-CI. Il en est de même pour les méthodes basées sur la fonctionnelle de la densité. Toutefois, le coût de calcul lié à l'augmentation des fonctions de base restreint, pour les méthodes basées sur la fonction d'onde, le niveau de corrélation pouvant être atteint.



### Les méthodes basées sur l'hamiltonien ZORA

L'utilisation de l'hamiltonien découplé ZORA permet de s'affranchir des fonctions de base des petites composantes réduisant ainsi le coût de calcul.

Les calculs, incluant les effets relativistes scalaires et spin-orbite, sont effectués dans le formalisme deux composantes en utilisant la symétrie des groupes doubles. La corrélation est prise en compte directement pas l'utilisation des méthodes basées sur la fonctionnelle de la densité. L'étude est limitée aux états fondamentaux des différentes représentations irréductibles du système.

Dans un formalisme à une composante, les effets relativistes scalaires (*spin-free*) peuvent être inclus en utilisant la partie scalaire de l'hamiltonien ZORA.

### Les méthodes basées sur l'hamiltonien de Douglas-Kroll-Heß

L'inclusion des effets relativistes scalaires et spin-orbite peut se faire dans le formalisme à une composante via la méthode en deux étapes SO-RASSI [22] (*Spin-Orbit Restricted Active Space Interaction*).

Dans une première étape, on traite uniquement la corrélation électronique au niveau CASSCF/CASPT2 le plus précisément possible sur les états dont on désire étudier le couplage par interaction spin-orbite. On utilise l'hamiltonien de Douglas-Kroll-Heß séparé de sa composante spin-orbite, on bénéficie ainsi de l'utilisation de la symétrie d'espace. Chacun des états peut être développé sur son propre jeu d'orbitale moléculaire.

Dans la seconde étape, on va coupler de manière perturbative au premier ordre ces différents états via la composante spin-orbite de l'hamiltonien à deux composantes. La corrélation est prise en compte en habillant la diagonale de la matrice spin-orbite par les énergies des états calculés dans la première étape. Pour réduire le coût de calcul, on fait une approximation sur les intégrales biélectroniques de couplage spin-orbite en utilisant l'approche AMFI [23] (*Atomic Mean Field Integrals*).

### Les pseudopotentiels

Le comportement chimique est déterminé par les électrons de valence. Les électrons de cœur sont inactifs et écrantent les charges des noyaux. On peut s'affranchir de leur traitement explicite par la méthode des potentiels effectifs de cœur atomiques (*effective core potentials*). Ces potentiels effectifs, en reproduisant les effets directs et indirects sur les orbitales de valence permettent, à moindre coût, d'inclure les effets scalaires dans un calcul non-relativiste.

## 3.3 Problématique

Différentes méthodes permettent de décrire la structure électronique de l'état fondamental et des états excités des molécules contenant des éléments lourds, parmi elles, les approches 4c-CISD, SO-CASSCF/CASPT2 et 2c-DFT.

La méthode multiconfigurationnelle 4c-CISD décrit rigoureusement les effets relativistes grâce au formalisme à quatre composantes de Dirac, la corrélation électronique est obtenue par Interaction de Configuration Simple et Double.

La méthode multiconfigurationnelle SO-CASPT2 est une méthode dite en deux étapes. Dans une première étape, la corrélation électronique est traitée le plus précisément possible au niveau CASSCF/CASPT2 sur les états dont on désire étudier le couplage par interaction spin-orbite ; on utilise l'hamiltonien découplé de Douglas-Kroll-Heß séparé de sa composante spin-orbite. Dans une seconde étape, chacun des états est couplé de manière perturbative via la composante spin-orbite de l'hamiltonien de Douglas-Kroll-Heß.

La méthode monoconfigurationnelle 2c-DFT décrit les effets relativistes par l'intermédiaire du formalisme à deux composantes via l'hamiltonien découplé ZORA, la corrélation électronique est obtenue par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

Chacune de ces méthodes a des avantages par rapport aux autres que ce soit dans la description des effets relativistes (4c-CISD), dans la description de la corrélation électronique (SO-CASPT2) ou dans le coût de calcul (2c-DFT).

Aussi, dans une étude à but méthodologique, on compare la description des états fondamentaux et excités de l'américyle aux degrés d'oxydation V, VI et VII calculées selon ces différentes approches.

Les résultats de la comparaison 4c-CISD et SO-CASSCF/CASPT2 sont présentés dans l'article ; en *addenda*, la méthode 2c-DFT est confrontée aux résultats des méthodes précédentes.

## 3.4 Article

### Référence

« A theoretical study of excited states of  $\text{AmO}_2^{n+}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) »  
F.-P. Notter, S. Dubillard and H. Bolvin, J. Chem. Phys. **128**, 164315 (2008)

*Nota bene*

Les calculs quatre composantes présentés dans l'article ont été effectués par Sébastien Dubillard.

## A theoretical study of the excited states of $\text{AmO}_2^{n+}$ , $n=1,2,3$

François-Paul Notter, Sébastien Dubillard, and Hélène Bolvin<sup>a)</sup>

Laboratoire de Chimie Quantique, Institut de Chimie de Strasbourg, UMR 7177, 4 rue Blaise Pascal  
67000 Strasbourg, France

(Received 4 December 2007; accepted 5 February 2008; published online 29 April 2008)

The ground and excited states of the  $\text{AmO}_2^+$ ,  $\text{AmO}_2^{2+}$ , and  $\text{AmO}_2^{3+}$  ions have been studied using the four-component configuration interaction singles doubles, spin-orbit complete active space self-consistent field, and spin-orbit complete active space-order perturbation theory methods. The roles of scalar relativistic effects and spin-orbit coupling are analyzed; results with different methods are carefully compared by a precise analysis of the wave functions. A molecular spinor diagram is used in relation to the four-component calculations while a ligand field model is used for the two-step method. States with the same number of electrons in the four nonbonding orbitals are in very good agreement with the two methods while ligand field and charge transfer states do not have the same excitation energies. © 2008 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2889004]

### I. INTRODUCTION

Americium was discovered in 1944–1945 as a product of the irradiation of plutonium with neutrons and as early as 1948,  $\text{Am}(\text{OH})_3$  was isolated and its absorption spectrum measured.<sup>1</sup> Thirteen americium isotopes with mass numbers 232–247 and half-lives ranging from 55 s to 7370 years are known. In aqueous solution, americium exhibits the III, IV, V, and VI oxidation states and the VII one has been reported in highly alkaline media. For oxidation states higher than V, one finds the linear dioxo form  $\text{AmO}_2^{q+}$ , as for lighter actinide atoms. The spectrum of excited states of uranyl, the only non-man-made actinyl, was observed as early as around 1850s by Brewster<sup>2</sup> and Stokes<sup>3</sup> and then has been extensively studied by different groups, the most detailed work being the study of single crystals with polarized light by Denning *et al.* in the 1970s.<sup>4,5</sup> Spectra of the heavier actinyls have been studied shortly after their discovery as summarized in the paper by Bell<sup>6</sup> in 1969 to get physical insight on the molecular structure of these compounds, but there has been few recent works on them. Absorption spectra of  $\text{Am}(\text{V})$  and  $\text{Am}(\text{VI})$  are reported in the 1950s (Refs. 7 and 8) with bands at 514 and 715 nm for the former and 666 and 992 nm for the latter. Spectra have been refined and smaller bands have been characterized<sup>9,10</sup> and the bands have been assigned by Varga *et al.* using a free atom model.<sup>11</sup> The spectrum of oxidation states III to VI in sodium carbonate and sodium bicarbonate medium has been measured by Bourges *et al.*<sup>12</sup> in 1983:  $\text{Am}(\text{III})$  absorbs at 506 nm,  $\text{Am}(\text{IV})$  at 369, 383, and 506 nm, and  $\text{Am}(\text{VI})$  at 369, 383, and 606 nm. The spectrum for  $\text{Am}(\text{V})$  is quite silent.

The accurate description of excited states of molecules containing heavy atoms is still a challenging task because of the necessity to describe on the same footing correlation and spin-orbit coupling (SOC) effects with ground states that have a multiconfigurational character. The molecular orbital diagram and the implication of the  $5f$  orbitals localized on

the actinide atom were understood in the 1960s.<sup>13,14</sup> The first theoretical descriptions of the excited states of actinyls were in the framework of ligand field theory<sup>15</sup> and then the relativistic  $X\alpha$  transition state method was used to determine the excited states of uranyl that has a closed shell ground state.<sup>16–18</sup> It is only since less than a decade that it is possible to calculate such spectra including SOC and correlation with *ab initio* methods; correlation is included either perturbatively such as complete active space second-order perturbation theory (CASPT2) or variationally with configuration interaction (CI). In the first case, SOC has to be added in the last step as spin-orbit restricted active space state interaction (SO-RASSI) or effective and polarized CI spin-orbit approach methods while it can be described either at the last step or on the same time as correlation for the latter. The spectrum of  $\text{UO}_2^{2+}$  has been recently studied using a two-component (2c) time-dependent density functional theory (TD-DFT) method<sup>19</sup> and four-component (4c) TD-DFT is now available. Excited states of  $\text{UO}_2^{2+}$  in the gaseous and crystalline phases,<sup>20–22</sup>  $\text{UO}_2$ ,<sup>23,24</sup>  $\text{NpO}_2^{2+}$ , and  $\text{NpO}_2^+$ ,<sup>25</sup> and  $\text{PuO}_2^{2+}$  (Refs. 26 and 27) have already been described. Recently, the Fock-space coupled-cluster method has been applied to  $\text{NpO}_2^{2+}$  and  $\text{NpO}_2^+$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$ ,<sup>28</sup> and  $\text{UO}_2^{2+}$  and  $\text{UO}_2$  (Ref. 29) giving very good accuracy compared to experimental data.

Few *ab initio* calculations have been performed on molecules containing an americium atom and to our knowledge, these studies concern only the ground states;  $\text{AmF}_3$  and  $\text{AmCl}_3$  have been described by Vetere *et al.*<sup>30</sup> while hydrated americium has been described by Vallet *et al.*<sup>31</sup> The aim of this paper is the theoretical description of the excited states of the  $\text{AmO}_2^{q+}$  ions for  $q=1,2,3$  where the Am atom is in oxidation states V, VI, and VII, respectively. Experimental data are quite scarce for these molecules; we will therefore focus on the comparison between methods. Two methods are compared: the 4c method with restricted CI in the valence space and the two-step methods spin-orbit complete active space self-consistent field (SO-CASSCF) and spin-orbit complete active space second-order perturbation theory (SO-CASPT2).

<sup>a)</sup>Electronic mail: bolvin@chimie.u-strasbg.fr.

The states are analyzed using two models; in the first one, in the philosophy of 4c calculations, one considers a molecular spinor (MS) diagram, while in the second one, in the spirit of the two-step calculations, one considers a local SOC operator acting in the space of spin-free (SF) states.

## II. COMPUTATIONAL DETAILS

$\text{AmO}_2^{q+}$  ( $q=1, 2,$  and  $3$ ) molecules are linear species and belong to the  $D_{\infty h}$  point group. The molecular axis is aligned with the  $z$  axis. Three computer codes corresponding to three different types of methods have been used.

4c calculations have been carried out using the DIRAC code<sup>32</sup> using  $D_{\infty h}$  symmetry. Relativistic effects are introduced through a 4c wave function and correlation effects by means of configuration interaction singles doubles (CISD). These calculations were based on the Dirac–Coulomb Hamiltonian with Gaussian nuclear charge distributions.<sup>33</sup> The basis set of double- $\zeta$  quality as defined by Dyall is used for the americium atom<sup>34</sup> and the cc-pVDZ basis set of Dunning<sup>35</sup> is used for the oxygen atoms. All basis sets were used in uncontracted form with the small component basis sets generated by the unrestricted kinetic balance relation.<sup>36</sup> To perform SF calculations, the spin-orbit interaction is extinguished by simply deleting the imaginary parts of the matrix representation of the quaternion modified Dirac equation.<sup>37</sup> Nonrelativistic calculations use the Lévy–Leblond formalism and correspond to a 4c formulation of the Schrödinger equation. Orbital sets for CISD calculations are obtained performing an average of configurations SCF. In this scheme the wave function is obtained by minimizing the average energy of all determinants of the minimal complete active space (CAS) constructed by putting four ( $q=+1$ ), three ( $q=+2$ ), or two electrons ( $q=+3$ ) in the four nonbonding  $5f$  orbitals. Currently called complete open shell<sup>38</sup>, configuration interaction (COSCI) these results are referred as CASCI in the present text in accordance to MOLCAS nomenclature. A part of the correlation is introduced by performing a CAS+SD CI in the valence space (bonding  $\sigma_g$ ,  $\sigma_u$ ,  $\pi_g$ , and  $\pi_u$  and antibonding  $\sigma_g^*$ ,  $\sigma_u^*$ ,  $\pi_g^*$ , and  $\pi_u^*$  orbitals) with the minimal CAS.

Two-step methods have been carried out using the MOLCAS 6 program;<sup>39</sup> correlation effects are calculated perturbatively using the SF wave function and SOC effects are introduced at the very last step. All-electron basis sets of triple- $\zeta$  plus polarization (TZP) quality called ANO-RCC have been used;<sup>40,41</sup> for oxygen atoms, the  $14s9p4d3f$  set of primitives is contracted to  $4s3p2d1f$  while for americium atoms, the  $26s23p17d13f5g3h$  set of primitives is contracted to  $9s8p6d4f2g1h$ . Scalar relativistic effects are taken into account through the second-order Douglas–Kroll–Hess (DKH) transformation.<sup>42</sup> Wave functions have been determined by a state-averaged CASSCF calculation.<sup>43</sup> The active space is built with  $12+n$  electrons, where  $n=4, 3, 2$  for, respectively,  $q=1, 2, 3$  distributed in the  $5f$  orbitals of Am and the  $2p$  of oxygen (13 orbitals). Preliminary results for the energies of states of configurations  $5f^{n-1}6d$  and  $5f^{n-1}7s$  have been performed using an active space of  $n$  electrons spread over the  $5f$ ,  $6d$ , and  $7s$  sets of orbitals (13 orbitals). Dynamical

correlation is included by a second-order multireference perturbation method, CASPT2 (Ref. 44) with a shift of 0.2; electrons of the core are frozen, the core being defined as in the relativistic effective core potentials made by Dolg *et al.*<sup>45</sup> SOC is calculated between these SF states to first order using SO-RASSI (Ref. 46) with atomic mean field integrals (AMFI) (Ref. 47). When SO-RASSI is applied with CASSCF wave functions and energies, the method is denoted SO-CASSCF and when MultiState CASPT2 (MS-CASPT2) (Ref. 48) wave functions and energies are used, the method is denoted SO-CASPT2. All SF states up to  $30\,000\text{ cm}^{-1}$  above the ground state have been included in the SO-RASSI calculation. The  $C_{2h}$  point group is used in order to have all degenerate orbitals in the same irreducible representation. To perform nonrelativistic calculations, the basis set is first completely decontracted and then recontracted at the Hartree–Fock (HF) step without using the DKH transformation.

Some DFT calculations have been performed within an unrestricted scheme with either MOLCAS code with BLYP (Ref. 49) and B3LYP (Ref. 50) functionals and DKH transformation or ADF (Ref. 51) with the PW91 functional<sup>52</sup> and the scalar-ZORA transformation.<sup>53</sup>

## III. RESULTS

### A. Electronic structure of the molecules

The MO diagram of americyl is the same as for uranyl:<sup>54</sup> the *gerade* combinations of the  $2p$  orbitals of the two oxygen combine with the  $6d$  orbitals of the actinide atom while the *ungerade* combinations combine with the  $5f$  orbitals of the actinide atom. The bonding  $2p$  orbitals of the oxygen atoms are occupied and the  $5f$  manifold of the actinide atom is split in nonbonding  $\delta_u$  and  $\phi_u$  orbitals and antibonding  $\pi_u^*$  and  $\sigma_u^*$  orbitals; the corresponding bonding  $\sigma_u$  and  $\pi_u$  orbitals are found to have rather small  $5f$  contributions. In uranyl  $\text{UO}_2^{2+}$ , the actinide atom has the configuration  $5f^0$ , giving rise to a closed shell molecule. In  $\text{AmO}_2^{3+}$ ,  $\text{AmO}_2^{2+}$ , and  $\text{AmO}_2^+$ , the americium has the configurations  $5f^2$ ,  $5f^3$ , and  $5f^4$ , respectively, and these electrons are spread in the nonbonding  $\delta_u$  and  $\phi_u$  orbitals. In this work, all the states where the supplementary electrons compared to uranyl are in the  $\delta_u$  and  $\phi_u$  orbitals are denoted *magnetic states* because they correspond to configurations with the same number of electrons in the nonbonding orbitals. States that involve a transition of one electron from these nonbonding orbitals into the antibonding  $\pi^*$  and  $\sigma^*$ , having a large  $5f$  actinide character, are called ligand field (LF) states while states involving the transition of one electron from a bonding  $\pi$  or  $\sigma$  essentially localized on the oxygen atoms into a nonbonding one are called ligand to metal charge transfer (LMCT) states. The nature of the magnetic states can be analyzed by means of two models, depending on whether the ligand field is introduced before or after SOC. In both cases, nonbonding  $\delta_u$  and  $\phi_u$  orbitals (or spinors) are considered to be purely of the free ion. The first model, a two-step one, is useful for the analysis of results from MOLCAS: SF polyelectronic wave functions are built in a first step and SOC is considered in a second step by means of the free-ion operator  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}} = \lambda \hat{L} \cdot \hat{S}$ , where  $\hat{L}$  and  $\hat{S}$  are the

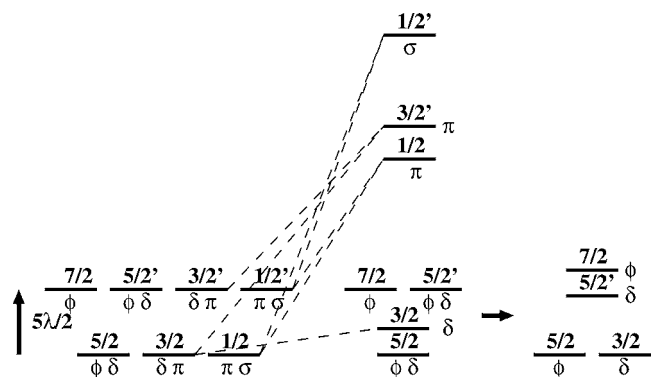


FIG. 1. MS diagram.

total electronic orbital and spin momentum operators of the unpaired electrons and  $\lambda$  the SOC constant. First-order SOC splits the states with both nonzero angular and spin momenta and second-order SOC couples the states with the same value of  $\omega$ , the absolute value of the projection of the total angular momentum on the  $z$  axis. Wave functions and SOC matrices are given in the Appendix for the lowest states of the three ions. The second model is useful to analyze results of 4c calculations. The set of  $5f$  spinors of the free ion is first split in two groups depending on the value of  $j$ , the value of the total mono-electronic angular momentum (see Fig. 1) and in a second time, the ligand field destabilizes the  $\sigma$  and  $\pi$  spinors of symmetry due to the antibonding interaction with the oxygen atoms. With such a scheme, the lowest spinor is of symmetry  $\omega=5/2_u$  (subscript  $u$  of spinors is omitted in the following) and is identical to the free-ion  $j=5/2$  spinor, i.e.,  $\psi_{5/2} = \frac{1}{\sqrt{7}}\delta_{5/2} - \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{7}}\phi_{5/2}$  (see notations in the Appendix). The second spinor, close in energy, is of symmetry  $\omega=3/2$  and is purely  $\delta$ ;  $\psi_{3/2} = \delta_{3/2}$ . According to this model, the two next spinors of symmetries  $5/2$  and  $7/2$  are degenerate and are the same as in the free ion;  $\psi'_{5/2} = \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{7}}\delta_{5/2} + \frac{1}{\sqrt{7}}\phi_{5/2}$  and  $\psi_{7/2} = \phi_{7/2}$ . There are two nonbonding spinors of symmetry  $5/2$  and in the calculations, they mix, but in the following, we will note  $5/2$  the spinor  $\phi_{5/2}$  and  $5/2'$   $\delta_{5/2}$ . To summarize, there are two groups of spinors: the low lying  $3/2$  and  $5/2$  almost degenerate and actually their relative orders depend on the number of electrons because of two-electron interaction and the excited  $5/2$  and  $7/2$  spinors. On Fig. 1, the  $5/2$  one is represented below the  $7/2$  one as they come out in the 4c calculations, but they are very close. According to 4c calculations, the subsequent spinors are  $\pi_{1/2}$  and  $\pi_{3/2}$  and finally  $\sigma_{1/2}$ .

### 1. $\text{AmO}_2^+$

The SF CASSCF ground state of  $\text{AmO}_2^+$  is of symmetry  $^5\Sigma_g^+$  with a large weight (74%) on the configuration  $\phi_u^1\phi_u^1\delta_u^1\delta_u^1$  in accordance with second Hund's rule. This state is not split by first-order SOC. There is, however, a very large coupling with magnetic excited states such that the  $0_g^+$  state becomes the ground state. The  $^5\Sigma_g^+$  SF state has only a weight of 55% once SOC is included. The SF wave function corresponds to a configuration with four unpaired electrons  $\phi_u^1\phi_u^1\delta_u^1\delta_u^1$ . The  $0_g^+$  term before SOC is a combination of six determinants with equal weight, as shown in the Appendix. It turns out

that the second-order SOC between  $^5\Sigma_g^+$  and  $^3\Sigma_g^-$  states increases strongly the weight of the closed shell determinant  $\phi_{5/2}\phi_{-5/2}\delta_{3/2}\delta_{-3/2}$ . On the contrary, 4c calculations give a picture of a closed shell configuration  $(5/2)^2(3/2)^2$  with four electrons in the two low-lying spinors; the closed shell determinant  $\phi_{5/2}\phi_{-5/2}\delta_{3/2}\delta_{-3/2}$  has finally a weight of 45%. It is noteworthy that SOC transforms an open shell configuration with four unpaired electron into a closed shell configuration. The right description is in between these two extreme simple pictures. To conclude, it seems that the best simple description of the ground state of symmetry  $0_g^+$  is the closed shell determinant  $\phi_{5/2}\phi_{-5/2}\delta_{3/2}\delta_{-3/2}$ .

The first states with configurations  $5f^36d$  and  $5f^37s$  lie  $35\,000\text{ cm}^{-1}$  above the ground state according to CASPT2 calculations.

### 2. $\text{AmO}_2^+$

The SF ground state of  $\text{AmO}_2^+$  is of symmetry  $^4\Phi_u$  with a weight of 62% on the configuration  $\phi_u^1\delta_u^1\delta_u^1$  with a close-lying state of symmetry  $^4\Delta_u$  with a weight of 66% on the configuration  $\phi_u^1\phi_u^1\delta_u^1$ . First-order SOC splits both of them in four terms, the lowest term coming from  $^4\Phi_u$  state being the  $3/2$  one that couples to second-order SOC with the  $3/2$  state coming from the SF  $^4\Delta_u$  state (see Fig. 4). Thus the ground state is of symmetry  $3/2$  state with 33% weight on the  $\phi_u^1\delta_u^1\delta_u^1$  and 18% weight on the  $\phi_u^1\phi_u^1\delta_u^1$ . The 4c calculation confirms the symmetry of the ground state; it gives two predominant determinants 44% and 35% on determinants  $\phi_{-5/2}\delta_{3/2}\delta_{5/2}$  and  $\phi_{5/2}\phi_{-5/2}\delta_{3/2}$ , respectively, in agreement with the SO-CASSCF results. While the  $\phi_{5/2}\phi_{-5/2}\delta_{3/2}$  determinant corresponds to the filling of the low-lying spinors, the  $\phi_{-5/2}\delta_{3/2}\delta_{5/2}$  one is an excited determinant.

The first states with configurations  $5f^26d$  and  $5f^27s$  lie  $55\,000$  and  $60\,000\text{ cm}^{-1}$  above the ground state, respectively, according to our CASPT2 calculations.

### 3. $\text{AmO}_2^{3+}$

The ground state of  $\text{AmO}_2^{3+}$  is of symmetry  $4_g$ . It arises from the SF state  $^3H_g$  of configuration  $\phi_u^1\delta_u^1$  that satisfies second Hund's rule. This state is split in three by SOC, the  $4_g$  state is the lowest one with a weight of 96% on the  $\phi_{5/2}\delta_{3/2}$  determinant. This is in agreement with 4c calculations in which the ground state with a large weight of 83% on the configuration with the two unpaired electrons spread over the two low-lying spinors, the  $(5/2)^1(3/2)^1$  configuration. According to our CASSCF/CASPT2 calculations, the lowest states of configurations  $5f6d$  and  $5f7s$  lie about  $80\,000$  and  $90\,000\text{ cm}^{-1}$ , respectively, above the ground state. The ground state of the isoelectronic molecule  $\text{UO}_2$  has been found to have a  $5f7s$  configuration.<sup>24,29</sup> The first  $5f^2$  state is found  $3000$  or  $10\,000\text{ cm}^{-1}$  above, depending on the method of calculation, while the first  $5f6d$  state is found  $5000\text{ cm}^{-1}$  above. The different nature of the ground state is due to the depth of the  $5f$  orbitals in americium compared to uranium.

All the ground states show a large spin polarization of the inner electrons by unpaired electrons. This can be quantified by the appearance of negative atomic spin population on oxygen atoms in the CASSCF wave function or when



TABLE I. Atomic spin population on the oxygen atoms.

		CASSF	UHF	UBLYP	UB3LYP
AmO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<sup>5</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	-0.19	-0.33	-0.25	-0.26
AmO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	<sup>4</sup> Φ <sub>u</sub>	-0.17	-0.49	-0.23	-0.26
	<sup>4</sup> Δ <sub>u</sub>	-0.16	-0.50	-0.24	-0.28
AmO <sub>2</sub> <sup>3+</sup>	<sup>3</sup> H <sub>g</sub>	-0.14	-0.90		-0.26

unrestricted methods are used (see Table I). The atomic spin population is about -0.2 electrons on each oxygen atom for the three molecules except results given by the unrestricted Hartree-Fock (UHF) method that is known to overestimate the spin polarization.

## B. Geometry optimization of the ground states

The geometries of the ions optimized with different SF methods are summarized in Table II. The two nonrelativistic methods without any inclusion of any correlation give very close results within 0.005 Å. Comparing nonrelativistic to SF results shows that the effect of the scalar relativistic effects is a lengthening of the bond of about 0.12 Å. This can be explained by the fact that the bond involves mainly the 5*f* and 6*d* orbitals of the heavy atom that expand with scalar relativistic effects. SF results and the DKH approximation give similar results to within a range of 0.005 Å. The effect of correlation is another expansion of the bond, by 0.10–0.15 Å. SF 4c-CISD results should be compared to the SF-CASSCF ones because both calculations include valence correlation in the same active space but geometry optimization with 4c-CISD method was not easy because potential curves are not completely smooth (for AmO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, there is no number). The effect of dynamical correlation (comparing CASSCF with CASPT2) is of about 0.04 Å in all cases while the effect of valence correlation (comparing the minimal CASSCF noted CASmini with CASSCF) increases from 0.05 Å in AmO<sub>2</sub><sup>+</sup> which has four electrons in the nonbonding orbitals to 0.11 Å in AmO<sub>2</sub><sup>3+</sup> with two electrons in the nonbonding orbitals.

## C. Excited states

### 1. AmO<sub>2</sub><sup>+</sup>

The energies of the excited states of AmO<sub>2</sub><sup>+</sup> with SOC-included methods are summarized in Table III. SF results can be found in Table IV. Energy levels calculated with CASSCF, CASPT2, and SO-CASPT2, are represented on

Fig. 2 in order to analyze the effect of dynamical correlation and SOC. We focus on the comparison between 4c-CISD and SO-CASSCF calculations because they include the same physics, namely, valence correlation and relativistic effects. The three first states come from the splitting of the SF ground state <sup>5</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> by second-order SOC with <sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup> state with configuration  $\phi_u^2 \delta_u^2$  and a <sup>3</sup>Π<sub>g</sub> state with configuration  $\phi_u \delta_u^3$  (see Appendix). λ can be evaluated from first-order SOC splitting of the <sup>3</sup>Π<sub>g</sub> state: one calculates SOC with SO-RASSI with only the roots corresponding to the chosen state. One finds λ=2730 cm<sup>-1</sup> using the minimal CAS. Taking for E<sub>0</sub>, E<sub>1</sub>, and E<sub>2</sub> the SF-CASSCF energies of <sup>5</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, <sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>, and <sup>3</sup>Π<sub>g</sub>, respectively, and the previous value for λ in the SOC matrices of the Appendix, one reproduces the splitting between 0<sub>g</sub><sup>+</sup>, 1<sub>g</sub>, and 2<sub>g</sub> states to within 2000 cm<sup>-1</sup>, the discrepancy being due to the neglect of the other excited states. It has to be noticed that the SO-CASSCF calculation with a minimal active space restricted to the δ and φ nonbonding orbitals gives a completely negligible second-order SOC splitting while the value of the first-order splitting of the <sup>3</sup>Π<sub>g</sub> state is of the right order of magnitude. π<sub>u</sub> and π<sub>u</sub><sup>\*</sup> have to be included in the active space to get the right splitting.

The 4c analysis is quite simple: in the 0<sub>g</sub><sup>+</sup> ground state, the four electrons are paired in the two low-lying spinors δ<sub>3/2</sub> and φ<sub>5/2</sub>. The first excited state 1<sub>g</sub> corresponds to two monoexcitations δ<sub>3/2</sub> → δ<sub>5/2</sub> and φ<sub>5/2</sub> → φ<sub>7/2</sub> with same weight, while the next state 2<sub>g</sub> corresponds to a double excitation compared to the ground state δ<sub>3/2</sub>, φ<sub>5/2</sub> → δ<sub>5/2</sub>, φ<sub>7/2</sub>. The configuration of these three states is δ<sup>2</sup>φ<sup>2</sup> and corresponds to the SO-CASSCF ones.

Concerning the subsequent states, energies and wave functions given by the two-step and 4c methods are similar and the ordering of the states is the same. When the discrepancy is large as it is the case for the first 0<sub>g</sub><sup>-</sup> state, it is due to the coupling with nonmagnetic states in the SO-CASSCF calculation. The last SO-CASSCF magnetic states are systematically 2000 cm<sup>-1</sup> too low in comparison with the 4c ones. On the other hand, there is a large discrepancy between the two methods in the description of LF states. When some correspondence is found, the states lie invariably higher at the 4c-CISD level and are often too high to be found.

The effect of dynamical correlation can be analyzed by comparing SO-CASSCF and SO-CASPT2 results: the main effect is the stabilization of the LF states in comparison with the magnetic ones of 4000–5000 cm<sup>-1</sup>. This is because some dynamical correlation is introduced in the CASSCF calculation.

TABLE II. Comparison of the equilibrium distances in Å of the ground states of the three species given by nonrelativistic and scalar relativistic methods. “\*” denotes convergence problems.

		Nonrelativistic		Relativistic spin-free								
				4c spin-free		1c DKH				scalar-ZORA UPW91		
		4c Lévy-Leblond CASmini	1c CASmini	CASmini	CISD	CASmini	CASSCF	CASPT2	UHF		UBLYP	UB3LYP
AmO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<sup>5</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	1.593	1.588	1.664	1.662	1.660	1.712	1.754	1.680	1.763	1.727	1.744
AmO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	<sup>4</sup> Φ <sub>u</sub>	1.550	1.546	1.600		1.596	1.666	1.712	1.611	1.717	1.674	1.697
	<sup>4</sup> Δ <sub>u</sub>	1.555	1.551	1.609		1.605	1.686	1.720	1.624	1.734	1.691	1.714
AmO <sub>2</sub> <sup>3+</sup>	<sup>3</sup> H <sub>g</sub>	1.545	1.542	1.573	1.630	1.570	1.685	1.725	*	*	1.677	1.710

TABLE III. Vertical excitation energies of AmO<sub>2</sub><sup>+</sup> at  $d_{\text{AmO}}=1.712 \text{ \AA}$  for 4c-CISD and SO-CASSCF and  $d_{\text{AmO}}=1.754 \text{ \AA}$  for SO-CASPT2. Energies are given in cm<sup>-1</sup>.

$\Omega$		4c-CISD		SO-CASSCF		SO-CASPT2	
		$\Delta E$	Main contributions	$\Delta E$	Main contributions	$\Delta E$	Main contributions
0 <sub>g</sub> <sup>+</sup>	M	0	45% (3/2 -3/2 5/2 -5/2)	0	53% $a^5\Sigma_g^+$ +23% $a^5\Sigma_g^-$ +13% $a^3\Pi_g$	0	57% $a^5\Sigma_g^+$ +19% $a^3\Sigma_g^-$ +10% $a^3\Pi_g$
1 <sub>g</sub>	M	3 300	40% (-3/2 5/2 -5/2 5/2')+40%(3/2 -3/2 -5/2 7/2)	2 820	77% $a^5\Sigma_g^+$ +14% $a^3\Sigma_g^-$	2 440	79% $a^5\Sigma_g^+$ +12% $a^3\Sigma_g^-$
2 <sub>g</sub>	M	6 360	86% (-3/2 -5/2 5/2' 7/2)	5 680	93% $a^5\Sigma_g^+$	5 040	93% $a^5\Sigma_g^+$
0 <sub>g</sub> <sup>+</sup>	M	12 950	25% (3/2 -3/2 5/2 -5/2')+25% (3/2 -3/2 -5/2 5/2') +13% (-3/2 5/2 5/2' -7/2)+13% (3/2 -5/2 -5/2' 7/2) +12% (5/2 -5/2 -5/2 5/2' -5/2')	11 360	47% $a^3\Pi_g$ +30% $a^5\Sigma_g^+$	10 410	40% $a^5\Delta_g$ +29% $a^3\Pi_g$ +22% $a^5\Sigma_g^+$
0 <sub>g</sub> <sup>-</sup>	M	15 580	49% (3/2 -3/2 -5/2 5/2')+49% (3/2 -3/2 5/2 -5/2')	11 530	77% $a^3\Pi_g$ +20% $a^5\Delta_g$	10 610	58% $a^5\Delta_g$ +31% $a^3\Pi_g$
5 <sub>g</sub>	M	13 970	72% (3/2 -3/2 5/2 5/2')	13 340	61% $a^3H_g$ +27% $a^1H_g$	15 910	45% $a^3\Gamma_g$ +29% $a^3H_g$ +12% $a^1H_g$
2 <sub>g</sub>	LF			14 030	50% $a^5\Gamma_g$ +32% $a^5\Phi_g$ +18% $a^3\Phi_g$	9 170	60% $a^5\Gamma_g$ +23% $a^5\Phi_g$ +16% $a^3\Phi_g$
4 <sub>g</sub>	M	16 300	58% (3/2 5/2 -5/2' 5/2')+42% (3/2 5/2 -5/2')	14 230	31% $a^3\Gamma_g$ +43% $a^3H_g$ +16% $a^1\Gamma_g$	20 150	14% $a^5\Delta_g$ +38% $a^5\Phi_g$ +23% $a^3H_g$
6 <sub>g</sub>	M	16 300	53% (3/2 -3/2 5/2' 7/2)+38% (3/2 -3/2 5/2 7/2)	15 290	54% $a^3H_g$ +20% $a^3I_g$	16 950	20% $a^5\Gamma_g$ +22% $a^3I_g$ +22% $a^3H_g$
3 <sub>g</sub>	LF			16 510	61% $a^5\Gamma_g$ +26% $a^5\Phi_g$	11 160	72% $a^3\Gamma_g$ +13% $a^5\Phi_g$
0 <sub>g</sub> <sup>+</sup>	M	19 870	38% (3/2 -3/2 5/2' -5/2')+11% (3/2 -3/2 7/2 -7/2)	17 260	32% $a^3\Sigma_g^-$ +27% $a^1\Sigma_g^+$ +14% $a^5\Delta_g$ +10% $a^5\Sigma_g^+$	15 790	27% $a^3\Pi_g$ +20% $a^5\Delta_g$ +15% $a^3\Sigma_g^-$ +10% $a^3\Pi_g$ +10% $a^1\Sigma_g^+$
1 <sub>g</sub>	LF-M	21 380	19% (-3/2 5/2 -5/2' 5/2')+13% (-3/2 5/2 -5/2 5/2') +13% (5/2' -5/2 -5/2' 7/2)	17 570	42% $a^5\Delta_g$ +26% $a^3\Pi_g$ +17% $a^5\Pi_g$	12 270	55% $a^3\Delta_g$ +22% $a^3\Pi_g$
5 <sub>g</sub>	M	19 910	30% (3/2 5/2' -5/2' 7/2)+22% (3/2 5/2' -5/2 7/2) +22% (3/2 5/2 -5/2' 7/2)+16% (3/2 5/2 -5/2 7/2)	17 830	43% $a^3\Gamma_g$ +17% $a^3I_g$ +10% $a^3H_g$	16 000	32% $a^3\Gamma_g$ +18% $a^5\Phi_g$ +16% $a^5\Gamma_g$ +15% $a^1\Gamma_g$
1 <sub>g</sub>	LF			17 998	100% $a^5\Phi_g$	14 380	100% $a^5\Phi_g$
3 <sub>g</sub>	M	25 280	99% (3/2 5/2 5/2' -7/2)	22 210	78% $a^3\Gamma_g$		
2 <sub>g</sub>	M	29 290	48% (-3/2 5/2 -5/2 7/2)+48% (-3/2 5/2' -5/2' 7/2)	25 770	54% $a^3\Pi_g$ +34% $b^3\Pi_g$		

TABLE IV. SF vertical excitation energies in  $\text{cm}^{-1}$  of  $\text{AmO}_2^+$  at 1.712 Å for CASSCF and 1.754 Å for CASPT2.

State	$\Delta E$ CASSCF	$\Delta E$ CASPT2	Main configurations
$a^5\Sigma_g^+$	0	0	$\phi_u^1\phi_u^1\delta_u^1\delta_u^1$
$a^3H_g$	11 400	17 600	$\phi_u^1\delta_u^1\delta_u^2$
$a^3\Pi_g$	13 570	17 700	$\phi_u^1\delta_u^1\delta_u^2$
$a^3\Sigma_g^-$	14 060	16 230	$\phi_u^2\delta_u^1\delta_u^1 + \phi_u^1\phi_u^1\delta_u^2$
$a^5\Phi_g$	14 920	11 900	$\phi_u^1\phi_u^1\pi_u^*\delta_u^1$
$a^5\Gamma_g$	15 510	10 530	$\phi_u^1\pi_u^*\delta_u^1\delta_u^1$
$a^3\Gamma_g$	15 350	18 090	$\phi_u^1\phi_u^1\delta_u^1 + \phi_u^1\phi_u^1\delta_u^1\delta_u^1$
$a^1M_g$	15 660	23 010	$\phi_u^2\delta_u^1\delta_u^1 + \phi_u^1\phi_u^1\delta_u^1\delta_u^1 + \phi_u^2\delta_u^2$
$a^5\Delta_g$	16 670	10 960	$\phi_u^1\pi_u^*\delta_u^1\delta_u^1$
$a^5\Pi_g$	16 870	13 010	$\phi_u^1\phi_u^1\pi_u^*\delta_u^1$
$a^1H_g$	19 220	24 210	$\phi_u^1\delta_u^2\delta_u^1$
$a^3I_g$	19 620	18 710	$\phi_u^2\delta_u^1\delta_u^1 + \phi_u^1\phi_u^1\delta_u^1\delta_u^1$
$a^1\Sigma_g^+$	19 930	22 670	$\phi_u^2\delta_u^2 + \delta_u^2\delta_u^2$
$b^1\Sigma_g^+$	21 140	24 790	$\phi_u^1\phi_u^1\delta_u^1\delta_u^1 + \phi_u^2\delta_u^2$
$b^3\Sigma_g^-$	21 530	21 750	$\phi_u^1\phi_u^1\delta_u^1\delta_u^1$
$a^1\Gamma_g$	23 370	24 370	$\phi_u^2\delta_u^1\delta_u^1 + \phi_u^2\delta_u^2$
$a^1\Pi_g$	23 630	26 600	$\phi_u^1\delta_u^2\delta_u^1 + \phi_u^1\phi_u^1\delta_u^1$
$c^3\Sigma_g^-$	24 240	23 560	$\phi_u^2\delta_u^1\delta_u^1 + \phi_u^1\phi_u^1\delta_u^2$
$b^3\Pi_g$	25 900	23 930	$\phi_u^2\phi_u^1\delta_u^1 / \phi_u^1\phi_u^1\pi_u^*\delta_u^1$
$a^3\Phi_g$	27 020	22 780	$\phi_u^1\phi_u^1\pi_u^*\delta_u^1$
$a^3\Delta_g$	28 360	23 350	$\phi_u^1\pi_u^*\delta_u^1\delta_u^1$
$b^3\Gamma_g$	28 570	24 870	$\phi_u^1\pi_u^*\delta_u^2 + \phi_u^1\pi_u^*\delta_u^1\delta_u^1$

tion for the magnetic states through  $\sigma_u \rightarrow \sigma_u^*$  and  $\pi_u \rightarrow \pi_u^*$  excitations. In contrast, SF magnetic states are destabilized by about  $3000 \text{ cm}^{-1}$  compared to the ground state and the splitting of the ground state second-order SO coupling states is reduced.

## 2. $\text{AmO}_2^{2+}$

The energies of the excited states of  $\text{AmO}_2^{2+}$  with SOC-included methods are summarized in Table V while SF results can be found in Table VI and energy levels calculated with CASSCF, CASPT2, and SO-CASPT2 are represented on Fig. 3. The lower part of the spectrum can be qualitatively understood by the coupling between the  $^4\Phi_u$  and  $^4\Delta_u$  states (see Appendix). The SOC constant  $\lambda$  can be evaluated from the splitting by first-order SOC: one finds 3015 and  $2985 \text{ cm}^{-1}$  for  $^4\Phi_u$  and  $^4\Delta_u$  states, respectively, giving a mean value of  $3000 \text{ cm}^{-1}$  slightly larger than in  $\text{AmO}_2^+$ . The effects of first- and second-order SOCs, are represented in Fig. 4 for  $E_\Delta - E_\Phi = 5000 \text{ cm}^{-1}$ , almost the CASPT2 value. Comparison between Figs. 3 and 4 shows that the model reproduces qualitatively well the lower part of the spectrum: the coupling with the doublet states stabilizes more the two first states than the other ones and the three states issued from  $^6\Sigma_u$  come in between the last states.

With the MS diagram, the ground state has two main configurations. The  $\phi_{5/2}\delta_{-5/2}\delta_{3/2}$  determinant corresponds to the  $^4\Phi_{3/2}$  state (see Appendix) and has one electron in the high-lying spinor  $\delta_{5/2}$ . The  $\phi_{5/2}\phi_{-5/2}\delta_{3/2}$  determinant is one of three determinants of the  $^4\Delta_{3/2}$  state, so one finds the same balance for SO-CASSCF and 4c-CISD but in this case, the ground state has a large contribution on a configuration with one electron in the  $\delta_{5/2}$  spinor. The second state has a large

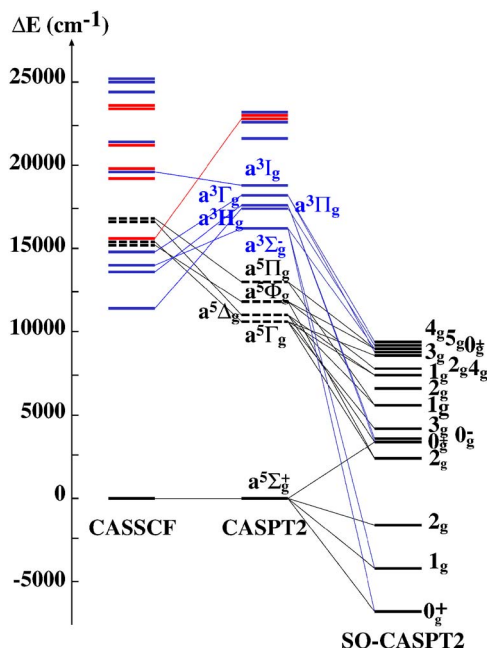


FIG. 2. (Color online) SF excited states of  $\text{AmO}_2^+$ . The zero of energy for SO-CASPT2 is the energy of the SF-CASPT2 ground state. The dashed lines represent LF states.

weight on the configuration  $\phi_{5/2}\delta_{3/2}\delta_{-3/2}$ , filling only low-lying spinors, one of the determinant of  $^4\Phi_{5/2}$  state. For the third state, the spinor analysis is again in agreement with the SO-CASSCF one; the two configurations have large weight in the  $^4\Phi_{7/2}$ , with either one electron in the  $\delta_{5/2}$  spinor or in the  $\phi_{5/2}$  one. There is an excellent agreement (less than  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ) between the energies calculated with the two methods, even for very high roots.

In this ion, there is no low-lying nonmagnetic state. The first LMCT states, with an excitation from the  $\sigma_u$  orbital toward the nonbonding ones appear at  $15000 \text{ cm}^{-1}$  with SO-CASSCF, but it is strongly stabilized by dynamical correlation. As in  $\text{AmO}_2^+$ , there is a large discrepancy between the two methods in the description of the difference of energies between two states with different configurations. The CT states lie about  $10000 \text{ cm}^{-1}$  higher with 4c-CISD. The effect of dynamical correlation is to increase the gap between  $^4\Phi_u$  and  $^4\Delta_u$  states and to destabilize the doublet states so the weight of the  $^4\Phi_u$  in the first states is increased. The  $^6\Sigma_u$  is strongly stabilized by dynamical correlation. The LF state  $^4\Pi_u$  with an excitation toward a  $\pi_u^*$  is very strongly stabilized, by about  $20000 \text{ cm}^{-1}$ . Magnetic states have already some dynamical correlation included at the CASSCF level because the  $\sigma_u$ ,  $\pi_u$ ,  $\sigma_u^*$ , and  $\pi_u^*$  set of orbitals can be used to describe these correlation effects.

## 3. $\text{AmO}_2^{3+}$

The energies of the excited states of  $\text{AmO}_2^{3+}$  with SOC-included methods are summarized in Table VII. The SF results can be found in Table VIII and energy levels calculated with CASSCF, CASPT2, and SO-CASPT2 are represented on Fig. 5. The SF state  $^3H_g$  is largely split by first-order SOC:  $5/2\lambda$  between two terms (see Appendix). From the



TABLE V. Vertical excitation energies of  $\text{AmO}_2^{2+}$  at  $d_{\text{AmO}}=1.666 \text{ \AA}$  for 4c-CISD and SO-CASSCF and  $d_{\text{AmO}}=1.712 \text{ \AA}$  for SO-CASPT2. Energies are given in  $\text{cm}^{-1}$ .

$\Omega$	4c-CISD			SO-CASSCF			SO-CASPT2		
	$\Delta E$	Main contributions		$\Delta E$	Main contributions		$\Delta E$	Main contributions	
3/2u	0	44% (3/2 5/2 -5/2') + 35% (3/2 5/2 -5/2)		0	53% $a^4\Phi_u$ + 27% $a^4\Delta_u$ + 14% $b^2\Delta_u$		0	20% $a^4\Delta_u$ + 62% $a^4\Phi_u$	
5/2u	M	1 190	66% (3/2 -3/2 5/2)	1 530	68% $a^4\Phi_u$ + 20% $a^2\Phi_u$ + 11% $a^4\Delta_u$		1 620	73% $a^4\Phi_u$ + 14% $a^2\Phi_u$	
7/2u	M	6 070	42% (-3/2 5/2 5/2') + 36% (-3/2 3/2 7/2)	6 430	85% $a^2\Phi_u$		6 170	87% $a^4\Phi_u$	
3/2u	M	7 200	42% (3/2 5/2 -5/2') + 33% (3/2 5/2' -5/2)	6 640	43% $a^4\Phi_u$ + 35% $a^4\Delta_u$		6 810	36% $a^4\Delta_u$ + 33% $a^4\Phi_u$ + 13% $a^2\Delta_u$	
1/2u	M	7 830	83% (3/2 5/2 -7/2)	6 790	94% $a^4\Delta_u$		7 490	78% $a^4\Delta_u$ + 15% $a^4\Pi_u$	
5/2u	M	8 840	18% (5/2 -5/2' 5/2') + 15% (5/2 -5/2 5/2') + 15% (3/2 -5/2' 7/2) + 11% (3/2 -5/2 7/2)	7 760	70% $a^4\Delta_u$ + 14% $a^2\Phi_u$ + 11% $a^2\Delta_u$		8 970	66% $a^4\Delta_u$ + 7% $a^4\Pi_u$ + 10% $a^2\Delta_u$ + 11% $a^2\Phi_u$	
9/2u	M	10 490	88% (-3/2 5/2 7/2)	10 660	90% $a^4\Phi_u$ + 9% $a^4G_u$		10 130	90% $a^4\Phi_u$ + 7% $a^4G_u$	
13/2u	M	12 140	91% (3/2 5/2 5/2')	11 360	98% $a^2J_u$		16 725	5% $a^4I_u$ + 94% $a^2J_u$	
7/2u	M	12 850	49% (-5/2 -5/2' 7/2) + 14% (-3/2 5/25/2')	11 980	79% $a^4\Delta_u$ + 10% $a^2\Phi_u$		13 500	80% $a^4\Delta_u$ + 9% $a^2\Phi_u$	
15/2u	M			13 760	65% $a^4K_u$ + 34% $a^2J_u$		17 969	65% $a^2K_u$ + 30% $a^2J_u$	
1/2u	CT	25 110	20% (1/2( $\sigma_u$ ) 3/2 -3/2 5/2 -5/2)	15 030	81% $a^4\Sigma_u$ + 18% $b^4\Sigma_u$		9 590	63% $a^6\Sigma_u$ + 10% $a^4\Sigma_u$	
3/2n	CT			15 980	81% $a^6\Sigma_u$		10 940	73% $a^6\Sigma_u$	
5/2u	M	16 690	36% (3/2 -3/2 5/2') + 11% (3/2 -5/2' 7/2) + 10% (5/2 -5/2 5/2')	16 270	47% $a^2\Delta_u$ + 17% $b^2\Delta_u$ + 12% $a^4\Phi_u$		13 020	42% $a^4\Pi_u$ + 16% $b^2\Delta_u$ + 11% $a^6\Sigma_u$ + 11% $a^2\Delta_u$	
3/2u	M	17 420	31% (3/2 -5/2 5/2') + 25% (3/2 5/2' -5/2') + 13% (5/2 5/2' -7/2)	16 270	68% $a^2\Pi_u$ + 10% $a^4\Delta_u$		15 060	64% $a^4\Pi_u$ + 3%	
5/2u	CT			17 900	93% $a^6\Sigma_u$		15 870	75% $a^6\Sigma_u$ + 13% $a^4\Pi_u$	
5/2u	M	18 770	36% (3/2 -5/2' 7/2) + 17% (5/2 5/2' -5/2') + 14% (5/2 5/2' -5/2) + 12% (3/2 -3/2 5/2') + 10% (3/2 -3/2 5/2)	18 164	50% $a^2\Phi_u$ + 16% $a^2\Delta_u$ + 18% $a^4\Phi_u$		22 827	52% $b^4G_u$ + 24% $a^2\Phi_u$	
7/2u	M	20 820	28% (-3/2 3/2 7/2) + 26% (-5/2 5/2' 7/2) + 20% (-3/2 5/2 5/2')	19 775	12% $a^4\Delta_u$ + 70% $b^2\Phi_u$ + 8% $a^2G_u$		21 360	46% $b^2\Phi_u$ + 24% $a^4G_u$ + 10% $h^2G_u$	
3/2u	M	21 390	38% (3/2 7/2 -7/2) + 17% (-5/2 5/2' 3/2)	20 093	26% $a^4\Delta_u$ + 36% $a^2\Delta_u$ + 36% $h^2\Delta_u$		21 600	48% $a^2\Delta_u$ + 20% $a^4\Delta_u$ + 8% $h^2\Delta_u$	
15/2u	M			22 156	60% $a^4J_u$ + 24% $a^2K_u$		26 486	48% $a^2J_u$ + 30% $a^2K_u$ + 18% $a^4I_u$	
17/2u	M	23 910	91% (5/2 5/2' 7/2)	22 389	99% $a^3K_u$		27 050	99% $a^2K_u$	
9/2u	LF			22 673	99% $a^4I_u$		17 392	99% $a^4I_u$	
9/2u	M	24 900	85% (-3/2 5/2 7/2)	23 758	8% $a^4\Phi_u$ + 90% $a^2G_u$		24 396	T8% $a^2G_u$	

TABLE VI. SF vertical excitation energies in  $\text{cm}^{-1}$  of  $\text{AmO}_2^{2+}$  at 1.666 Å for CASSCF and 1.754 Å for CASPT2.

State	$\Delta E$ CASSCF	$\Delta E$ CASPT2	Main configurations
$a^4\Phi_u$	0	0	$\phi_u^1\delta_u^1\delta_u^1$
$a^4\Delta_u$	2 770	4 840	$\phi_u^1\phi_u^1\delta_u^1$
$a^2J_u$	7 820	13 910	$\phi_u^1\delta_u^1\delta_u^1 + \phi_u^1\delta_u^2$
$a^2\Phi_u$	11 060	14 950	$\phi_u^1\delta_u^2 + \phi_u^1\delta_u^1\delta_u^1$
$a^6\Sigma_u$	11 190	7 700	$\sigma_u^1\phi_u^1\phi_u^1\delta_u^1\delta_u^1$
$a^2K_u$	11 440	16 570	$\phi_u^2\delta_u^1 + \phi_u^1\phi_u^1\delta_u^1$
$a^2\Delta_u$	12 000	15 110	$\phi_u^2\delta_u^1$
$a^2\Pi_u$	13 720	16 550	$\phi_u^1\phi_u^1\delta_u^1 + \phi_u^1\delta_u^2$
$b^2\Delta_u$	13 880	16 970	$\phi_u^1\phi_u^1\delta_u^1 + \delta_u^2\delta_u^1$
$b^2\Phi_u$	15 130	17 940	$\phi_u^2\phi_u^1 + \phi_u^1\delta_u^1$
$a^2G_u$	17 330	19 340	$\phi_u^1\phi_u^1\delta_u^1 + \phi_u^2\delta_u^1$
$a^4I_u$	22 880	17 950	$\phi_u^1\phi_u^1\pi_u^{*1}$
$a^4G_u$	25 470	19 320	$\phi_u^1\phi_u^1\pi_u^{*1}$
$a^4\Pi_u$	27 460	8 700	$\phi_u^1\phi_u^1\pi_u^{*1}$
$b^4\Sigma_u$	29 100	21 040	$\phi_u^1\phi_u^1\pi_u^{*1}$
$a^4\Sigma_u$	30 010	17 740	$\phi_u^1\phi_u^1\pi_u^{*1}$
$b^4\Delta_u$	31 700	23 230	$\phi_u^1\phi_u^1\pi_u^{*1}$
$c^4\Sigma_u$	32 700	22 790	$\sigma_u^1\phi_u^1\phi_u^1\delta_u^1\delta_u^1$
$d^4\Sigma_u$		24 770	$\sigma_u^1\phi_u^1\phi_u^1\delta_u^1 + \sigma_u^1\phi_u^2\delta_u^1\delta_u^1$
$b^4\Pi_u$		17 310	$\pi_u^1\phi_u^1\phi_u^1\delta_u^1\delta_u^1$
$b^2\Pi_u$		29 110	$\phi_u^1\pi_u^{*1}\pi_u^{*1}$

splitting of this state, one deduces a value of  $3100 \text{ cm}^{-1}$ . The  $4_g$  is the ground state while the two other components,  $5_g$  and  $6_g$ , lie much higher and are poorly coupled, the  $5_g$  becomes the third excited state. The other states that are in the lower part of the spectrum arise from the strong coupling between the  $^3\Sigma_g^-$ ,  $^3\Pi_g$ , and  $^1\Sigma_g^+$  states. The  $^3\Pi_g$  state is split by first-order SOC and the  $\lambda$  parameter deduced from this splitting gives  $3200 \text{ cm}^{-1}$  quite close to the previous value. The cou-

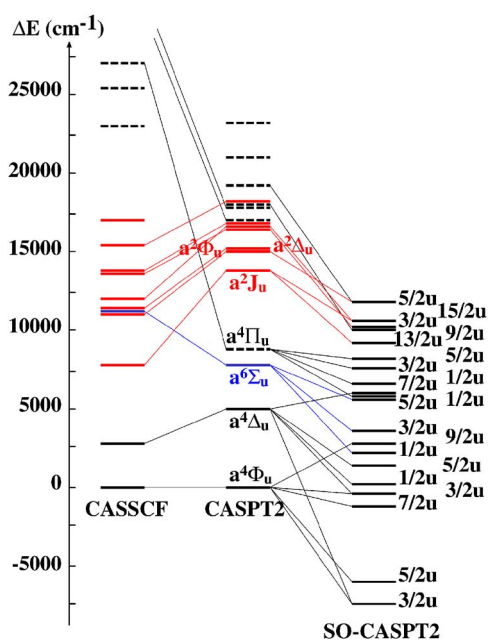


FIG. 3. (Color online) SF excited states of  $\text{AmO}_2^{2+}$ . The zero of energy for SO-CASPT2 is the energy of the SF-CASPT2 ground state. The dashed lines represent LMCT states.

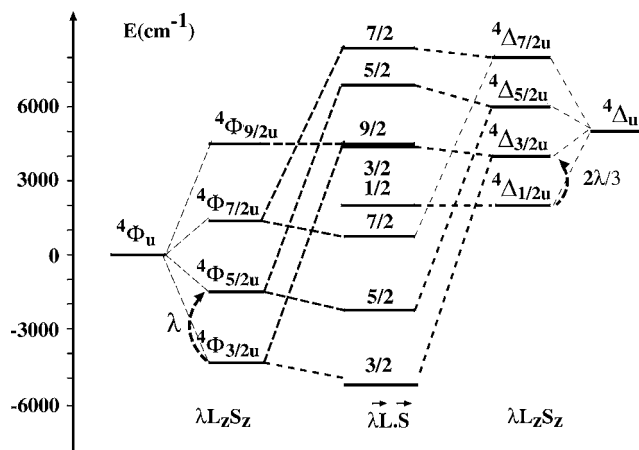


FIG. 4. Scheme of the coupling between  $^4\Phi_u$  and  $^4\Delta_u$  states in  $\text{AmO}_2^{2+}$ .

pling between the three SF states gives rise to the first excited state of symmetry  $0_g^+$  and the second excited state of symmetry  $1_g$  and then to the sixth state of symmetry  $0_g^-$ . The model with the previous value for  $\lambda$  and SF energies from CASPT2 gives the qualitative order of the states and their composition in terms of the SF states. The next states correspond to a low energy LMCT SF state,  $^5\Phi_g$ , with an excitation of one electron from the  $\sigma_u$  orbital into a magnetic one.

With the MS diagram, in the three first states, the two electrons are in the two low-lying spinors  $\phi_{5/2}$  and  $\delta_{3/2}$ . The ground state follows from Hund's rule, the second one is a closed shell while in the third one, electrons are in a “up-down” configuration. The  $5_g$  state is a monoexcitation, either toward the  $\delta_{5/2}$  or the  $\phi_{7/2}$ . The energies of the magnetic states calculated by the two methods are in good agreement again even for the last roots of Table VII, even if this time, some energies differ by  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . LMCT states, when obtained, are much too high in energy, about  $20\,000 \text{ cm}^{-1}$  as it was the case in the two previous ions. As previously, the effect of dynamical correlation is the stabilization of the CT states.

$\text{AmO}_2^{3+}$  is isoelectronic with  $\text{UO}_2$ : the excited states of this molecule have been studied using SO-CASPT2 (Ref. 24) and Dirac–Coulomb intermediate Hamiltonian Fock-Space Coupled Cluster<sup>29</sup> (IHFSCC). In  $\text{UO}_2$ , the states arising from  $(5f)^2$  configuration are interlaced with those arising from  $5f7s$  and  $5f7p$  configurations and there is no low-lying CT state. The  $(5f)^2$  states of  $\text{UO}_2$  can be compared to the present calculations. The relative SF energies of the  $^3H_g$ ,  $^3\Sigma_g^-$ ,  $^3\Pi_g$ , and  $^1\Sigma_g^+$  states calculated with CASPT2 are slightly smaller than those of  $\text{AmO}_2^{3+}$ , but the order is the same while the order of the SF states calculated with IHFSCC is quite different. The difference in energy of the SO states issued from the  $(5f)^2$  configurations are summarized in Table IX. The states of symmetry  $0_g$  are omitted in the above cited works. The order of the states and their energies are comparable in the two compounds. The SOC constant  $\lambda$  evaluated from the splitting of the  $^3H_g$  state is smaller by about 75% in  $\text{UO}_2$ . The agreement between SO-CASPT2 and IHFSCC is about  $2000 \text{ cm}^{-1}$ .

TABLE VII. Vertical excitation energies of AmO<sub>2</sub><sup>3+</sup> at  $d_{\text{AmO}}=1.685 \text{ \AA}$  for 4c-CISD and SO-CASSCF and  $d_{\text{AmO}}=1.725 \text{ \AA}$  for SO-CASPT2. Energies are given in cm<sup>-1</sup>.

$\Omega$	type	4c-CISD		SO-CASSCF		SO-CASPT2	
		$\Delta E$	Main contributions	$\Delta E$	Main contributions	$\Delta E$	Main contributions
4 <sub>g</sub>	M	0	83% (5/2 3/2)	0	96% $a^3H_g$	0	95% $a^3H_g$
0 <sub>g</sub> <sup>+</sup>	M	4130	36% (5/2 -5/2)+18% (3/2 -3/2) +12% (5/2 -5/2')+12% (-5/2 1/2)	2 980	53% $a^3\Sigma_g^-$ +27% $a^3\Pi_g$ +15% $a^1\Sigma_g^+$	2 330	49% $a^3\Sigma_g^-$ +36% $a^3\Pi_g$ +12% $a^1\Sigma_g^+$
1 <sub>g</sub>	M	7550	50% (5/2 -3/2)+17% (5/2' -3/2) +13% (-5/2 7/2)	6 800	48% $a^3\Pi_g$ +33% $a^3\Sigma_g$ +13% $a^1\Pi_g$	4 850	48% $a^3\Pi_g$ +16% $a^3\Sigma_g^-$ +16% $a^1\Pi_g$ +10% $a^5\Phi_g$
5 <sub>g</sub>	M	7820	48% (5/2 5/2')+38% (3/2 7/2)	7 310	95% $a^3H_g$	7 210	93% $a^3H_g$
1 <sub>g</sub>	CT			9 360	86% $a^5\Phi_g$	5 490	73% $a^5\Phi_g$
2 <sub>g</sub>	CT	33680	16% (-1/2( $\pi_u$ ) 5/2 3/2 -3/2) 16% (1/2( $\pi_u$ ) 5/2 -5/2 3/2)	10 050	81% $a^5\Phi_g$	6 090	79% $a^5\Phi_g$ +8%
0 <sub>g</sub> <sup>-</sup>	M	13800	42% (-5/2 5/2')+42% (5/2 -5/2')	11 370	75% $a^3\Pi_g$ +15% $b^5\Delta_g$ +10% $a^5\Delta_g$	8 990	80% $a^3\Pi_g$ +18% $b^5\Delta_g$
3 <sub>g</sub>	CT	34700	32% (1/2( $\pi_u$ ) 5/2 3/2 -3/2) +10% 3(1/2( $\pi_u$ ) 5/2' 3/2 -3/2)	11 760	74% $a^5\Phi_g$	7 669	74% $a^5\Phi_g$
1 <sub>g</sub>	M	14150	29% (-3/2 5/2')+23% (-5/2 7/2)	12 230	56% $a^3\Sigma_g^-$ +18% $a^1\Pi_g$ +12% $a^3\Pi_g$	11 200	63% $a^3\Sigma_g^-$ +14% $a^1\Pi_g$
0 <sub>g</sub> <sup>+</sup>	M	15460	21% (5/2 -5/2')+21% (-5/2 5/2')	12 740	39% $a^3\Pi_g$ +18% $a^5\Delta_g$ +17% $a^1\Sigma_g^+$ +12% $a^3\Sigma_g^-$ +11% $b^5\Delta_g$	11 630	36% $a^3\Pi_g$ +23% $b^6\Delta_g$ +20% $a^3\Sigma_g^-$ +18% $a^1\Sigma_g^+$
6 <sub>g</sub>	M	13580	88% (5/2 7/2)	12 840	81% $a^3H_g$ +15% $a^1I_g$	12 850	83% $a^3H_g$ +10% $a^1I_g$
4 <sub>g</sub>	CT			14 590	80% $a^5\Phi_g$	10 610	79% $a^5\Phi_g$
0 <sub>g</sub> <sup>-</sup>	CT			15 200	82% $a^3\Delta_g$	8 990	80% $a^3\Pi_g$ +18% $b^5\Delta_g$
0 <sub>g</sub> <sup>+</sup>	CT			15 330	72% $a^3\Delta_g$	9 470	91% $a^2\Delta_g$
2 <sub>g</sub>	M	165310	83% (-3/2 7/2)	15 300	86% $a^3\Pi_g$ +2% $a^3\Delta_g$ +4% $a^3\Delta_g$	12 410	87% $a^2\Pi_g$
1 <sub>g</sub>	CT			16 630	78% $a^3\Delta_g$	11 680	76% $a^5\Delta_g$
2 <sub>g</sub>	CT	36250	18% (-1/2( $\pi_u$ ) 5/2 -5/2 -3/2) +14% (-1/2( $\pi_u$ ) 5/2 3/2 -3/2)	17 240	36% $a^3\Delta_g$ +26% $a^5\Gamma_g$	12 980	60% $a^5\Delta_g$

#### IV. CONCLUSIONS

The ground and the excited states of AmO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, AmO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, and AmO<sub>2</sub><sup>3+</sup> ions have been studied: they have, respectively, four, three, and two electrons in the nonbonding 5*f* orbitals. A careful comparison between the 4c-CISD where the CI is restricted to the valence orbitals and SO-CASSCF methods

have been done because these two methods are supposed to describe the same level of dynamical correlation. Wave functions have been compared: 4c wave functions are described using a MS diagram while for SO-CASSCF, one uses a model with ligand field and a SOC operator localized on the

TABLE VIII. SF vertical excitation energies in cm<sup>-1</sup> of AmO<sub>2</sub><sup>3+</sup> at 1.685 Å for CASSCF and 1.725 Å for CASPT2.

State	$\Delta E$ CASSCF	$\Delta E$ CASPT2	Main configurations
$a^3H_g$	0	0	$\phi_u^1\delta_u^1$
$a^3\Sigma_g^-$	3 220	3 180	$\phi_u^1\phi_u^1+\delta_u^1\delta_u^1$
$a^3\Pi_g$	6 360	3 770	$\phi_u^1\delta_u^1$
$a^5\Phi_g$	7 140	3 110	$\sigma_u^1\phi_u^1\delta_u^1\delta_u^1$
$a^1\Sigma_g^+$	10 120	10 760	$\phi_u^2+\delta_u^2$
$a^5\Delta_g$	11 020	5 610	$\phi_u^1\phi_u^1\sigma_u^1\delta_u^1$
$a^1I_g$	14 320	15 760	$\phi_u^2+\phi_u^1\phi_u^1$
$a^5\Gamma_g$	14 840	12 320	$\pi_u^1\phi_u^1\delta_u^1\delta_u^1$
$b^5\Delta_g$	15 210	12 090	$\pi_u^1\phi_u^1\delta_u^1\delta_u^1$
$a^1\Gamma_g$	18 020	18 900	$\delta_u^2+\delta_u^1\delta_u^1$
$b^3\Sigma_g^-$	18 030	14 080	$\phi_u^1\phi_u^1+\delta_u^1\delta_u^1$
$a^5\Pi_g$	18 410	15 010	$\pi_u^1\phi_u^1\phi_u^1\delta_u^1$
$b^5\Phi_g$	18 490	15 220	$\pi_u^1\phi_u^1\phi_u^1\delta_u^1$
$a^3\Gamma_g$	18 770	18 390	$\pi_u^1\phi_u^1\delta_u^1\delta_u^1$
$a^3\Delta_g$	20 340	18 990	$\pi_u^1\phi_u^1\delta_u^1\delta_u^1$
$a^3J_g$	22 490	18 860	$\phi_u^1\sigma_u^1\delta_u^1\delta_u^1+\phi_u^1\sigma_u^1\delta_u^2$
$a^3\Phi_g$	22 600	16 340	$\phi_u^1\sigma_u^1\delta_u^1\delta_u^1$
$b^3\Phi_g$	22 910	18 160	$\pi_u^1\phi_u^1\phi_u^1\delta_u^1+\phi_u^1\sigma_u^1\delta_u^1\delta_u^1$
$b^3\Pi_g$	25 920	20 450	$\pi_u^1\phi_u^1\phi_u^1\delta_u^1+\phi_u^1\sigma_u^1\delta_u^2$
$b^1\Sigma_g^+$	27 910	25 070	$\pi_u^1\phi_u^1\delta_u^1\delta_u^1$

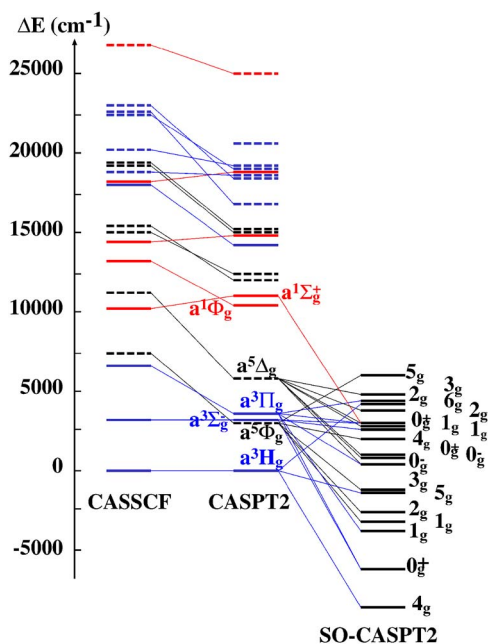


FIG. 5. (Color online) SF excited states of AmO<sub>2</sub><sup>3+</sup>. The zero of energy for SO-CASPT2 is the energy of the SF-CASPT2 ground state. The dashed lines represent LMCT states.

TABLE IX. Vertical excitation energies of the states issued from the configuration  $(5f)^2$  of  $\text{AmO}_2^{3+}$  and  $\text{UO}_2$ . Energies are given in  $\text{cm}^{-1}$ .

$\Omega$	$\text{AmO}_2^{3+}$	$\text{UO}_2$	
	SO-CASPT2	SO-CASPT2 <sup>a</sup>	IHFSCO <sup>b</sup>
$4_g$	0	0	0
$0_g^+$	2 330	2240	
$1_g$	4 850	3490	3000
$5_g$	7 210	5360	4490
$0_g^-$	8 990		
$1_g$	11 200	8060	6030
$0_g^+$	11 630		
$6_g$	12 850	9920	8000

<sup>a</sup>From Ref. 24.<sup>b</sup>From Ref. 29.

heavy atom. It is shown that the two approaches bring complementary insights into the physics and are useful for connecting the states of the two methods. The agreement between the two methods for describing the magnetic states is very good, within  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , even for highly excited roots: it confirms that the relativistic effects of heavy elements are well described by SO-CASSCF. There is, however, a large discrepancy for states with an excitation from the bonding orbitals into the nonbonding one or with an excitation from the nonbonding ones toward the antibonding ones. This can be due to the fact that spinors are not optimized for excitations in the 4c-CISD calculations. Comparison of  $\text{AmO}_2^{3+}$  ion with the  $\text{UO}_2$  molecules shows that the states arising from the  $(5f)^2$  configuration are the same but are interlaced with other configurations in  $\text{UO}_2$ . In the three ions studied in this work, configuration with excitation toward  $7s$  or  $6d$  orbitals was by far higher in energy because the  $5f$  are deep in energy in americium. The SOC constant  $\lambda$  extracted from these calculations increases with the oxidation number, from  $2730 \text{ cm}^{-1}$  for  $\text{AmO}_2^+$ ,  $3000 \text{ cm}^{-1}$  for  $\text{AmO}_2^{2+}$  to  $3100 \text{ cm}^{-1}$  for  $\text{AmO}_2^{3+}$ . This increase of the SOC constant with the decrease of the number of electrons in the nonbonding orbitals can be due to the decrease of the screening effect of the nuclear charge by the electronic cloud. The SOC parameter is about 50% larger in  $\text{AmO}_2^{3+}$  than in  $\text{UO}_2$  due to the increase of relativistic effects with the charge of the nucleus.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Trond Saue for critical reading of the manuscript. Calculations have been carried out at CURRI computing centers in Strasbourg and on the workstations of our Laboratory.

## APPENDIX: SOC MATRICES

In the following, the SF low-lying states of the magnetic configurations are derived: each state is characterized by its SF and double-group symmetries. Each term is a combination of determinants built with the nonbonding spinors: the americium  $5f$  orbitals of symmetry  $\phi_u$  and  $\delta_u$  are supposed to be purely metallic and the radial parts of  $5f_{5/2}$  and  $5f_{7/2}$  are supposed to be identical. The eight corresponding spinors

are denoted  $\phi_{m_j}$  and  $\delta_{m_j}$ , where  $m_j$  is the projection of the total momentum operator on  $z$  axis and within this frame they can be expressed by means of spherical harmonics  $Y_{lm}$ :

$$\phi_{7/2} = R \cdot Y_{33}\alpha, \quad \phi_{-7/2} = R \cdot Y_{3-3}\beta,$$

$$\phi_{5/2} = R \cdot Y_{33}\beta, \quad \phi_{-5/2} = R \cdot Y_{3-3}\alpha,$$

$$\delta_{5/2} = R \cdot Y_{32}\alpha, \quad \delta_{-5/2} = R \cdot Y_{3-2}\beta,$$

$$\delta_{3/2} = R \cdot Y_{32}\beta, \quad \delta_{-3/2} = R \cdot Y_{3-2}\alpha,$$

where  $R$  denotes the radial part, and  $\alpha$  and  $\beta$  are the spin functions. Matrix elements are calculated within the given terms with SOC operator  $\hat{\mathcal{H}}_{SO} = \lambda \hat{L} \cdot \hat{S}$ , where  $\hat{L}$  and  $\hat{S}$  are the total electronic orbital and spin momentum operators and  $\lambda$  the SOC constant. With the use of spherical harmonics, the calculation of these matrix elements is straightforward. All the SF states are eigenfunctions of  $\hat{L}_z$  and  $\hat{S}_z$  operators with eigenvalues  $\Lambda\Sigma$  except the  $|\hat{3}\Pi_g^{\pm}, 0_g^{\pm}\rangle$  states that are linear combination of  $(\Lambda=1; \Sigma=-1)$  and  $(\Lambda=-1; \Sigma=1)$  states.

## 1. $\text{AmO}_2^+$

### A. SF low-lying states with $(5f)^4$ configuration in terms

$$|{}^5\Sigma_g^+, 2_g\rangle = |\phi_{7/2}\phi_{-5/2}\delta_{5/2}\delta_{-3/2}|,$$

$$|{}^5\Sigma_g^+, 1_g\rangle = \frac{1}{2}(|\phi_{5/2}\phi_{-5/2}\delta_{5/2}\delta_{-3/2}| + |\phi_{7/2}\phi_{-7/2}\delta_{5/2}\delta_{-3/2}| \\ + |\phi_{7/2}\phi_{-5/2}\delta_{3/2}\delta_{-3/2}| + |\phi_{7/2}\phi_{-5/2}\delta_{5/2}\delta_{-5/2}|),$$

$$|{}^5\Sigma_g^+, 0_g^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|\phi_{5/2}\phi_{-7/2}\delta_{5/2}\delta_{-3/2}| + |\phi_{5/2}\phi_{-5/2}\delta_{3/2}\delta_{-3/2}| \\ + |\phi_{5/2}\phi_{-5/2}\delta_{5/2}\delta_{-5/2}| + |\phi_{7/2}\phi_{-7/2}\delta_{3/2}\delta_{-3/2}| \\ + |\phi_{7/2}\phi_{-7/2}\delta_{5/2}\delta_{-5/2}| + |\phi_{7/2}\phi_{-5/2}\delta_{3/2}\delta_{-5/2}|),$$

$$|{}^3\Sigma_g^-, 1_g\rangle = \frac{1}{2}(|\phi_{5/2}\phi_{-5/2}\delta_{5/2}\delta_{-3/2}| - |\phi_{7/2}\phi_{-7/2}\delta_{5/2}\delta_{-3/2}| \\ + |\phi_{7/2}\phi_{-5/2}\delta_{3/2}\delta_{-3/2}| - |\phi_{7/2}\phi_{-5/2}\delta_{5/2}\delta_{-5/2}|),$$

$$|{}^3\Sigma_g^-, 0_g^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi_{5/2}\phi_{-5/2}\delta_{3/2}\delta_{-3/2}| - |\phi_{7/2}\phi_{-7/2}\delta_{5/2}\delta_{-5/2}|),$$

$$|{}^3\Pi_g^-, 2_g\rangle = |\phi_{7/2}\delta_{5/2}\delta_{-3/2}\delta_{-5/2}|$$

$$|{}^3\Pi_g^-, 1_g\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi_{5/2}\delta_{5/2}\delta_{-3/2}\delta_{-5/2}| + |\phi_{7/2}\delta_{3/2}\delta_{-3/2}\delta_{-5/2}|),$$

$$|{}^3\Pi_g^-, 0_g^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi_{5/2}\delta_{3/2}\delta_{-3/2}\delta_{-5/2}| + |\phi_{-5/2}\delta_{5/2}\delta_{3/2}\delta_{-3/2}|).$$

**B. SOC matrices**

$$\begin{array}{c|c} \frac{|^5\Sigma_g^+, 2_g\rangle}{E_0} & \frac{|^3\Pi_g^-, 2_g\rangle}{\sqrt{3}/\sqrt{2}\lambda} \\ \hline \sqrt{3}/\sqrt{2}\lambda & E_2 + 5/2\lambda \end{array},$$

$$\begin{array}{c|c|c} \frac{|^5\Sigma_g^+, 1_g\rangle}{E_0} & \frac{|^3\Sigma_g^-, 1_g\rangle}{2\lambda} & \frac{|^3\Pi_g^-, 1_g\rangle}{\sqrt{3}\lambda} \\ \hline 2\lambda & E_1 & -\sqrt{3}/4\lambda \\ \sqrt{3}\lambda & -\sqrt{3}/4\lambda & E_2 \end{array},$$

$$\begin{array}{c|c|c} \frac{|^5\Sigma_g^+, 0_g^+\rangle}{E_0} & \frac{|^3\Sigma_g^-, 0_g^+\rangle}{-5/\sqrt{3}\lambda} & \frac{|^3\Pi_g^-, 0_g^+\rangle}{-1/\sqrt{2}\lambda} \\ \hline -5/\sqrt{3}\lambda & E_1 & -\sqrt{3}/\sqrt{2}\lambda \\ -1/\sqrt{2}\lambda & -\sqrt{3}/\sqrt{2}\lambda & E_2 - 5/2\lambda \end{array}.$$

**2.  $\text{AmO}_2^{2+}$** **A. SF low-lying states with configuration  $(5f)^3$** 

$$|^4\Phi_u, \frac{9}{2}u\rangle = |\phi_{7/2}\delta_{-3/2}\delta_{5/2}\rangle,$$

$$|^4\Phi_u, \frac{7}{2}u\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|\phi_{5/2}\delta_{-3/2}\delta_{5/2}\rangle + |\phi_{7/2}\delta_{-5/2}\delta_{5/2}\rangle + |\phi_{7/2}\delta_{-3/2}\delta_{3/2}\rangle),$$

$$|^4\Phi_u, \frac{5}{2}u\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|\phi_{7/2}\delta_{-5/2}\delta_{3/2}\rangle + |\phi_{5/2}\delta_{-3/2}\delta_{3/2}\rangle + |\phi_{5/2}\delta_{-5/2}\delta_{5/2}\rangle),$$

$$|^4\Phi_u, \frac{3}{2}u\rangle = |\phi_{5/2}\delta_{-5/2}\delta_{3/2}\rangle,$$

$$|^4\Delta_u, \frac{7}{2}u\rangle = |\phi_{7/2}\phi_{-5/2}\delta_{5/2}\rangle,$$

$$|^4\Delta_u, \frac{5}{2}u\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|\phi_{5/2}\phi_{-5/2}\delta_{5/2}\rangle + |\phi_{7/2}\phi_{-7/2}\delta_{5/2}\rangle + |\phi_{7/2}\phi_{-5/2}\delta_{3/2}\rangle),$$

$$|^4\Delta_u, \frac{3}{2}u\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|\phi_{7/2}\phi_{-7/2}\delta_{3/2}\rangle + |\phi_{5/2}\phi_{-5/2}\delta_{3/2}\rangle + |\phi_{5/2}\phi_{-7/2}\delta_{5/2}\rangle),$$

$$|^4\Delta_u, \frac{1}{2}u\rangle = |\phi_{5/2}\phi_{-7/2}\delta_{3/2}\rangle.$$

**B. SOC matrices**

$$\frac{|^4\Phi_u, 9/2u\rangle}{E_1 + 3/2\lambda},$$

$$\begin{array}{c|c} \frac{|^4\Phi_u, 7/2u\rangle}{E_1 + 1/2\lambda} & \frac{|^4\Delta_u, 7/2u\rangle}{-1/\sqrt{2}\lambda} \\ \hline -1/\sqrt{2}\lambda & E_2 + \lambda \end{array},$$

$$\begin{array}{c|c} \frac{|^4\Phi_u, 5/2u\rangle}{E_1 - 1/2\lambda} & \frac{|^4\Delta_u, 5/2u\rangle}{-\sqrt{2}/\sqrt{3}\lambda} \\ \hline -\sqrt{2}/\sqrt{3}\lambda & E_2 + 1/3\lambda \end{array},$$

$$\begin{array}{c|c} \frac{|^4\Phi_u, 3/2u\rangle}{E_1 - 3/2\lambda} & \frac{|^4\Delta_u, 3/2u\rangle}{-1/\sqrt{2}\lambda} \\ \hline -1/\sqrt{2}\lambda & E_2 - 1/3\lambda \end{array},$$

$$\frac{|^4\Delta_u, 1/2u\rangle}{E_2 - \lambda}.$$

**3.  $\text{AmO}_2^{3+}$** **A. SF low-lying states with  $(5f)^2$  configuration**

$$|^3H_g, 6_g\rangle = |\phi_{7/2}\delta_{5/2}\rangle,$$

$$|^3H_g, 5_g\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi_{7/2}\delta_{3/2}\rangle + |\phi_{5/2}\delta_{5/2}\rangle),$$

$$|^3H_g, 4_g\rangle = |\phi_{5/2}\delta_{3/2}\rangle,$$

$$|^1I_g, 6_g\rangle = |\phi_{7/2}\phi_{5/2}\rangle,$$

$$|^1H_g, 5_g\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi_{7/2}\delta_{3/2}\rangle - |\phi_{5/2}\delta_{5/2}\rangle),$$

$$|^1\Gamma_g, 4_g\rangle = |\delta_{5/2}\delta_{3/2}\rangle,$$

$$|^3\Sigma_g^-, 1_g\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{7/2}\phi_{-5/2} + \delta_{5/2}\delta_{-3/2}),$$

$$|^3\Sigma_g^-, 0_g^+\rangle = \frac{1}{2}(|\phi_{5/2}\phi_{-5/2}\rangle + |\phi_{7/2}\phi_{-7/2}\rangle + |\delta_{3/2}\delta_{-3/2}\rangle + |\delta_{5/2}\delta_{-5/2}\rangle),$$

$$|^3\Pi_g, 2_g\rangle = |\phi_{7/2}\delta_{-3/2}\rangle,$$

$$|^3\Pi_g, 1_g\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi_{5/2}\delta_{-3/2}\rangle + |\phi_{7/2}\delta_{-5/2}\rangle),$$

$$|^3\Pi_g, 0_g^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi_{5/2}\delta_{-5/2}\rangle - |\phi_{-5/2}\delta_{5/2}\rangle),$$

$$|^3\Pi_g, 0_g^-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi_{5/2}\delta_{-5/2}\rangle + |\phi_{-5/2}\delta_{5/2}\rangle),$$

$$|^1\Sigma_g^+, 0_g^+\rangle = \frac{1}{2}(-|\phi_{5/2}\phi_{-5/2}\rangle + |\phi_{7/2}\phi_{-7/2}\rangle + |\delta_{3/2}\delta_{-3/2}\rangle - |\delta_{5/2}\delta_{-5/2}\rangle).$$

**B. SOC matrices**

$$\begin{array}{c|c} \frac{|^3H_g, 6_g\rangle}{E_1 + 5/2\lambda} & \frac{|^1I_g, 6_g\rangle}{\sqrt{3}/\sqrt{2}\lambda} \\ \hline \sqrt{3}/\sqrt{2}\lambda & E_2 \end{array},$$

$$\begin{array}{c|c} \frac{|^3H_g, 5_g\rangle}{E_1} & \frac{|^1H_g, 5_g\rangle}{\lambda} \\ \hline \lambda & E_3 \end{array},$$

$$\begin{array}{c|c} \frac{|^3H_g, 4_g\rangle}{E_1 - 5/2\lambda} & \frac{|^1\Gamma_g, 4_g\rangle}{\sqrt{3}/\sqrt{2}\lambda} \\ \hline \sqrt{3}/\sqrt{2}\lambda & E_4 \end{array},$$



$$\begin{array}{ccc} \frac{|^3\Sigma_g^-, 0_g^+\rangle}{E_5} & \frac{|^3\Pi_g^-, 0_g^+\rangle}{\sqrt{3}\lambda} & \frac{|^1\Sigma_g^+, 0_g^+\rangle}{1/2\lambda} \\ \sqrt{3}\lambda & E_6 - 1/2\lambda & -\sqrt{3}\lambda \\ 1/2\lambda & -\sqrt{3}\lambda & E_7 \end{array},$$

$$\frac{|^3\Pi_g^-, 0_g^-\rangle}{E_6 - 1/2\lambda},$$

$$\frac{|^3\Sigma_g^-, 1_g\rangle}{E_5} \quad \frac{|^3\Pi_g^-, 1_g\rangle}{\sqrt{3}/\sqrt{2}\lambda},$$

$$\sqrt{3}/\sqrt{2}\lambda \quad E_6,$$

$$\frac{|^3\Pi_g^-, 2_g\rangle}{E_6 + 1/2\lambda}.$$

<sup>1</sup>The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements, edited by L. R. Morss, N. M. Edelstein, and J. Guger (Springer, Dordrecht, 2006).

<sup>2</sup>D. Brewster, Trans. - R. Soc. Edinburgh **16**, 112 (1849).

<sup>3</sup>G. G. Stokes, Philos. Trans. R. Soc. London 463 (1852).

<sup>4</sup>R. G. Denning, T. R. Snellgrove, and D. R. Woodwark, *Mol. Phys.* **32**, 419 (1976).

<sup>5</sup>R. G. Denning, D. N. P. Foster, T. R. Snellgrove, and D. R. Woodwark, *Mol. Phys.* **37**, 1089 (1979).

<sup>6</sup>J. T. Bell, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 703 (1969).

<sup>7</sup>L. B. Asprey, S. E. Stephanou, and R. A. Penneman, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1425 (1950).

<sup>8</sup>L. B. Asprey, S. E. Stephanou, and R. A. Penneman, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5715 (1951).

<sup>9</sup>S. E. Stephanou, J. P. Nigon, and R. A. Penneman, *J. Chem. Phys.* **21**, 42 (1953).

<sup>10</sup>L. H. Jones, *J. Chem. Phys.* **23**, 2105 (1955).

<sup>11</sup>L. P. Varga, M. J. Reisfeld, and L. B. Asprey, *J. Chem. Phys.* **53**, 250 (1970).

<sup>12</sup>J. Y. Bourges, B. Guillaume, D. E. Hobart, and J. R. Peterson, *Inorg. Chem.* **22**, 1179 (1983).

<sup>13</sup>S. P. McGlynn and J. K. Smith, *J. Mol. Spectrosc.* **6**, 164 (1961).

<sup>14</sup>S. P. McGlynn and J. K. Smith, *J. Mol. Spectrosc.* **6**, 188 (1961).

<sup>15</sup>R. G. Denning, T. R. Snellgrove, and D. R. Woodwark, *Mol. Phys.* **37**, 1109 (1979).

<sup>16</sup>M. Boring, J. H. Wood, and J. W. Moskowitz, *J. Chem. Phys.* **63**, 638 (1975).

<sup>17</sup>C. Y. Yang, K. H. Johnson, and J. A. Horsley, *J. Chem. Phys.* **68**, 1001 (1978).

<sup>18</sup>J. H. Wood, M. Boring, and S. B. Woodruff, *J. Chem. Phys.* **74**, 5225 (1981).

<sup>19</sup>K. Pierloot, E. van Besien, E. van Lenthe, and E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **126**, 194311 (2007).

<sup>20</sup>Z. Zhang and R. M. Pitzer, *J. Phys. Chem. A* **103**, 6880 (1999).

<sup>21</sup>S. Matsika and R. M. Pitzer, *J. Phys. Chem. A* **105**, 637 (2001).

<sup>22</sup>K. Pierloot and E. van Besien, *J. Chem. Phys.* **123**, 204309 (2005).

<sup>23</sup>L. Gagliardi, B. O. Roos, P.-A. Malmqvist, and J. M. Dyke, *J. Phys. Chem. A* **105**, 10602 (2001).

<sup>24</sup>L. Gagliardi, M. C. Heaven, J. Wisborg Krogh, and B. Roos, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 86 (2005).

<sup>25</sup>S. Matsika and R. M. Pitzer, *J. Phys. Chem. A* **104**, 4064 (2000).

<sup>26</sup>L. Maron, T. Leininger, B. Schimmelpfennig, V. Vallet, J. L. Heully, C. Teichtel, O. Gropen, and U. Wahlgren, *Chem. Phys.* **244**, 195 (1999).

<sup>27</sup>C. Clavaguera-Sarrio, V. Vallet, D. Maynau, and C. J. Marsden, *J. Chem. Phys.* **121**, 5312 (2004).

<sup>28</sup>I. Invante, A. Severo Perera Gomes, and L. Visscher, *J. Chem. Phys.* **125**, 074301 (2006).

<sup>29</sup>I. Infante, E. Eliav, M. J. Vilkas, Y. Ishikawa, U. Kaldor, and L. Visscher, *J. Chem. Phys.* **127**, 124308 (2007).

<sup>30</sup>V. Vetere, B. O. Roos, P. Maldivi, and C. Adamo, *Chem. Phys. Lett.* **396**, 452 (2004).

<sup>31</sup>V. Vallet, T. Privalov, U. Wahlgren, and I. Grenthe, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 7766 (2004).

<sup>32</sup>H. J. Aa. Jensen, T. Saue, L. Visscher *et al.*, DIRAC, a relativistic *ab initio* electronic structure program, Release DIRAC 04.0, 2004 (<http://dirac.chem.sdu.dk>).

<sup>33</sup>L. Visscher and K. G. Dyall, *At. Data Nucl. Data Tables* **67**, 207 (1997).

<sup>34</sup>K. G. Dyall, *Theor. Chem. Acc.* **117**, 491 (2007).

<sup>35</sup>T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).

<sup>36</sup>R. E. Stanton and S. Havriliak, *J. Chem. Phys.* **81**, 1910 (1984).

<sup>37</sup>L. Visscher and T. Saue, *J. Chem. Phys.* **113**, 3996 (2000).

<sup>38</sup>O. Visser, L. Visscher, P. J. C. Aerts, and W. C. Nieuwpoort, *J. Chem. Phys.* **96**, 2910 (1992).

<sup>39</sup>G. Karlström, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogady, and L. Seijo, *Comput. Mater. Sci.* **28**, 222 (2003).

<sup>40</sup>B. O. Roos, R. Lindh, P. Malmqvist, V. Veryazov, and P. O. Widmark, *J. Phys. Chem. A* **108**, 2851 (2005).

<sup>41</sup>B. O. Roos, R. Lindh, P. Malmqvist, V. Veryazov, and P. O. Widmark, *J. Phys. Chem. A* **409**, 295 (2005).

<sup>42</sup>B. A. Hess, *Phys. Rev. A* **33**, 3742 (1986).

<sup>43</sup>P.-A. Malmqvist, A. Rendell, and B. O. Roos, *J. Phys. Chem.* **94**, 5477 (1990).

<sup>44</sup>K. Andersson, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* **94**, 5483 (1990).

<sup>45</sup>M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, and H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **86**, 866 (1987).

<sup>46</sup>P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, and B. Schimmelpfennig, *Chem. Phys. Lett.* **357**, 230 (2002).

<sup>47</sup>B. A. Hess, C. M. Marian, U. Wahlgren, and O. Gropen, *Chem. Phys. Lett.* **96**, 365 (1996).

<sup>48</sup>J. Finley, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, and L. Serrano-Andres, *Chem. Phys. Lett.* **288**, 299 (1998).

<sup>49</sup>C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).

<sup>50</sup>A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).

<sup>51</sup>G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, and T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **22**, 931 (2001).

<sup>52</sup>Y. Perdew and J. P. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).

<sup>53</sup>E. van Lenthe, A. Ehlers, and E. Baerends, *J. Chem. Phys.* **110**, 8943 (1999).

<sup>54</sup>S. Matsika, Z. Zhang, S. R. Brozell, J.-P. Blaudeau, Q. Wang, and R. M. Pitzer, *J. Phys. Chem. A* **105**, 3825 (2001).

## 3.5 Comparaison 2c-DFT

Les premiers états excités de  $\text{AmO}_2^{n+}$  ( $n=1$  et  $2$ ) ont été étudiés en utilisant une méthode DFT monoconfigurationnelle à deux composantes. Nous avons comparé la spectroscopie obtenue en  $\Delta\text{SCF}$  avec celles obtenues par les méthodes 4c-CISD et SO-CASSCF/CASPT2.

### 3.5.1 Méthodologie

Les calculs DFT ont été obtenus en utilisant l'hamiltonien à deux composantes dans l'approximation régulière d'ordre zéro (*scalar* et *spin-orbit* ZORA) implémenté dans ADF avec la fonctionnelle PW91. Pour chaque atome, des bases de qualité triple- $\zeta$  augmentées par deux fonctions de polarisation (TZ2P) ont été utilisées. Les orbitales de cœur 1s des oxygènes et toutes les orbitales jusqu'à la couche 5d de l'américium sont obtenues par un calcul atomique relativiste. Elles ont ensuite été gelées.

### 3.5.2 Résultats et discussions

#### États fondamentaux

En se basant sur les résultats obtenus en 4c-CISD, l'état fondamental  $0_g^+$  de  $\text{AmO}_2^+$  est composé à 45% du déterminant  $(3/2 -3/2 5/2 -5/2)$ . Le reste de la composition est dû : soit à des déterminants issus d'excitations d'électrons vers des spineurs de même symétrie décrivant ainsi la corrélation dynamique, soit à des déterminants de symétrie  $0_g^+$  décrivant la corrélation statique. La corrélation dynamique étant prise en compte par le formalisme DFT, l'état  $0_g^+$  a, par conséquent, un caractère légèrement multiconfigurationnel dû à la corrélation statique. La majorité de la physique est décrite par la configuration  $(3/2 -3/2 5/2 -5/2)$ , autorisant ainsi l'utilisation du formalisme monoconfigurationnel.

Suivant le même raisonnement que pour  $\text{AmO}_2^+$ , l'état fondamental  $3/2u$  de  $\text{AmO}_2^{2+}$  est respectivement composé à 44% et 35% des déterminants  $(3/2 5/2 -5/2)$  et  $(3/2 5/2 -5/2')$ . Par rotation des orbitales moléculaires, l'état  $3/2u$  peut être décrit à 79% par la configuration  $(3/2 5/2 -5/2)$  dans un jeu d'orbitales moléculaires différentes; il a un léger caractère multiconfigurationnel et peut être correctement décrit en DFT par la configuration  $(3/2 5/2 -5/2)$ .

#### Géométrie

La distance optimisée américium-oxygène en 2c-DFT de l'état fondamental  $0_g^+$  est  $d_{\text{AmO}}=1.728\text{\AA}$ . Cette distance doit être comparée à celle obtenue en CASPT2, *i.e.*  $d_{\text{AmO}}=1.754\text{\AA}$ , méthode qui inclut, outre la corrélation dynamique, également la corrélation statique contrairement à la DFT. La distance 2c-DFT est plus courte de  $0.026\text{\AA}$  comme attendu. En effet, dans la vision basée sur la théorie de

$\Omega$	4c-CISD		2c-DFT		SO-CASSCF/CASPT2	
	Principaux déterminants	$\Delta E$	Configuration	$\Delta E$	$\Delta E$ CASSCF	$\Delta E$ CASPT2
$0_g^+$	45% (3/2 -3/2 5/2 -5/2)	0	(3/2 -3/2 5/2 -5/2)	0	0	0
$1_g$	40% (-3/2 5/2 -5/2 5/2')	3300	(-3/2 5/2 -5/2 5/2')	6520	2820	2440
	+40% (3/2 -3/2 -5/2 7/2)		(3/2 -3/2 -5/2 7/2)	8210		
$2_g$	86% (-3/2 -5/2 5/2' 7/2)	6360	(-3/2 5/2 -5/2 7/2)	5740	5680	5040
$0_g^+$	25% (3/2 -3/2 5/2 -5/2')	12950	Inaccessible	*	11360	10410
	+ 25% (3/2 -3/2 -5/2 5/2')					
	+ 13% (-3/2 5/2 5/2' -7/2)		(-3/2 5/2 5/2' -7/2)	15640		
	+ 13% (3/2 -5/2 -5/2' 7/2)		(3/2 -5/2 -5/2' 7/2)	15640		
	+ 12% (5/2 -5/2 5/2' -5/2')		(5/2 -5/2 5/2' -5/2')	14030		
$5_g$	72% (3/2 -3/2 5/2 5/2')	13970	(3/2 -3/2 5/2 5/2')	2120	13340	10410

TAB. 3.1 – Énergies d'excitation verticales en  $cm^{-1}$  de  $AmO_2^+$  à  $d_{AmO}=1.712 \text{ \AA}$  pour 4c-CISD et SO-CASSCF et  $d_{AmO}=1.754 \text{ \AA}$  pour 2c-DFT et SO-CASPT2. Les résultats 4c-CISD et 2c-DFT sont comparés.



$\Omega$	4c-CISD		2c-DFT		SO-CASSCF/CASPT2	
	Principaux déterminants	$\Delta E$	Configuration	$\Delta E$	$\Delta E$ CASSCF	$\Delta E$ CASPT2
3/2u	44% (3/2 5/2 -5/2') + 35% (3/2 5/2 -5/2)	0	(3/2 5/2 -5/2)	0	0	0
5/2u	66% (3/2 -3/2 5/2)	1190	(3/2 -3/2 5/2)	2310	1530	1620
7/2u	42% (-3/2 5/2 5/2') + 36% (-3/2 3/2 7/2)	6070	(-3/2 5/2 5/2') (-3/2 3/2 7/2)	7980 10300	6430	6170
3/2u	42% (3/2 5/2 -5/2') + 33% (3/2 5/2' -5/2)	7200	Inaccessible	*	6640	6810
1/2u	83% (3/2 5/2 -7/2)	7830	(3/2 5/2 -7/2)	8060	6790	7490
5/2u	18% (5/2 -5/2' 5/2') +15% (5/2 -5/2 5/2') + 15% (3/2 -5/2' 7/2) + 11% (3/2 -5/2 7/2)	8840	(5/2 -5/2 5/2') (3/2 -5/2 7/2)	7450 9660	7760	8970
9/2u	88% (-3/2 5/2 7/2)	10490	(-3/2 5/2 7/2)	5950	10660	10130

TAB. 3.2 – Énergies d'excitation verticales en  $\text{cm}^{-1}$  de  $\text{AmO}_2^{2+}$  à  $d_{\text{AmO}}=1.666 \text{ \AA}$  pour 4c-CISD et SO-CASSCF et  $d_{\text{AmO}}=1.712 \text{ \AA}$  pour 2c-DFT et SO-CASPT2. Les résultats 4c-CISD et 2c-DFT sont comparés.

la fonction d'onde, la corrélation statique est prise en compte par des déterminants excités qui ont pour effet une augmentation de la distance de liaison.

La distance optimisée de l'état fondamental  $3/2u$  est  $d_{AmO} = 1.701 \text{ \AA}$ . Cette distance est plus courte de  $0.011 \text{ \AA}$  par rapport à celle obtenue en CASPT2. L'état  $3/2u$  étant à 79% décrit par la configuration  $(3/2 \ 5/2 \ -5/2)$ , l'effet de la corrélation statique via les déterminants excités sur l'allongement de la liaison est plus faible que pour  $AmO_2^+$ .

### États excités

Les états fondamentaux  $0_g^+$  et  $3/2u$  sont faiblement multiconfigurationnels ; une spectroscopie effectuée à la distance d'équilibre de leur principal déterminant les favoriserait artificiellement par rapport aux états excités. Ainsi, afin de conserver une description "démocratique" des états excités, les calculs des spectres d'excitation sont effectués à la même distance que dans les calculs SO-CASPT2. Les énergies d'excitation verticales de  $AmO_2^+$  et  $AmO_2^{2+}$  sont données TAB. 3.1 et TAB. 3.2. Pour les états multiconfigurationnels, l'énergie est calculée pour chacune des configurations correspondant aux principaux déterminants.

L'analyse des principaux déterminants 4c-CISD des états de  $AmO_2^+$  fait ressortir deux autres états à caractère monoconfigurationnel :  $2_g$  et  $5_g$ . L'état  $2_g$  calculé en 2c-DFT à  $5740 \text{ cm}^{-1}$  est dans le même intervalle d'énergie que les méthodes 4c-CISD et SO-CASSCF/CASPT2, en revanche l'état  $5_g$  calculé en 2c-DFT à  $2120 \text{ cm}^{-1}$  est mal reproduit.

En ce qui concerne  $AmO_2^{2+}$ , trois autres états ont un caractère monoconfigurationnel en 4c-CISD :  $5/2u$ ,  $1/2u$  et  $9/2u$ . Les énergies calculées en 2c-DFT de  $5/2u$  et  $1/2u$ , respectivement à  $2310 \text{ cm}^{-1}$  et  $8060 \text{ cm}^{-1}$ , sont comparables à celles obtenues par les méthodes 4c-CISD et SO-CASSCF/CASPT2. L'énergie de l'état  $9/2u$  à  $5950 \text{ cm}^{-1}$  est, quant à elle, mal reproduite par la méthode 2c-DFT.

Les énergies des configurations issues des principaux déterminants des états multiconfigurationnels sont toutes supérieures aux états fondamentaux. La méthode 2c-DFT décrit correctement les états fondamentaux de  $AmO_2^+$  et  $AmO_2^{2+}$ .

### 3.6 Conclusion

Un modèle basé sur les spineurs des orbitales  $5f$  de l'américium dans le champ des ligands des oxygènes permet de connecter les spineurs moléculaires issues des différentes méthodes ; les états fondamentaux ont ainsi pu être rationnalisés. Le modèle permet de définir trois grandes classes d'états qui se distinguent dans les spectres de l'américyle : les *états magnétiques* mettant en jeu des configurations issues des orbitales  $5f$  non liantes, les états mettant en jeu des configurations issues d'excitations d'électrons d'orbitales liantes vers les orbitales  $5f$  non liantes et, les états mettant en jeu des configurations issues d'excitations d'électrons des orbitales  $5f$  non liantes vers les orbitales anti-liantes. Les méthodes 4c-CISD, SO-CASSCF et SO CASPT2 sont cohérentes pour reproduire les états magnétiques, par contre pour les deux autres classes elles sont en désaccord. Les spineurs, issus de la méthode 4c-CISD, semblent ne pas être optimisés pour les excitations car le CISD est limité à l'espace de valence. La méthode 2c-DFT étant monoconfigurationnelle, seul l'état fondamental et quelques états monoconfigurationnels des calculs 4c-CISD sont correctement reproduits.

De manière générale, chacune des méthodes a des avantages. La méthode 2c-DFT, limitée par son formalisme monoconfigurationnel, n'est pas pertinente pour reproduire les premiers états excités mais elle s'avère très efficace pour rechercher un état fondamental monoconfigurationnel ; en prime, étant peu coûteuse elle peut s'appliquer à de plus gros systèmes. L'utilisation de méthodes TD-DFT pourrait être plus judicieuse pour reproduire la spectroscopie des états excités monoconfigurationnels.

Le formalisme à quatre composantes traite rigoureusement les effets relativistes, toutefois, la méthode est limitée à des systèmes de quelques atomes. L'inclusion de la corrélation électronique via l'interaction de configuration CISD peut être améliorée, lorsque le système le permet, par des méthodes *Fock-Space Coupled Cluster*.

La méthode SO-CASSCF/CASPT2 semble, parmi les méthodes étudiées, celle qui permet la description la mieux balancée des effets relativistes et de la corrélation électronique. Elle permet, dans une vision non relativiste, d'analyser finement la composition des états excités. En outre, elle est envisageable pour de plus gros systèmes.

## Bibliographie

- [1] A. Einstein, *Ann. Phys* **17**, 891 (1905).
- [2] A. Einstein, *La théorie de la relativité restreinte et générale* (Dunod, 1990).
- [3] H. Poincaré, *Comptes rendus Acad. Sci.* **140**, 1504 (1905).
- [4] H. Lorentz, *Proc. Royal Acad.* **6**, 809 (1904).
- [5] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.* **A117**, 610 (1928).
- [6] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.* **A118**, 351 (1928).
- [7] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.* **A126**, 360 (1929).
- [8] J. A. Gaunt, *Proc. Roy. Soc.* **A122**, 513 (1929).
- [9] P. Pyykkö, *Adv. Quantum Chem.* **11**, 353 (1978).
- [10] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **88**, 563 (1988).
- [11] L. L. Foldy, S. A. Wouthuysen, *Phys. Rev.* **78**, 29 (1950).
- [12] C. Chang, M. Pelissier, P. Durand, *Phys. Scr.* **34**, 394 (1986).
- [13] E. van Lenthe, E. Baerends, J. Snijders, *J. Chem. Phys.* **99**, 4597 (1993).
- [14] E. van Lenthe, E. Baerends, J. Snijders, *J. Chem. Phys.* **101**, 9783 (1994).
- [15] E. van Lenthe, J. Snijders, E. Baerends, *J. Chem. Phys.* **105**, 6505 (1996).
- [16] A. J. Sadlej, *Int. J. Quantum Chem.* **106**, 2518 (2005).
- [17] M. Douglas, N. M. Kroll, *Ann. Phys.* **82**, 89 (1974).
- [18] B. A. Hess, *Phys. Rev. A* **33**, 3742 (1986).
- [19] B. A. Hess, *Phys. Rev. A* **32**, 756 (1985).
- [20] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry* (Wiley, 1999).
- [21] P. Strange, *Relativistic Quantum Mechanics* (Cambridge University Press, 1998).
- [22] P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, B. Schimmelpfenning, *Chem. Phys. Lett.* **357**, 230 (2002).
- [23] B. A. Hess, C. M. Marian, U. Wahlgren, O. Gropen, *Chem. Phys. Lett.* **96**, 365 (1996).



# Chapitre 4

## Propriétés magnétiques de composés d'actinide

### 4.1 Avant-propos

Les spectroscopies magnétiques permettent de sonder l'état de spin et la structure des molécules paramagnétiques. L'interprétation des propriétés magnétiques des actinides utilise le modèle de l'ion libre à l'instar des lanthanides ; or ce modèle n'est pas justifié pour le début de la série des actinides où il est désormais reconnu que les électrons  $5f$  sont engagés dans des liaisons covalentes et sont fortement perturbés par le champ des ligands.

Dans cette étude, nous nous intéressons aux facteurs  $g$  et au moment effectif de systèmes d'actinide de configuration  $5f^1$  : la série isoélectronique  $\text{AnX}_6^{n-}$ ,  $\text{NpO}_2^{2+}$  en phase gazeuse et dans le champ de ligand des nitrates. Les orbitales  $5f$  des actinides étant peu profondes et leurs effets relativistes élevés, seul le doublet de Kramers fondamental est thermiquement peuplé ; le moment effectif est ainsi exprimé en fonction des facteurs  $g$ .

Fort des résultats obtenus pour l'étude méthodologique de l'américyle, la méthode SO-CASSCF/CASPT2 s'avère pertinente pour calculer la fonction d'onde du doublet de Kramers fondamental de systèmes moléculaires constitués d'actinide. La matrice  $G$ , dont sont extraits les facteurs  $g$ , est calculée à partir de la fonction d'onde du doublet de Kramers fondamental. Conjointement, nous analysons nos résultats à l'aide de modèles. Les détails méthodologiques concernant les calculs des facteurs  $g$  et du moment effectif sont traités dans les compléments théoriques.

## 4.2 Compléments théoriques : propriétés magnétiques

L'origine microscopique des propriétés magnétiques d'une substance provient du mouvement des charges positives (noyaux) et des charges négatives (électrons). Toutefois, le magnétisme engendré par les noyaux étant beaucoup plus faible que celui dû aux électrons, nous ne considérons que le magnétisme créé par ces derniers.

Outre le moment de spin propre que possède chaque électron, il faut aussi prendre en compte le moment orbitaire c'est à dire le moment magnétique créé par la circulation de l'électron dans sa propre orbitale. Dans le cas des actinides, les effets de couplage spin-orbite étant importants, il est nécessaire d'utiliser des méthodes de calculs adaptées.

Après un bref rappel sur les équations fondamentales du magnétisme moléculaire, nous présenterons des méthodes adaptées au calcul de deux propriétés magnétiques : les facteurs  $g$  et le moment effectif.

### 4.2.1 Généralités et définitions

#### L'aimantation et la susceptibilité magnétique

Dans le système d'unité international, l'induction magnétique  $\mathbf{B}$  est définie dans le vide tel que :

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad (4.1)$$

où,  $\mu_0$  est la perméabilité du vide et  $\mathbf{H}$  est le champ magnétique. Par commodité on préfère le système CGS-emu (centimeter gram second - electromagnetic unit), dans lequel la perméabilité  $\mu_0$  vaut 1. Ainsi, comme  $\mathbf{B} = \mathbf{H}$ , nous utilisons dans les équations le symbole  $\mathbf{B}$  pour le champ magnétique, évitant ainsi la confusion avec l'hamiltonien.

Un échantillon contenant une mole de composé moléculaire placé dans un champ magnétique homogène  $\mathbf{B}$  acquiert une aimantation  $\mathbf{M}$ . L'aimantation est reliée au champ magnétique par :

$$\chi = \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \mathbf{B}} \quad (4.2)$$

où  $\chi$ , la susceptibilité magnétique molaire, est un tenseur symétrique du second ordre. Si le champ magnétique est faible,  $\chi$  est indépendant de  $\mathbf{B}$ . Ainsi, l'équation s'écrit :

$$\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{B}} = \frac{\bar{m}}{\mathbf{B}} \cdot \mathcal{N}_A \quad (4.3)$$

où  $\bar{m}$  est l'aimantation moyenne par molécule et  $\mathcal{N}_A$  la constante d'Avogadro.

La susceptibilité magnétique comprend deux contributions distinctes, diamagnétique et paramagnétique :

$$\chi = \chi^D + \chi^P \quad (4.4)$$

où  $\chi^D$  est la susceptibilité diamagnétique et  $\chi^P$  la susceptibilité paramagnétique ; la séparation entre  $\chi^D$  et  $\chi^P$  est arbitraire. Le comportement diamagnétique est toujours présent, il résulte de l'interaction du champ magnétique avec le nuage électronique. Par déformation de ce nuage, il y a création d'un courant électrique dont l'effet magnétique s'oppose au champ magnétique extérieur  $\mathbf{B}$  :  $\chi^D$  est négatif et indépendant de la température. Les molécules possédant un moment magnétique permanent, c'est le cas des systèmes à couche ouverte, ont un comportement paramagnétique. Celui-ci prédomine par rapport au comportement diamagnétique. Les moments magnétiques s'alignent partiellement dans la même direction que le champ magnétique extérieur  $\mathbf{B}$  :  $\chi^P$  est positif et sa valeur varie de manière inversement proportionnelle à la température.

Les composés paramagnétiques ont leurs dipôles magnétiques séparés les uns par rapport aux autres par des atomes ou des ligands diamagnétiques. Ils sont dit magnétiquement dilués. Dans le cas inverse, les dipôles voisins peuvent se coupler et on observe d'autres types de magnétisme : le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme. Par la suite, nous décrivons uniquement le comportement de la susceptibilité paramagnétique que nous notons simplement  $\chi$ .

### Les équations fondamentales

Du point de vue classique, l'aimantation  $\mathbf{M}$  correspond à la variation de l'énergie du système par rapport au champ magnétique  $\mathbf{B}$  :

$$\mathbf{M} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{B}} \quad (4.5)$$

Cette équation est transférable dans le formalisme de la mécanique quantique. Sous l'effet d'un champ magnétique, une molécule possède  $n$  niveaux d'énergie  $E_n$  partiellement peuplés. Pour chacun des  $n$  niveaux énergétiques  $\epsilon_n$ , on définit une aimantation microscopique  $\mu_n$  tel que :

$$\mu_n = -\frac{\partial \epsilon_n}{\partial \mathbf{B}} \quad (4.6)$$

Ainsi, l'aimantation macroscopique  $\mathbf{M}$  est obtenue en sommant l'aimantation microscopique de chacun des états  $n$  pondérés par la loi de distribution de Boltzmann :

$$\mathbf{M} = \mathcal{N}_A \frac{\sum_n \mu_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}} \quad (4.7)$$

où,  $\mathcal{N}_A$  est la constante d'Avogadro,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.



L'interaction entre les moments angulaires électroniques et le champ magnétique est décrite par l'opérateur de Zeeman  $\hat{H}_{ZE}$  :

$$\hat{H}_{ZE} = \mu_B(\hat{\mathbf{L}} + g_e\hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B} \quad (4.8)$$

où,  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr et  $g_e$  le rapport gyromagnétique de l'électron libre.

### La dégénérescence de Kramers

La symétrie d'inversion du temps  $K$ , définie dans l'annexe A, transforme la coordonnée du temps :

$$K : t \rightarrow -t \quad (4.9)$$

L'analyse des symétries des lois physiques permet de simplifier leur compréhension, de les délimiter et d'en tirer de nouvelles propriétés. Nous avons considéré la symétrie des équations de Schrödinger et de Dirac via l'inversion du temps dans l'annexe B ; elles sont toutes deux symétriques par inversion du temps. Cette particularité implique que la fonction d'onde  $\Psi$  et sa fonction associée  $\bar{\Psi} = \hat{K}\Psi$  sont énergétiquement dégénérées. On distingue deux cas de figure, soit la fonction  $\Psi$  est invariante par symétrie d'inversion du temps dans ce cas  $\Psi = \bar{\Psi}$ , soit  $\Psi$  et  $\bar{\Psi}$  sont différentes et décrivent chacune un état du système. Si les fonctions sont identiques, la double application de l'opérateur d'inversion du temps  $\hat{K}^2$  laisse  $\Psi$  inchangée. En utilisant l'opérateur à deux composantes, défini à l'équation (A.12), la forme de  $\hat{K}^2$  est :

$$\hat{K}^2 = (-i\sigma_y\hat{K}_0)(-i\sigma_y\hat{K}_0) = -i\sigma_y i\sigma_y^* \hat{K}_0\hat{K}_0 = \sigma_y\sigma_y^* = -\mathbf{I}_2 \quad (4.10)$$

Dans le cas polyélectronique, il y a un  $\sigma_y$  associé à chaque spin. Ainsi,  $\hat{K}^2$  est égal à  $-\mathbf{I}_2$  ou  $\mathbf{I}_2$  selon le nombre d'électrons du système. Si le nombre de spin est pair  $\hat{K}^2\Psi = \Psi$ , la symétrie est dite bosonique ; la fonction d'onde peut être invariante par symétrie d'inversion. Pour un nombre impair de spin  $\hat{K}^2\Psi = -\Psi$ , la symétrie est dite fermionique ;  $\Psi$  et  $\bar{\Psi}$  décrivent un état différent et sont dégénérés. Cette particularité du cas fermionique illustre le théorème de Kramers : un système avec un nombre impair d'électrons a ses niveaux d'énergie au moins doublement dégénérés.  $\Psi$  et  $\bar{\Psi}$  sont appelés partenaires ou doublets de Kramers. Seul un champ magnétique extérieur peut lever cette dégénérescence.

### 4.2.2 Facteurs $g$

La Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) est un puissant outil d'investigation pour les systèmes paramagnétiques. Son principe est analogue à celui de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), à la différence près qu'en RPE, on s'intéresse à l'excitation des spins électroniques plutôt qu'à celle des spins nucléaires. Les spectres obtenus en RPE permettent d'obtenir les facteurs  $g$  et les

paramètres de couplages hyperfins  $a$  (ces mesures correspondent, par analogie à la RMN, au déplacement chimique  $\delta$  et aux couplages  $J$ ).

Par la suite, nous nous intéressons uniquement aux facteurs  $g$  de systèmes de symétrie fermionique possédant un doublet de Kramers comme état fondamental.

### Généralités

Pour un électron  $S=1/2$ , sous l'effet du champ magnétique  $B$ , il y a levée de dégénérescence du doublet. Le facteur de Landé de l'électron  $g_e$  est isotrope et

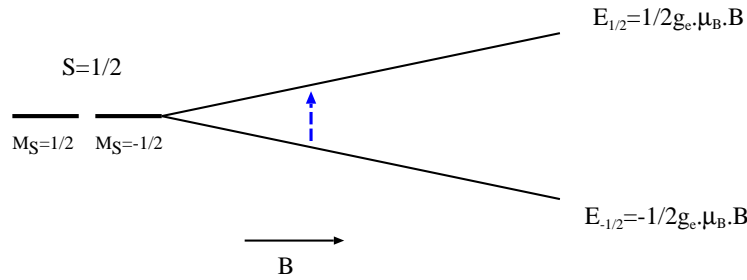


FIG. 4.1 – Levée de dégénérescence du doublet  $S=1/2$  sous l'effet d'un champ magnétique.

est proche de 2. Cet écart est dû, entre autre, aux effets de l'électrodynamique quantique.

Dans le cas général d'un doublet de Kramers, dû au couplage spin-orbite,  $S$  n'est plus un bon nombre quantique du système. On définit un opérateur de spin effectif  $\tilde{S}$  et des facteurs  $g$  tels que les  $g_u$  reproduisent l'éclatement dans un champ magnétique de direction  $u$  ( $u = x, y, z$ ) comme pour un doublet de spin. On associe au doublet de Kramers  $|\Psi\rangle, |\bar{\Psi}\rangle$  de l'espace physique les deux pseudospins  $|\tilde{\alpha}\rangle$  et  $|\tilde{\beta}\rangle$  de l'espace modèle. L'action de l'opérateur de spin effectif sur les pseudospins associés au doublet de Kramers fondamental est tel que :

$$\tilde{S}_z|\tilde{\alpha}\rangle = \frac{1}{2}|\tilde{\alpha}\rangle \quad ; \quad \tilde{S}_z|\tilde{\beta}\rangle = -\frac{1}{2}|\tilde{\beta}\rangle \quad (4.11)$$

La matrice  $\mathbf{g}$  dépend de la direction du champ magnétique et peut être anisotrope. Les effets liés au spin-orbite et au champ des ligands sont inclus dans les facteurs  $g$ .

L'hamiltonien effectif de spin modélisant l'effet du champ magnétique est :

$$\hat{H}_S = \mu_B \mathbf{B}^\dagger \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\tilde{S}} \quad (4.12)$$

Expérimentalement, on accède au tenseur  $G$  ; il est défini tel que :

$$\mathbf{G} = \mathbf{g} \mathbf{g}^\dagger \quad (4.13)$$

Les facteurs  $g_i$  sont obtenus à partir des valeurs propres de  $G$  :

$$g_i = \pm \sqrt{G_i} \quad (4.14)$$

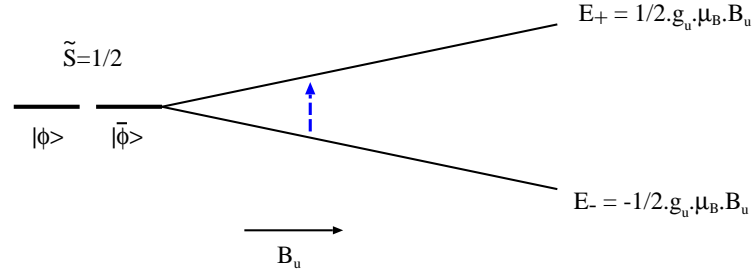


FIG. 4.2 – Levée de dégénérescence d'un doublet de Kramers sous l'effet d'un champ magnétique dans la direction  $u$ .

### Approche théorique

L'interaction du doublet de Kramers avec le champ magnétique est décrite par l'hamiltonien de Zeeman  $\hat{H}_{ZE}$  défini à l'équation (4.8); l'éclatement  $\Delta E$  de ce doublet en présence d'un champ magnétique extérieur est obtenu en diagonalisant  $\hat{H}_{ZE}$  dans la base des doublets de Kramers  $|\psi\rangle$  et  $|\bar{\psi}\rangle$ . De même, l'éclatement  $\Delta E$  est aussi obtenu en diagonalisant l'hamiltonien effectif  $\hat{H}_S$  dans la base des pseudospins  $|\tilde{\alpha}\rangle$  et  $|\tilde{\beta}\rangle$ . En égalisant, suivant le développement de l'annexe C, on aboutit à la formule proposée par Gerloch et McMeeking :

$$G_{kl} = 2 \sum_{u,v=\psi,\bar{\psi}} \langle u | \hat{L}_k + g_e \hat{S}_k | v \rangle \langle v | \hat{L}_l + g_e \hat{S}_l | u \rangle \quad (4.15)$$

Dans la base des doublets de Kramers, les matrices  $\mathbf{L}_k$  et  $\mathbf{S}_k$  des opérateurs antisymétriques  $\hat{L}_k$  et  $\hat{S}_k$  par rapport à l'inversion du temps peuvent s'écrire comme une combinaison linéaire des matrices de Pauli :

$$\mathbf{L}_k = \frac{1}{2} \sum_{l=x,y,z} \Lambda_{kl} \boldsymbol{\sigma}_k \quad ; \quad \mathbf{S}_k = \frac{1}{2} \sum_{l=x,y,z} \Sigma_{kl} \boldsymbol{\sigma}_k \quad (4.16)$$

où les éléments de la matrice de contribution orbitalaire  $\mathbf{\Lambda}$  et de la matrice de contribution de spin  $\mathbf{\Sigma}$  sont définis pour  $(\Omega, \hat{\mathbf{O}}) = (\Lambda, \hat{\mathbf{L}})$  ou  $(\Sigma, \hat{\mathbf{S}})$  tels que :

$$\Omega_{kx} = 2Re \left( \langle \bar{\psi} | \hat{O}_k | \psi \rangle \right) = 2Re \left( \langle \psi | \hat{O}_k | \bar{\psi} \rangle \right) \quad (4.17)$$

$$\Omega_{ky} = 2Im \left( \langle \bar{\psi} | \hat{O}_k | \psi \rangle \right) = -2Im \left( \langle \psi | \hat{O}_k | \bar{\psi} \rangle \right) \quad (4.18)$$

$$\Omega_{kz} = 2 \left( \langle \psi | \hat{O}_k | \psi \rangle \right) = -2 \left( \langle \bar{\psi} | \hat{O}_k | \bar{\psi} \rangle \right) \quad (4.19)$$

L'équation 4.15 peut s'écrire sous forme matricielle :

$$\mathbf{G} = (\mathbf{\Lambda} + g_e \mathbf{\Sigma})(\mathbf{\Lambda} + g_e \mathbf{\Sigma})^\dagger \quad (4.20)$$

Les facteurs  $g_i$  et les axes principaux  $x, y, z$  sont obtenus en diagonalisant le tenseur  $G$ , on a la relation suivante :

$$g_i = \pm \sqrt{G_i^{\text{diag}}} \quad (4.21)$$

### Méthode de calcul

La fonction d'onde des doublets de Kramers est obtenue par la méthode SO-RASSI. Elle est exprimée comme une combinaison linéaire des composantes  $|S, m_s\rangle$  des différents états couplés via la composante spin-orbite de l'hamiltonien de Douglas-Kroll-Heß; la matrice de contribution de spin  $\Sigma$  dans la base des doublets de Kramers est directement calculée.

Un second calcul via RASSI permet d'obtenir la matrice des moments angulaires  $\mathbf{L}$  entre les états couplés; on accède ainsi à la matrice de contribution orbitale  $\mathbf{\Lambda}$  dans la base des doublets de Kramers. Une des solution  $\mathbf{g}$  de l'équation (4.20) s'exprime alors :

$$\mathbf{g} = \mathbf{\Lambda} + g_e \Sigma \quad (4.22)$$

### 4.2.3 Moment effectif

Chaque molécule possède un moment magnétique  $\boldsymbol{\mu}$ . En présence d'un champ magnétique, les moments magnétiques  $\boldsymbol{\mu}$  d'un échantillon macroscopique constitué d'un ensemble de molécules identiques s'alignent. Toutefois, l'alignement des moments va être contrecarré par l'agitation thermique. Ainsi, l'aimantation moyenne par molécule suit la relation de Langevin :

$$\bar{m} = \frac{\mu^2 \mathbf{B}}{3kT} \quad (4.23)$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température. En combinant cette expression avec l'équation (4.3), on aboutit à la loi de Curie :

$$\bar{\chi} = \frac{\mu^2 \mathcal{N}_A}{3kT} \quad (4.24)$$

où  $\bar{\chi}$  est la susceptibilité magnétique moyennne. Afin de faire le lien avec la structure électronique, on introduit le moment magnétique effectif :

$$\mu = \mu_{\text{eff}} \cdot \mu_B \quad (4.25)$$

On se propose de formuler la susceptibilité magnétique puis le moment magnétique effectif d'une molécule dont l'état fondamental est un doublet de Kramers.

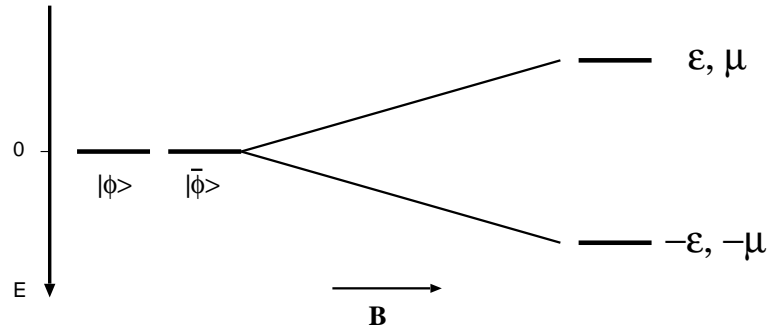


FIG. 4.3 – Éclatement de l'état fondamental sous l'action d'un champ magnétique  $B$ .

### Aspect classique

Sous l'action d'un champ magnétique  $\mathbf{B}$ , il y a levée de dégénérescence du doublet de Kramers par effet Zeeman (FIG.4.3). À chacun des niveaux est associé une énergie  $\epsilon$  et une aimantation  $\mu$ , définie à l'équation (4.6).

En partant de la formule générale de l'aimantation 4.7, on a donc,

$$\begin{aligned}
 \mathbf{M} &= \mathcal{N}_A \frac{\sum_n \boldsymbol{\mu}_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}} \\
 &= \mathcal{N}_A \frac{-\boldsymbol{\mu} e^{\frac{\epsilon}{kT}} + \boldsymbol{\mu} e^{-\frac{\epsilon}{kT}}}{e^{\frac{\epsilon}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon}{kT}}} \\
 &= -\mathcal{N}_A \boldsymbol{\mu} \tanh\left(\frac{\epsilon}{kT}\right) \\
 &= -\frac{\mathcal{N}_A}{kT} \boldsymbol{\mu} \epsilon \quad (\epsilon \ll kT)
 \end{aligned} \tag{4.26}$$

La composante  $M_u$  de l'aimantation macroscopique selon la direction  $u = x, y, z$  du champ magnétique s'écrit :

$$M_u = -\frac{\mathcal{N}_A}{kT} \mu_u \epsilon \tag{4.27}$$

On en déduit la susceptibilité magnétique  $\chi_{uv}$  à partir de 4.2

$$\begin{aligned}
 \chi_{uv} &= \frac{\partial M_u}{\partial B_v} \\
 &= -\frac{\mathcal{N}_A}{kT} \mu_u \frac{\partial \epsilon}{\partial B_v} \\
 &= \frac{\mathcal{N}_A}{kT} \mu_u \mu_v
 \end{aligned} \tag{4.28}$$

Pour un échantillon isotrope comme une poudre, la susceptibilité magnétique

moyenne est définie par :

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3} \sum_{u=x,y,z} \chi_{uu} = \frac{\mathcal{N}_A}{3kT} \sum_{u=x,y,z} \mu_u^2 \quad (4.29)$$

On en déduit le moment effectif  $\mu_{eff}$  à partir de la loi de Curie 4.24 :

$$\begin{aligned} \mu_{eff} &= \left( \frac{3kT\bar{\chi}}{\mathcal{N}_A\mu_B^2} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= \left( \frac{1}{\mu_B^2} \sum_{u=x,y,z} \mu_u^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= \left( \sum_{u=x,y,z} \left( \frac{\mu_u}{\mu_B} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= \left( \sum_{u=x,y,z} (\mu_{eff}^u)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (4.30)$$

Où  $\mu_{eff}^u = \frac{1}{\mu_B} \frac{\partial \epsilon}{\partial B_u}$  est le moment effectif dans la direction  $u$ .

### Aspect quantique

L'interaction selon la direction  $u$  du champ magnétique est :

$$\hat{H}_{ZE}^u = \mu_B (\hat{L}_u + g_e \hat{S}_u) \cdot B_u \quad (4.31)$$

Ainsi,  $\mu_{eff}^u$  est obtenu en diagonalisant  $\hat{L}_u + g_e \hat{S}_u$  dans la base des doublets de Kramers. En utilisant la formulation de l'équation 4.16 :

$$\mathbf{L}_u + g_e \mathbf{S}_u = \frac{1}{2} \sum_{l=x,y,z} (\Lambda_{ul} + g_e \Sigma_{ul}) \cdot \boldsymbol{\sigma}_u \quad (4.32)$$

on obtient :

$$\begin{aligned} \mu_{eff}^u &= \left( \sum_{l=x,y,z} \left( \frac{\Lambda_{ul} + g_e \Sigma_{ul}}{2} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= \frac{1}{2} (G_{uu})^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (4.33)$$

Ce qui conduit au moment effectif :

$$\begin{aligned}
 \mu_{eff} &= \left( \sum_{u=x,y,z} (\mu_{eff}^u)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\
 &= \frac{1}{2} \left( \sum_{u=x,y,z} G_{uu} \right)^{\frac{1}{2}} \\
 &= \frac{1}{2} \left( \sum_{u=x,y,z} g_u^2 \right)^{\frac{1}{2}} \tag{4.34}
 \end{aligned}$$

### Reformulation

La formule habituelle du moment effectif d'un multiplet de spin s'écrit :

$$\mu_{eff} = g\sqrt{S(S+1)} \tag{4.35}$$

où  $g$  peut être exprimé comme étant la moyenne isotrope des  $g_u$  :

$$g = \sqrt{\frac{g_x^2 + g_y^2 + g_z^2}{3}} \tag{4.36}$$

Donc, pour un doublet de Kramers le moment effectif est, en utilisant le spin effectif, tel que :

$$\mu_{eff} = g\sqrt{\tilde{S}(\tilde{S}+1)} \tag{4.37}$$

$$= \sqrt{\frac{g_x^2 + g_y^2 + g_z^2}{3}} \cdot \sqrt{\frac{3}{4}} \tag{4.38}$$

$$= \frac{\sqrt{g_x^2 + g_y^2 + g_z^2}}{2} \tag{4.39}$$

on retrouve la formule de l'équation (4.34).

## 4.3 Problématique

La genèse du projet résulte d'un échange concernant l'interprétation du moment effectif des complexes de neptunyle faite dans la thèse de Sandrine Hilaire [1]. Les moments effectifs expérimentaux des différents complexes sont comparés aux valeurs théoriques des ions libres calculés dans l'approximation de Russel-Saunders. L'utilisation de ce modèle et les interprétations expérimentales ne semblaient pas judicieux. Notre objectif a été de trouver un modèle plus adéquat.

### 4.3.1 Un modèle inapproprié

Dans l'approximation de Russel-Saunders, seules les valeurs de  $J$ ,  $L$  et  $S$  de l'état fondamental de l'ion libre sont nécessaires pour calculer les moments effectifs :

$$\mu_{\text{eff}} = g_J \sqrt{J(J+1)} \quad (4.40)$$

où  $g_J$ , le facteur de Landé, est :

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (4.41)$$

Ce modèle donne des résultats convenables pour reproduire les propriétés magnétiques des ions de terres rares à l'exception du samarium II et III et de l'euprium III. Pour ces derniers, le premier état excité étant proche de l'état fondamental, le moment effectif est correctement reproduit en utilisant la formule de Van Vleck [2]. Pour les composés de lanthanides, à la fin des années cinquante, Lock [3] conclut à la limite du modèle de l'ion libre dans l'approximation d'un couplage Russel-Saunders quant à la reproduction et à l'interprétation des propriétés magnétiques : l'environnement doit être pris en compte.

Dans le cas des actinides, les orbitales  $5f$  sont moins profondes que les orbitales  $4f$  ; celles-ci participent aux liaisons covalentes et sont fortement perturbées par l'environnement. Le modèle de l'ion libre dans l'approximation de Russel-Saunders ne peut être utilisé. Néanmoins, en se cantonnant uniquement aux articles récents traitant des propriétés magnétiques de composés de neptunium, ce modèle est couramment utilisé [1, 4–6]. Les interprétations, en ce qui concerne la divergence entre le modèle théorique et l'expérience, sont basées sur un transfert de charge entre le centre métallique et les ligands : le moment effectif est interprété comme une "mesure" d'état d'oxydation.

### 4.3.2 Les facteurs $g$

Au regard des résultats obtenus pour la spectroscopie de l'américyle  $\text{AmO}_2^{2+}$ , le couplage spin-orbite des actinides étant fort, seul le doublet de Kramers fondamental est thermiquement peuplé. En exprimant la susceptibilité magnétique



d'un tel système, on aboutit à une formule simple pour le moment effectif :

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{1}{2} \sqrt{g_x^2 + g_y^2 + g_z^2} \quad (4.42)$$

où les  $g_u$ ,  $u = x, y, z$ , sont les facteurs  $g$ .

Il s'avère que cette relation était communément utilisée dès les années cinquante [7–11]. En effet, avec l'essor du nucléaire qui a suivi la Seconde Guerre mondiale et les règles de sécurité moins contraignantes qu'actuellement, de nombreuses expériences étaient réalisées. Le magnétisme des actinides était jadis mieux compris par ces physiciens de formation.

Cette régression de la connaissance s'explique par le cloisonnement et le manque d'échanges entre les domaines de la chimie et de la physique. En outre, le magnétisme des actinides, comme beaucoup d'autres thèmes de recherche, a subi les aléas des changements de mode.

### 4.3.3 Notre approche

Au sein de notre laboratoire, de récents travaux ont défini une nouvelle approche permettant d'accéder à la matrice  $\mathbf{g}$ . Cette méthode permet de reproduire convenablement l'anisotropie de la matrice  $\mathbf{g}$  de molécules contenant des métaux de transition [12]. Cette relation entre les facteurs  $g$  et le moment effectif apparaissait comme une opportunité d'étrenner la méthode pour reproduire la matrice  $\mathbf{g}$  de complexes d'actinide.

Dans le cas des complexes de neptunyle, les valeurs expérimentales montrent d'une part une très forte anisotropie de la matrice  $\mathbf{g}$  et d'autre part des signes de facteurs  $g$  négatifs [13]. Des valeurs négatives de facteurs  $g$  ont aussi été mesurées pour l'hexafluorure de neptunium  $\text{NpF}_6$  [10]. Ainsi nous avons élargi notre sujet d'étude aux actinides de configuration  $5f^1$  dans un champ octaédrique  $\text{AnX}_6^{n-}$ .

Les facteurs  $g$  vont dépendre de la bonne description de la fonction d'onde du doublet de Kramers fondamental; cette étude est un test "extrême" de la méthode SO-CASPT2. L'objectif est d'extraire à l'aide des calculs un modèle plus approprié permettant une meilleure compréhension du magnétisme.

## 4.4 À propos du signe des facteurs $g$

Avant de discuter des propriétés magnétiques de composés d'actinide, nous proposons d'expliquer, par une approche semi-classique, le sens physique des signes des facteurs  $g$  et nous discuterons la manière de les assigner en fonction des résultats expérimentaux ou *ab initio*.

### 4.4.1 Le sens physique

De manière générale, dans le *point de vue de Heisenberg*, l'évolution dans le temps d'un opérateur  $\hat{A}$  qui ne dépend pas explicitement du temps du *point de vue de Schrödinger* est régi par l'équation [14] :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{A} = [\hat{A}, \hat{H}] \quad (4.43)$$

où  $\hat{H}$  est l'hamiltonien du système.

Nous pouvons écrire l'équation du mouvement du moment magnétique. L'hamiltonien effectif de spin de l'équation (4.12), dans le système d'axe propre de  $\mathbf{G}$ , se simplifie :

$$\hat{H}_S = \mu_B (g_x B_x \hat{S}_x + g_y B_y \hat{S}_y + g_z B_z \hat{S}_z) \quad (4.44)$$

Les équations du mouvement pour les composantes  $k$  du moment magnétique  $\hat{\mu}_k = -g_k \mu_B \hat{S}_k$  s'écrivent :

$$\frac{d}{dt} \hat{\mu}_k = \frac{[\hat{\mu}_k, \hat{H}]}{i\hbar} \quad (4.45)$$

on obtient pour les différentes composantes :

$$\frac{d}{dt} \hat{\mu}_x = \mu_B \left( \frac{g_x g_y}{g_z} B_y \hat{\mu}_z - \frac{g_x g_z}{g_y} B_z \hat{\mu}_y \right) \quad (4.46)$$

$$\frac{d}{dt} \hat{\mu}_y = \mu_B \left( \frac{g_y g_z}{g_x} B_z \hat{\mu}_x - \frac{g_y g_x}{g_z} B_x \hat{\mu}_z \right) \quad (4.47)$$

$$\frac{d}{dt} \hat{\mu}_z = \mu_B \left( \frac{g_z g_x}{g_y} B_x \hat{\mu}_y - \frac{g_z g_y}{g_x} B_y \hat{\mu}_x \right) \quad (4.48)$$

En se plaçant dans l'espace des coordonnées réduites :

$$\hat{m}_i = \frac{\hat{\mu}_i}{g_i} \quad ; \quad b_i = \mu_B g_i B_i \quad (4.49)$$

L'écriture se simplifie en :

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = \mathbf{b} \wedge \mathbf{m} \quad (4.50)$$

C'est l'équation caractéristique d'un mouvement de précession.

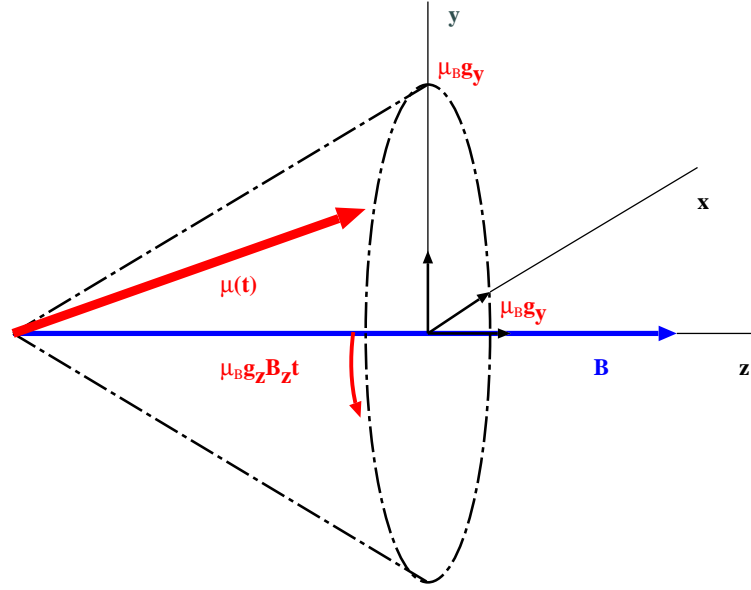


FIG. 4.4 – Représentation schématique de la précession induite par un champ magnétique  $B$ .

Ainsi, le signe du produit  $g_x g_y g_z$  caractérise le sens de précession du moment magnétique autour du champ ; pour une matrice  $\mathbf{g}$  quelconque, c'est le signe de  $\det|\mathbf{g}|$  [15]. Une valeur négative indique une précession inverse à celle de l'électron libre (FIG.4.4). Expérimentalement, le signe du produit est mis en évidence par des mesures en champ radiofréquence polarisé circulairement [10, 16]. Théoriquement, le signe est directement obtenu en calculant le déterminant de  $\mathbf{g}$ .

#### 4.4.2 Une définition unique

Expérimentalement, à partir d'observables, on accède au tenseur  $G = g g^\dagger$  et au signe du produit des facteurs  $g$  ou plus précisément le signe du déterminant de  $\mathbf{g}$ . Aussi, il était communément accepté que la matrice  $\mathbf{g}$  n'était pas univoque. En effet une transformation unitaire  $U$  de la matrice  $\mathbf{g}$ , tel que :

$$\mathbf{g}' = \mathbf{g}U \quad (4.51)$$

n'affecte par le tenseur  $G$  :

$$G = g g^\dagger = g' g'^\dagger = G \quad (4.52)$$

La matrice  $\mathbf{g}$  n'est pas invariante par les transformations de symétrie du système.

Toutefois, de récents travaux [17] ont montré que la matrice  $\mathbf{g}$  peut être définie comme un tenseur en imposant à l'opérateur de spin effectif  $\tilde{\mathbf{S}}$  d'avoir les mêmes propriétés que l'opérateur de spin réel  $\hat{\mathbf{S}}$  par les transformations de symétrie

du système. En conséquence, dans le groupe de symétrie du système,  $|\Psi\rangle$  a les mêmes propriétés de symétrie qu'un spin  $|\alpha\rangle = |1/2, +1/2\rangle$  et  $|\bar{\Psi}\rangle$  qu'un spin  $|\beta\rangle = |1/2, -1/2\rangle$  si l'état considéré est dans la même représentation irréductible qu'un spin  $S=1/2$ .

Ainsi, pour les groupes cubiques et icosaédraux on obtient la relation suivante :

$$g_x = g_y = g_z = g \quad (4.53)$$

et pour les groupes de symétrie axiale :

$$g_x = g_y = g_{\perp} \ ; \ g_z = g_{\parallel} \quad (4.54)$$

avec comme cas particulier lorsque la symétrie axiale est d'ordre infini :

$$g_x = g_y = g_{\perp} = 0 \ ; \ g_z = g_{\parallel} \quad (4.55)$$

Par conséquent, quand il y a au moins un axe de symétrie et quand le déterminant de la matrice  $\mathbf{g}$  est non nul, nous pouvons assigner les signes des facteurs  $g$ .

## 4.5 Propriétés magnétiques du neptunyle $\text{NpO}_2^{2+}$

Les premiers facteurs  $g$  du neptunyle ont été extraits en 1954 par Bleaney *et al.* [13] de mesures de susceptibilité magnétique sur un monocristal de  $(\text{UO}_2)\text{Rb}(\text{NO}_3)_3$  dopé au neptunyle. L'année suivante, Pryce et Eisenstein [8] établirent un premier modèle pour interpréter ces résultats. À la fin des années cinquante, des mesures en champ radiofréquence polarisé circulairement sur l'hexafluorure de neptunium ont montré que le signe du facteur  $g$  pouvait être négatif. Pryce, suivant son modèle, réinterpréta l'expérience de Bleaney et assigna un signe négatif au  $g_{\parallel}$  du neptunyle.

Quinze ans après les premières mesures, des expériences de RPE [18] et des spectres d'absorption [19,20] ont été faits sur des monocristaux de  $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$  et de  $\text{Cs}_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$  dopés au neptunyle. Les spectres ont été assignés par Denning *et al.* [21,22]. Ces travaux ont assigné un signe positif au facteur  $g_{\parallel}$  du neptunyle.

Dans sa thèse, Sandrine Hilaire a mesuré la susceptibilité magnétique sur des composés de neptunyle avec différents ligands équatoriaux :  $\text{NpO}_2(\text{OH})_{2,x}\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NpO}_2\text{CO}_3,x\text{H}_2\text{O}$  [1]. Le nombre de molécules d'eau dans le plan équatorial du neptunyle est indéterminé.

	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$\mu_{eff}$
$\text{Rb}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_3]$ [13]	-3.40	0.20	1.76 <sup>a</sup>
$\text{Cs}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_3]$ [18]	3.36	0.20	1.69 <sup>a</sup>
$\text{Cs}_2[\text{NpO}_2\text{Cl}_4]$ [18, 21]	1.32	1.30	1.37 <sup>a</sup>
$\text{NpO}_2(\text{OH})_{2,x}\text{H}_2\text{O}$ [1]	.	.	1.91
$\text{NpO}_2\text{CO}_3,x\text{H}_2\text{O}$ [1]	.	.	2.29

TAB. 4.1 – Facteurs  $g$  et moments effectifs du neptunyle dans différents environnements. La notation <sup>a</sup> indique que les moments effectifs sont extrapolés.

Les différentes mesures de magnétisme sont regroupées dans le TAB. 4.1. Les ligands équatoriaux affectent fortement les propriétés magnétiques du neptunyle. Il n'existe pas de données expérimentales en phase gazeuse ; cependant, le spectre théorique a été reproduit à différents niveaux de calcul : au niveau SO-CI [23] et IHFSCC [24].

Les mesures sur le neptunyle dans le champ de ligand des nitrates donnent des résultats contradictoires. Aussi, dans cette étude, nous proposons de reproduire théoriquement les facteurs  $g$  et les moments effectifs du neptunyle dans le champ de ligand des nitrates, levant ainsi le doute sur le signe du  $g_{\parallel}$ . À l'aide d'un modèle, nous analysons l'influence des nitrates sur le magnétisme du neptunyle.

Au préalable, il est cependant nécessaire d'étudier les propriétés magnétiques du neptunyle en phase gazeuse.

### 4.5.1 Le neptunyle en phase gazeuse

Le neptunyle est une molécule linéaire de symétrie  $D_{\infty h}$ ; les orbitales  $5f$  du neptunium éclatent en  $\sigma_u$ ,  $\pi_u$ ,  $\delta_u$  et  $\phi_u$ . Les  $\sigma_u$  et  $\pi_u$  interagissent avec les orbitales  $2p$  des oxygènes alors que les orbitales  $\delta_u$  et  $\phi_u$  sont non-liantes (FIG.4.5). En

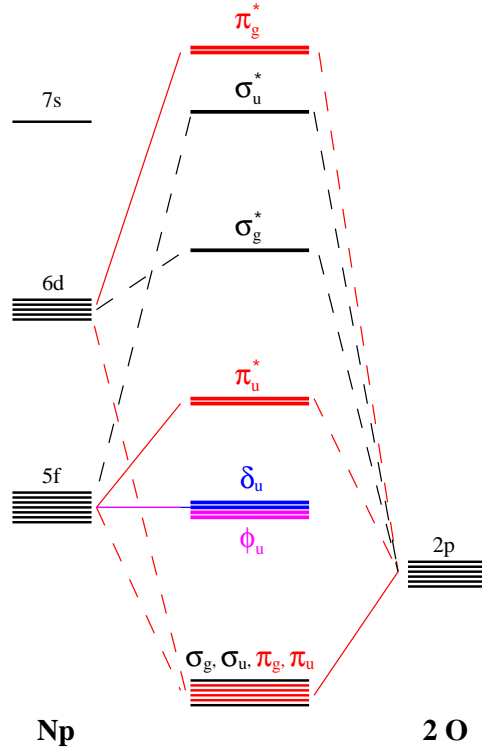


FIG. 4.5 – Diagramme d'interaction orbitale du neptunyle.

plaçant un électron dans les orbitales  $5f$  non-liantes, nous avons deux niveaux proches en énergie : les états  $^2\Phi_u$  et  $^2\Delta_u$ .

À ce stade, seule la perturbation liée au champ des ligands est prise en compte. Les orbitales  $\delta_u$  et  $\phi_u$  vont être perturbées par le champ cristallin des oxygènes et par l'interaction spin-orbite. L'hamiltonien perturbatif de ces deux interactions dans un modèle localisé sur l'atome de neptunium peut être séparé tel que :

$$\hat{H}^{\text{pert}} = \hat{H}_{\text{CF}} + \hat{H}_{\text{SO}} \quad (4.56)$$

où  $\hat{H}_{\text{CF}}$  est la perturbation liée au champ cristallin et  $\hat{H}_{\text{SO}}$  la perturbation par couplage spin-orbite.

L'importance relative de ces perturbations influence la physique du système. Dans ce qui suit, nous présentons deux modèles décrivant une physique identique. Ces modèles permettent d'appréhender conjointement l'effet de l'interaction spin-orbite et les effets dus au champ des ligands et au champ cristallin. Dans le premier modèle, traditionnel, l'interaction spin-orbite est considérée *a posteriori*. Dans le second modèle l'interaction spin-orbite est considérée *a priori*. Nous confrontons ensuite les modèles aux résultats *ab initio*. Le champ de ligand étant utile à la construction de notre second modèle, nous le considérons dans l'ensemble de l'étude.

### Modélisation des facteurs $g$ : l'interaction spin-orbite *a posteriori*

Nous modélisons l'interaction spin-orbite en considérant qu'elle est localisée sur l'atome de neptunium placé dans le champ de ligand des oxygènes. Dans cette approximation atomique l'interaction spin-orbite se met sous la forme :

$$\hat{H}_{\text{SO}} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} = \lambda \hat{L}_z \hat{S}_z + \frac{\lambda}{2} (\hat{L}_+ \hat{S}_- + \hat{L}_- \hat{S}_+) \quad (4.57)$$

Le champ des ligands déstabilise les orbitales  $\sigma_u$  et  $\pi_u$  : elles sont négligées dans le modèle. Les orbitales  $\delta_u$  pointent légèrement vers les oxygènes ; elles vont ainsi être déstabilisées par rapport aux orbitales  $\phi_u$  par le champ cristallin des oxygènes : le niveau fondamental est l'état  ${}^2\Phi_u$ . Le paramètre  $\Delta$  est introduit afin de modéliser la levée de dégénérescence des orbitales  $\delta_u$  et  $\phi_u$  sous l'effet du champ cristallin des oxygènes. Par interaction spin-orbite au premier ordre  $\lambda \hat{L}_z \hat{S}_z$ , chacun des niveaux  ${}^2\Delta_u$  et  ${}^2\Phi_u$  éclate en deux états ; puis par interaction spin-orbite au second ordre  $\frac{\lambda}{2} (\hat{L}_+ \hat{S}_- + \hat{L}_- \hat{S}_+)$ , les états de même symétrie se couplent.

Les différents effets agissant sur les orbitales  $5f$  liés au champ des ligands, au champ cristallin et à l'interaction spin-orbite sont décomposés et représentés sur la FIG.4.6. L'interaction spin-orbite est considérée *a posteriori*. En  $D_{\infty h}$ , les spin-orbitales sont caractérisées par  $\omega$ , la projection de leur moment cinétique total  $j$  sur l'axe de rotation  $C_{\infty h}$  ; pour une meilleure lisibilité, seules les spin-orbitales de  $m_j$  positif, notées  $|m_l, m_s\rangle$ , sont représentées sur le diagramme. L'effet sur les spin-orbitales de  $m_j$  négatif est identique.

En s'arrêtant au couplage spin-orbite au premier ordre, nous sommes dans l'approximation de Russell-Saunders. Dans cette approximation, le doublet de Kramers  ${}^2\Phi_{\frac{5}{2}u}$  s'écrit :

$$|{}^2\Phi_u, 5/2\rangle = |+3, -1/2\rangle \quad (4.58)$$

$$|{}^2\Phi_u, -5/2\rangle = |-3, +1/2\rangle \quad (4.59)$$

où la notation  $|m_l, m_s\rangle$  correspond au produit de l'harmonique sphérique  $Y_3^{m_l}$  et de la fonction de spin  $|1/2, m_s\rangle$ . Le doublet de Kramers a les propriétés de

symétrie d'un spin réel; la matrice  $\mathbf{g}$  est diagonale dans les axes principaux du tenseur  $\mathbf{G}$ . Ainsi, les facteurs  $g$  sont donnés par les éléments de matrice suivants :

$$|g_{\parallel}| = g_z = 2\langle +3, -1/2 | L_z + 2S_z | +3, -1/2 \rangle = 4 \quad (4.60)$$

$$g_{\perp} = g_x = g_y = 2\langle -3, +1/2 | L_x + 2S_x | +3, -1/2 \rangle = 0 \quad (4.61)$$

Le produit  $g_x g_y g_z$  étant nul, nous ne pouvons pas identifier le signe de  $g_{\parallel}$ . Ces facteurs  $g$  conduisent au moment effectif suivant :

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{1}{2} \sqrt{g_{\parallel}^2 + 2g_{\perp}^2} = 2 \quad (4.62)$$

Pour prendre en compte le couplage spin-orbite des états  $5/2$  issus des niveaux  ${}^2\Delta_u$  et  ${}^2\Phi_u$ , il faut diagonaliser la matrice d'interaction qui, dans la base des  $|m_l, m_s\rangle$  de  $m_j$  positif issue des niveaux  ${}^2\Delta_u$  et  ${}^2\Phi_u$  (FIG.4.6), s'écrit :

$$\begin{array}{cccc} \hat{H}_{\text{SO}} + \hat{H}_{\text{CF}} & | +3, +1/2 \rangle & | +2, -1/2 \rangle & | +2, +1/2 \rangle & | +3, -1/2 \rangle \\ \langle +3, +1/2 | & \frac{3}{2}\lambda & 0 & 0 & 0 \\ \langle +2, -1/2 | & 0 & \Delta - \lambda & 0 & 0 \\ \langle +2, -1/2 | & 0 & 0 & \Delta + \lambda & \frac{\sqrt{6}}{2}\lambda \\ \langle +3, -1/2 | & 0 & 0 & \frac{\sqrt{6}}{2}\lambda & -\frac{3}{2}\lambda \end{array}$$

La fonction d'onde de l'état  $5/2u$  fondamental en fonction des paramètres de champ cristallin et de couplage spin-orbite s'écrit :

$$|5/2u\rangle = c_1 \left( \frac{\Delta}{\lambda} \right) | +3, -1/2 \rangle + c_2 \left( \frac{\Delta}{\lambda} \right) | +2, +1/2 \rangle \quad (4.63)$$

ce qui conduit à  $g_{\parallel}$  :

$$g_{\parallel} = 2\langle 5/2u | \hat{L}_z + 2\hat{S}_z | 5/2u \rangle = 4c_1^2 + 6c_2^2 \quad (4.64)$$

l'élément de matrice  $\langle 5/2u | \hat{L}_x + 2\hat{S}_x | 5/2u \rangle$  étant nul,  $g_{\perp} = 0$ . Comme précédemment, le signe de  $g_{\parallel}$  ne peut être identifié. Le couplage spin-orbite, en mélangeant les composantes  $5/2u$ , augmente le poids  $c_2^2$  de la composante  ${}^2\Delta_{5/2u}$ . Ainsi, la valeur absolue du facteur  $g_{\parallel}$  augmente par rapport à l'approximation de Russell-Saunders.

La FIG.4.7 représente l'évolution de  $g_{\parallel}$  de l'état  $|5/2u\rangle$  en fonction du paramètre  $\frac{\Delta}{\lambda}$ . Les valeurs limites  $g_{\parallel} = 4$  ( $\Delta \rightarrow \infty$ ) et  $g_{\parallel} = 6$  ( $\Delta \rightarrow -\infty$ ) sont les facteurs  $g$  obtenus dans l'approximation de Russell-Saunders respectivement pour l'état  ${}^2\Phi_{\frac{5}{2}u}$  ( $| +3, -1/2 \rangle$ ) et l'état  ${}^2\Delta_{\frac{5}{2}u}$  ( $| +2, +1/2 \rangle$ ). Lorsque  $\Delta$  est fortement négatif,  $g_{\parallel}$  n'est pas représentatif du système car l'état fondamental d'après notre modèle n'est plus le  $5/2u$  mais le  $3/2u$ .



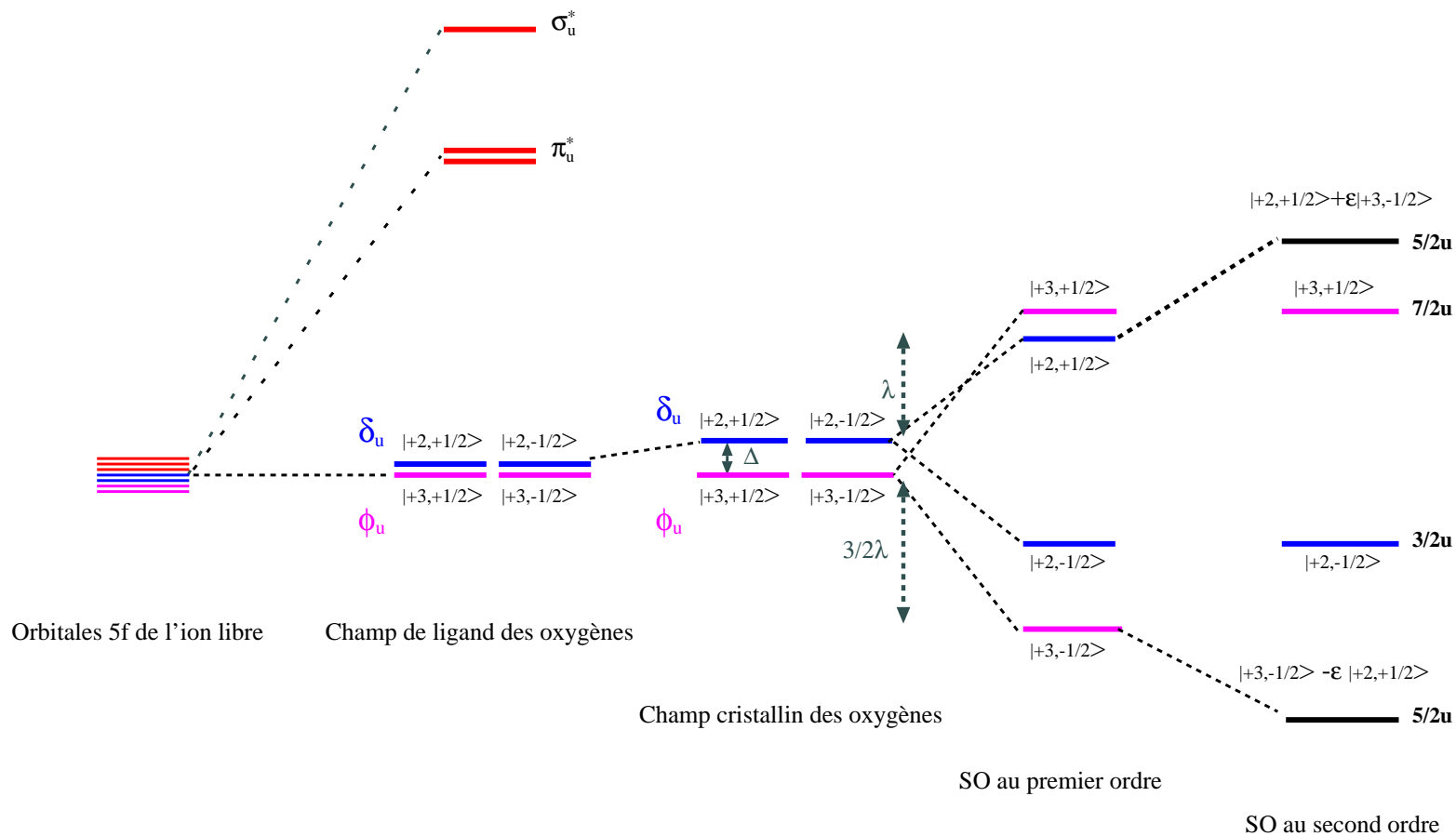


FIG. 4.6 – Diagramme représentant les différentes interactions agissant sur les orbitales 5f du neptunyle dans l'approximation d'un couplage purement atomique. L'interaction spin-orbite est considérée a posteriori. Les états de  $m_j > 0$  sont représentés et notés  $|m_l, m_s\rangle$ .

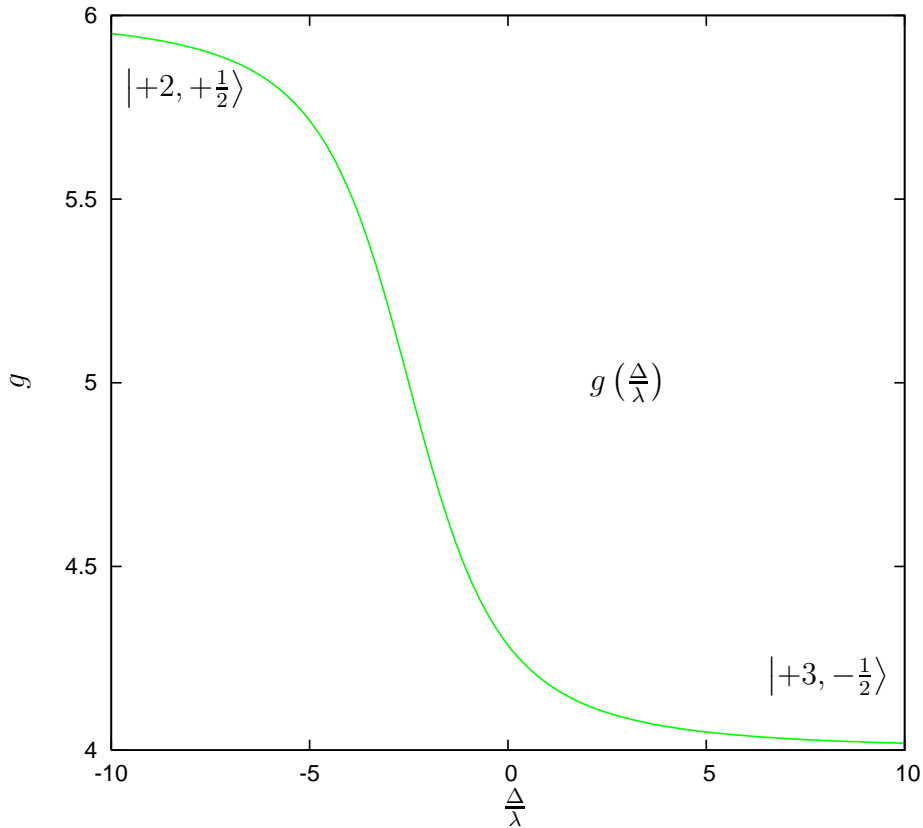


FIG. 4.7 – Facteur  $g_{\parallel}$  de l'état  $5/2u$  calculé par le modèle en fonction du rapport entre le champ cristallin  $\Delta$  et le paramètre de couplage spin-orbite  $\lambda$ .

### L'interaction spin-orbite *a priori*

Une autre manière d'appréhender les différentes perturbations agissant sur la couche  $5f$  est de considérer l'interaction spin-orbite *a priori*, avant le champ de ligand et le champ cristallin des oxygènes. Ainsi, on ne raisonne plus sur les orbitales mais sur les spineurs du neptunium et des oxygènes. Par interaction spin-orbite, les orbitales  $f$  éclatent en deux niveaux de spineurs  $j=5/2$  et  $j=7/2$ ; d'après la troisième règle de Hund, le niveau  $5/2$  est fondamental. De la même manière les orbitales  $p$  éclatent en spineurs  $1/2$  et  $3/2$ . Les spineurs  $f$  et  $p$  à deux composantes, notés  $|j, m_j\rangle$ , sont obtenus en diagonalisant la matrice  $\mathbf{LS}$  dans la base des déterminants  $|m_l, m_s\rangle$  des spin-orbitales  $f$  et  $p$ . Les fonctions propres des spineurs  $f$  et  $p$  sont données dans l'annexe D.

En symétrie  $D_{\infty h}$ , les spineurs  $5f$  sont *ungerade*; ils interagissent uniquement avec les fragments *ungerade* construits à partir des spineurs  $2p$  des oxygènes. Le diagramme d'interaction des spineurs de  $m_j$  positif est représenté sur la FIG.4.8. Les spineurs  $|7/2, +7/2\rangle$ ,  $|7/2, +5/2\rangle$  et  $|5/2, +5/2\rangle$  sont non-liants. Par hybrida-

tion des spineurs  $|5/2, +3/2\rangle$  et  $|7/2, +5/2\rangle$  on obtient :

$$-\frac{9}{\sqrt{35}} \left( |5/2, +3/2\rangle - \sqrt{\frac{2}{5}} |7/2, +3/2\rangle \right) = | + 2, -1/2\rangle \quad (4.65)$$

$$-\frac{9}{\sqrt{35}} \left( |7/2, +3/2\rangle + \sqrt{\frac{2}{5}} |5/2, +5/2\rangle \right) = | + 1, +1/2\rangle \quad (4.66)$$

Le spineur hybridé  $|5/2, +3/2\rangle - \sqrt{\frac{2}{5}} |7/2, +5/2\rangle$  est non-liant. L'autre spineur hybridé a un recouvrement non nul avec la combinaison linéaire *ungerade* des spineurs  $|3/2, 3/2\rangle$  des oxygènes ; il interagit pour former la liaison  $\pi_{3/2u}$ .

Le diagramme de la FIG.4.9 représente les différents effets agissant sur les spineurs de  $m_j$  positif. La matrice d'interaction dans la base des spineurs non-liants s'écrit :

$\hat{H}_{SO} + \hat{H}_{CF}$	$ 5/2, 3/2\rangle$	$ 7/2, 7/2\rangle$	$ 5/2, 5/2\rangle$	$ 7/2, 5/2\rangle$
	$-\sqrt{\frac{2}{5}}  7/2, +3/2\rangle$			
$\langle 5/2, 3/2 $	$-\lambda + \Delta$	$0$	$0$	$0$
$-\sqrt{\frac{2}{5}} \langle 7/2, +3/2 $				
$\langle 7/2, 7/2 $	$0$	$\frac{3}{2}\lambda$	$0$	$0$
$\langle 5/2, 5/2 $	$0$	$0$	$-2\lambda + \frac{1}{7}\Delta$	$\frac{\sqrt{6}}{7}\Delta$
$\langle 7/2, 5/2 $	$0$	$0$	$\frac{\sqrt{6}}{7}\Delta$	$\frac{3}{2}\lambda + \frac{6}{7}\Delta$

Les effets du champ cristallin  $\Delta$  sont décomposés en deux ordres. Au premier ordre les éléments de matrice diagonaux déstabilisent les spineurs et au second ordre les spineurs de même symétrie en  $D_{\infty h}$  se mélangent. La diagonalisation de la matrice d'interaction conduit naturellement à la même solution pour le doublet de Kramers fondamental  $|5/2u\rangle$  que l'équation (4.63) ; les deux matrices d'interaction sont identiques à une rotation de base près.

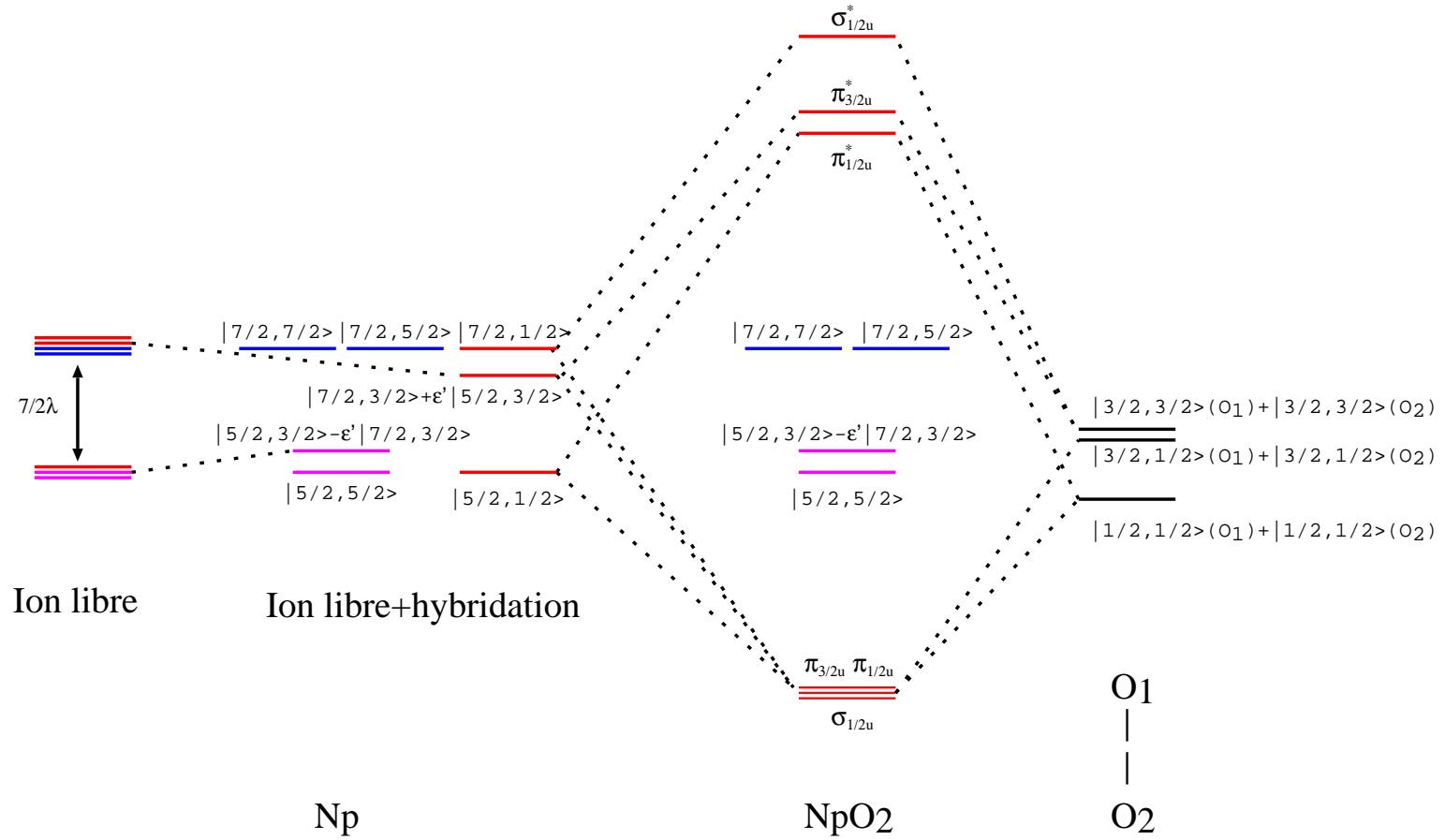


FIG. 4.8 – Diagramme d'interaction des spineurs du neptunyle.

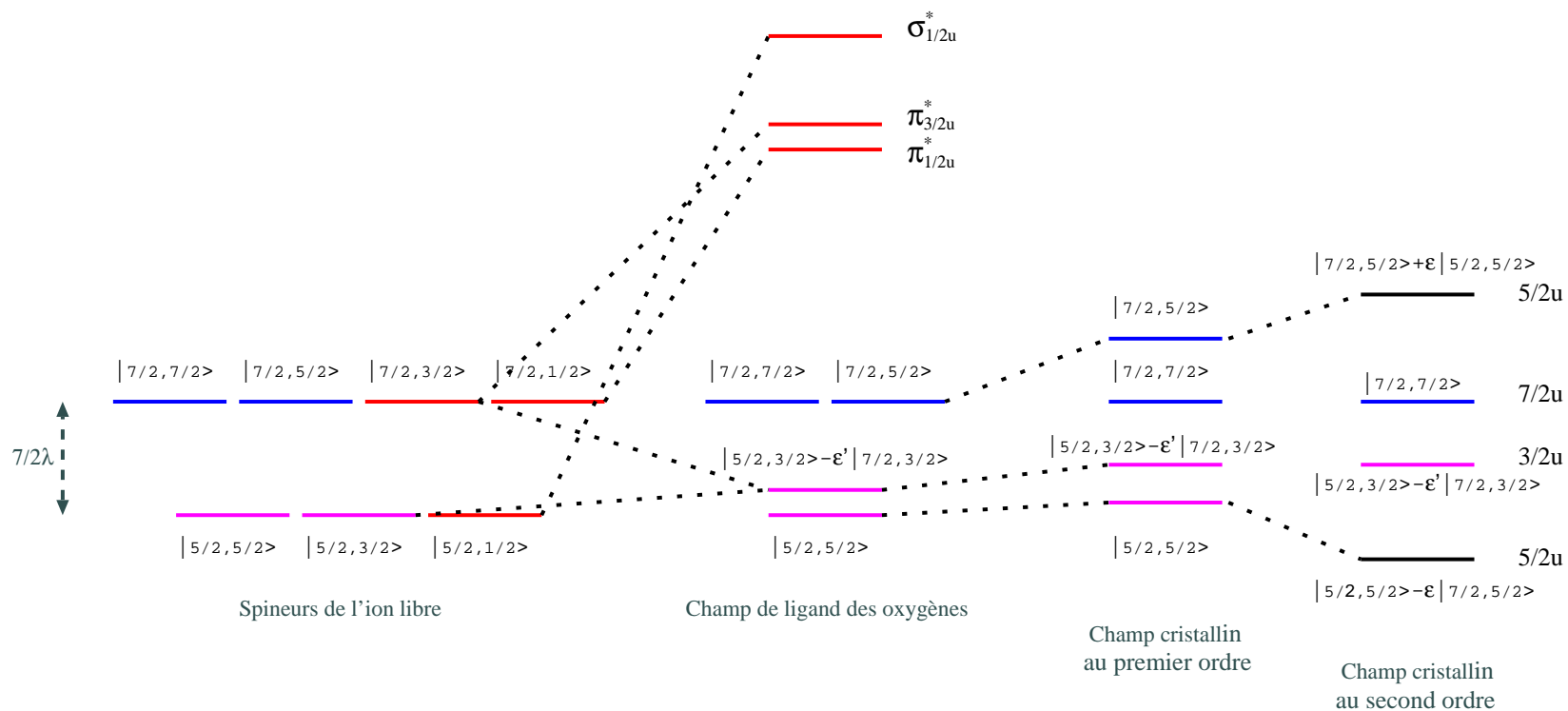


FIG. 4.9 – Décomposition des différentes interactions agissant sur les orbitales 5f du neptunyle dans l'approximation d'un couplage purement atomique. L'interaction spin-orbite est considérée a priori.

Si l'on considère l'interaction spin-orbite comme prépondérante devant la perturbation liée au champ cristallin, ce qui revient à s'arrêter au champ de ligand des oxygènes, nous sommes dans le cas d'un couplage magnétique pur. Un raisonnement sans aucun calcul sur le diagramme d'interaction des spineurs nous conduit à un état fondamental  $5/2u$  qui est le spineur de l'ion libre  $|5/2, 5/2\rangle$ . Les valeurs de facteurs  $g$  ainsi obtenues sont :

$$g_{\parallel} = g_z = 2\langle 5/2, 5/2 | L_z + 2S_z | 5/2, 5/2 \rangle = \frac{30}{7} \approx 4.29 \quad (4.67)$$

$$g_{\perp} = g_x = g_y = 2\langle 5/2, 5/2 | L_x + 2S_x | 5/2, -5/2 \rangle = 0 \quad (4.68)$$

on aboutit au moment effectif :

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{15}{7} \approx 2.14 \quad (4.69)$$

Ce modèle nous donne la physique au premier ordre pour un couplage magnétique. On retrouve cette valeur à la FIG.4.7 quand  $\frac{\Delta}{\lambda} = 0$

Les deux modèles que nous avons présentés, où l'interaction spin-orbite est localisée sur l'atome de neptunium, décrivent la même physique. Ils permettent de confronter deux manières d'appréhender les perturbations en jeu sur la couche  $5f$  du neptunium. La physique au premier ordre est celle de l'approximation de Russell-Saunders pour le premier modèle et celle du couplage magnétique pour le second. En réalité, nous ne nous trouvons dans aucun de ces cas extrêmes mais dans une situation intermédiaire.

### Comparaison des modèles avec les résultats *ab initio*

Les fonctions d'onde des premiers états excités ont été obtenues par la méthode en deux étapes SO-RASSI en utilisant le programme MOLCAS 6. Dans une première étape, la corrélation et les effets relativistes scalaires sont pris en compte par le formalisme CASSCF/CASPT2 en utilisant l'hamiltonien de Douglas-Kroll-Heßséparé de sa composante spin-orbite. Puis, dans une seconde étape, le couplage spin-orbite est calculé perturbativement entre les états via la composante spin-orbite de l'hamiltonien DKH. Des bases tous électrons ANO-RCC de qualité double  $\zeta$  ont été utilisées. Pour le neptunium, les primitives 26s23p17d13f5g3h sont contractées en 8s7p5d3f1g; pour les oxygènes, les primitives 14s9p4d3f2g sont contractées en 3s2p1d.

Nous incluons dans l'espace actif les orbitales  $\sigma_u$ ,  $\pi_u$ ,  $\phi_u$ ,  $\delta_u$ ,  $\pi_u^*$  et  $\sigma_u^*$  (FIG.4.5). La corrélation dynamique manquante est incluse perturbativement au second ordre via la méthode MS-CASPT2; nous avons gelé les orbitales de cœur de manière identique aux orbitales définies par Dolg dans ses potentiels effectifs de cœur.

Le groupe de symétrie  $C_i$  est utilisé afin d'avoir toutes les orbitales  $5f$  dans la même représentation irréductible  $A_u$ . Les doublets  ${}^2\Phi_u$  et  ${}^2\Delta_u$  sont ainsi dans

la même représentation irréductible; par conséquent, ils sont décrits dans un jeu d'orbitales commun permettant ainsi de les traiter de manière équivalente.

Sur le TAB.4.2, nous avons reproduit les quatre premiers doublets de Kramers du neptunyle à la distance optimisée au niveau CASPT2 du doublet  ${}^2\Phi_u$  *i.e.*  $d_{NpO}=1.745\text{\AA}$ . Les doublets de Kramers sont obtenus en couplant les doublets  ${}^2\Phi_u$  et  ${}^2\Delta_u$ , calculés au niveau MS-CASPT2, via la composante spin-orbite de l'hamiltonien DKH. La spectroscopie est comparable à celle obtenue par la méthode à quatre composantes IHFSCC; cette méthode est connue pour traiter rigoureusement les effets relativistes et la corrélation. Cette comparaison nous permet de valider la méthode SO-CASPT2 pour décrire la fonction d'onde du doublet de Kramers fondamental  $5/2u$ .

	SO-CASPT2	IHFSCC [24]
5/2u	0	0
3/2u	3800	3540
7/2u	8080	7230
5/2u	9510	8930

TAB. 4.2 – Énergies d'excitation verticales en  $cm^{-1}$  de  $NpO_2^{2+}$  à  $d_{NpO}=1.745\text{\AA}$  pour SO-CASPT2 et  $d_{NpO}=1.701\text{\AA}$  pour IHFSCC.

Dans le but, d'une part, de confronter notre modèle aux calculs et d'autre part d'analyser l'influence de la corrélation électronique sur les facteurs  $g$ , nous avons calculé les facteurs  $g$  à partir de fonctions d'onde SO-ROHF, SO-CASSCF et SO-CASPT2. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le TAB.4.3. Les facteurs  $g_{\parallel}^{\text{modèle}}$  sont obtenus à partir de l'équation (4.64) et des paramètres  $\Delta$  et  $\lambda$ . Le paramètre  $\Delta$  est la différence d'énergie entre les doublets  ${}^2\Phi_u$  et  ${}^2\Delta_u$ . Le paramètre  $\lambda$ , quant à lui, est obtenu en éclatant uniquement un seul doublet par couplage spin-orbite au premier ordre via SO-RASSI (par exemple, l'éclatement du  ${}^2\Phi_u$  nous donne  $3\lambda$ ).

La fonction d'onde SO-ROHF est obtenue, comme pour notre modèle, en couplant par interaction spin-orbite des états monodéterminantaux; ces états monodéterminantaux sont calculés dans le formalisme ROHF, la corrélation électronique n'est pas prise en compte. Cette méthode se rapproche le plus de notre modèle et peut être considérée comme une référence.

	SO-ROHF	SO-CASSCF	SO-CASPT2
$g_{\parallel}$	4.19	4.21	4.22
$\Delta$	1331	1815	1543
$\lambda$	2384	2336	2336
$g_{\parallel}^{\text{modèle}}$	4.22	4.20	4.21

TAB. 4.3 – Comparaison des facteurs  $g_{\parallel}$  obtenus par le calcul et par le modèle au niveau SO-ROHF, SO-CASSCF et SO-CASPT2 à  $d_{\text{NpO}}=1.745\text{\AA}$ . Les énergies des paramètres sont en  $\text{cm}^{-1}$ .

Sans corrélation électronique, *i.e.* en SO-ROHF, la valeur obtenue par le modèle surestime  $g_{\parallel}$  de 0,03. En incluant la corrélation électronique, le modèle sous-estime de 0.01 les facteurs  $g_{\parallel}$  (TAB.4.3). Cette différence est due à la composition de la fonction d'onde. En effet, dans le TAB.4.4, on constate que les poids  $c_1^2$  et  $c_2^2$  des composantes  ${}^2\Phi_{\frac{5}{2}u}$  et  ${}^2\Delta_{\frac{5}{2}u}$  diffèrent du modèle. Les éléments de matrice  $\hat{L}_z + 2\hat{S}_z$  dans la base des  ${}^2\Phi_{\frac{5}{2}u}$  et  ${}^2\Delta_{\frac{5}{2}u}$  sont identiques pour les trois méthodes :

$$\langle {}^2\Phi_{\frac{5}{2}u} | \hat{L}_z + 2\hat{S}_z | {}^2\Phi_{\frac{5}{2}u} \rangle = 2 \quad (4.70)$$

$$\langle {}^2\Delta_{\frac{5}{2}u} | \hat{L}_z + 2\hat{S}_z | {}^2\Delta_{\frac{5}{2}u} \rangle = 3 \quad (4.71)$$

Par conséquent, on retrouve bien l'équation 4.64 :

$$g_{\parallel} = 4c_1^2 + 6c_2^2 \quad (4.72)$$

La différence de composition de la fonction d'onde est due aux éléments de matrice hors-diagonaux :

$$\langle {}^2\Phi_{\frac{5}{2}u} | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | {}^2\Delta_{\frac{5}{2}u} \rangle \neq \frac{\sqrt{6}}{2} \lambda \quad (4.73)$$

ils diffèrent de ceux obtenus dans l'approximation d'une interaction spin-orbite localisée sur le neptunium. Au niveau ROHF, les éléments hors-diagonaux sont inférieurs à  $\frac{\sqrt{6}}{2}\lambda$ , augmentant ainsi  $c_1^2$  ce qui a pour effet de diminuer  $g_{\parallel}$ . Inversement, en incluant la corrélation électronique, ces éléments sont supérieurs à  $\frac{\sqrt{6}}{2}\lambda$  augmentant ainsi  $g_{\parallel}$ .

Outre l'augmentation des éléments de couplage hors-diagonaux, la corrélation électronique a un effet sur la différence d'énergie  $\Delta$  entre le  ${}^2\Phi_u$  et le  ${}^2\Delta_u$ . L'évolution de  $\Delta$  n'est pas fonction du niveau de corrélation pris en compte. Toutefois, de manière générale, l'effet conjoint de l'augmentation des éléments de couplage hors-diagonaux et de la meilleure description de  $\Delta$  en améliorant la prise en compte de la corrélation électronique conduit à une augmentation de  $g_{\parallel}$ .



	SO-ROHF		SO-CASSCF		SO-CASPT2	
	${}^2\Phi_{\frac{5}{2}u}$	${}^2\Delta_{\frac{5}{2}u}$	${}^2\Phi_{\frac{5}{2}u}$	${}^2\Delta_{\frac{5}{2}u}$	${}^2\Phi_{\frac{5}{2}u}$	${}^2\Delta_{\frac{5}{2}u}$
$ \Psi\rangle$	0.904	0.096	0.893	0.107	0.887	0.113
$ \Psi\rangle^{\text{mod.}}$	0.890	0.110	0.900	0.100	0.895	0.105

TAB. 4.4 – Composition des fonctions d'onde SO-ROHF, SO-CASSCF et SO-CASPT2 à  $d_{\text{NpO}}=1.745\text{\AA}$  obtenue par le calcul et par le modèle. Les fonctions d'onde sont exprimées en fonction de leurs poids  $c_1^2$  et  $c_2^2$  sur les  ${}^2\Phi_{\frac{5}{2}u}$  et  ${}^2\Delta_{\frac{5}{2}u}$ .

Afin d'analyser l'évolution du facteur  $g_{\parallel}$  en fonction de la déformation géométrique du neptunyle, nous les avons calculé à  $d=1.70\text{\AA}$  et  $d=1.80\text{\AA}$ . Les résultats sont sur le TAB.4.5. Le facteur  $g_{\parallel}$  augmente quand le paramètre  $\Delta$  diminue, comme attendu par notre modèle (FIG.4.7). Toutefois on remarque une incohérence, l'évolution de  $\Delta$  ne va pas dans le sens attendu par la théorie du champ cristallin. En effet, quand la distance diminue, la déstabilisation par le champ cristallin des orbitales  $\delta_u$  par rapport au  $\phi_u$  est plus forte :  $\Delta$  devrait augmenter. Cet effet est en fait contrecarré par l'interaction des orbitales  $3d$  des oxygènes. En diminuant la distance neptunium oxygène, on augmente le recouvrement entre les orbitales  $3d_{\delta}$  des oxygènes et les orbitales  $5f_{\delta}$  du neptunium ce qui a pour effet de stabiliser les orbitales  $\delta_u$ . Cette stabilisation des orbitales  $\delta_u$  diminue  $\Delta$ .

	$d=1.70\text{\AA}$	$d=1.745\text{\AA}$	$d=1.80\text{\AA}$
$g_{\parallel}$	4.25	4.22	4.20
$\Delta$	976	1543	2135
$\lambda$	2333	2336	2336
$g_{\parallel}^{\text{modèle}}$	4.23	4.21	4.19

TAB. 4.5 – Facteurs  $g_{\parallel}$  obtenus par le calcul et par le modèle au niveau SO-CASPT2 à  $d_{\text{NpO}}=1.70$ ;  $1.745$  et  $1.80\text{\AA}$ . Les énergies des paramètres sont en  $\text{cm}^{-1}$ .

En conclusion, notre modèle, basé sur une interaction spin-orbite localisée sur l'atome de neptunium, décrit correctement la physique du système. En outre, il permet d'analyser les effets liés à la corrélation électronique et à la déformation géométrique. La valeur obtenue pour le facteur  $g_{\parallel}$  à la géométrie d'équilibre est de 4.22. Cette valeur évolue peu avec la déformation géométrique et la corrélation électronique. Effectivement, le paramètre d'interaction spin-orbite  $\lambda$  étant

pratiquement constant, c'est le paramètre  $\Delta$  qui influence le facteur  $g_{\parallel}$ . Comme attendu FIG.4.7, lorsque  $\Delta$  est positif, sa variation a peu d'effet sur le facteur  $g_{\parallel}$ . La physique au premier ordre décrite par le modèle où l'interaction spin-orbite est considérée *a priori*, c'est-à-dire dans le cas d'un couplage magnétique, est une bonne approximation. La fonction d'onde de l'état fondamental  $5/2u$  est proche de celle du spineur de l'ion libre  $|5/2, 5/2\rangle$  (Annexe D).

### 4.5.2 Le neptunyle hexacoordonné

Nous disposons de valeurs expérimentales pour les facteurs  $g$  du neptunyle dans le champ de ligand des nitrates. Toutefois, celles-ci attribuent un signe différent au facteur  $g_{\parallel}$ . Par le biais d'un modèle, nous étudions l'influence des ligands nitrates sur les facteurs  $g$ . Par la suite nous confrontons notre modèle aux calculs *ab initio*.

#### Modélisation

Le neptunyle hexacoordonné est de symétrie  $D_{3h}$ ; dans cette symétrie les orbitales  $\delta_u$  sont dégénérées et leur représentation irréductible est  $E''$ . Les orbitales  $\phi_u$  voient leur dégénérescence levée dans les représentations irréductibles  $A'_1$  et  $A'_2$ . Par interaction spin-orbite, le doublet  $E''$  éclate en deux états qui dans les représentations irréductibles des groupes doubles se labélisent :  $E_{1/2}$  et  $E_{3/2}$ . Dans les mêmes représentations, les doublets  $A'_1$  et  $A'_2$  sont labélisés  $E_{1/2}$ . Les doublets de même symétrie se mélangent.

Les différents effets liés à l'abaissement de symétrie et à l'interaction spin-orbite sont décomposés sur le diagramme de la FIG. 4.10. La perturbation des ligands équatoriaux sur les orbitales  $\phi_u$  et  $\delta_u$  a deux effets : la forte déstabilisation des orbitales  $\phi_u$  par rapport aux orbitales  $\delta_u$ , d'une part, et leur éclatement, d'autre part. Pour modéliser l'effet des ligands équatoriaux, nous avons besoin d'ajouter le paramètre  $\Gamma$  représentant l'éclatement des orbitales  $\phi_u$ .

Sur la FIG.4.11, nous avons représenté les orbitales spatiales issues de l'éclatement des orbitales  $\phi_u$ . Elles sont définies comme une combinaison linéaire des orbitales complexes  $Y_3^{-3}$  et  $Y_3^3$ . Selon la stabilisation relative de l'orbitale  $f_{x^3-3xy^2}$  par rapport à l'orbitale  $f_{3x^2y-y^3}$ , le signe de  $\Gamma$  change. Ainsi, un paramètre  $\Gamma$  positif signifie que l'orbitale  $f_{x^3-3xy^2}$  est la plus stable et inversement, un  $\Gamma$  négatif signifie que l'orbitale  $f_{3x^2y-y^3}$  est stabilisée. Nous ne pouvons *a priori* pas nous prononcer sur le signe de  $\Gamma$ .

Nous pouvons écrire une nouvelle matrice d'interaction dans la base des  $|m_l, m_s\rangle$

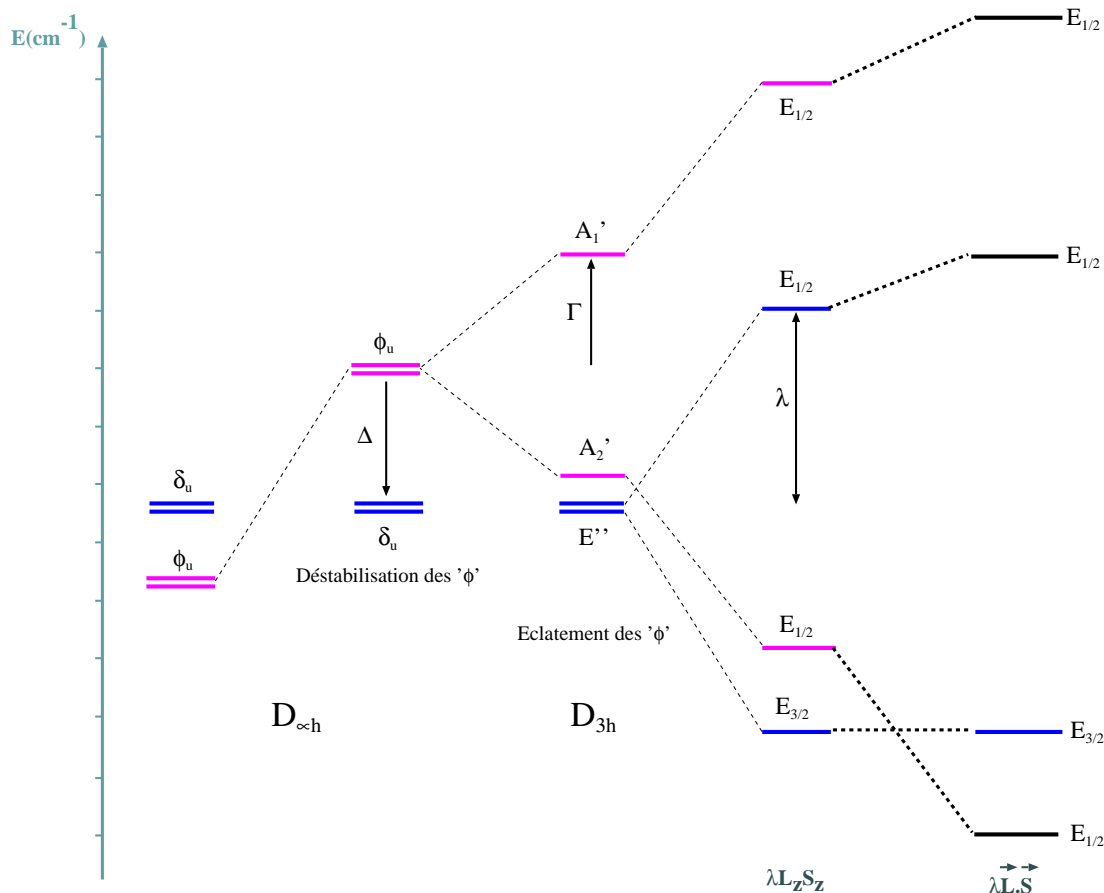


FIG. 4.10 – Diagramme décomposant les effets agissant sur les orbitales 5f du neptunyle liés au changement de symétrie et à l'interaction spin-orbite.

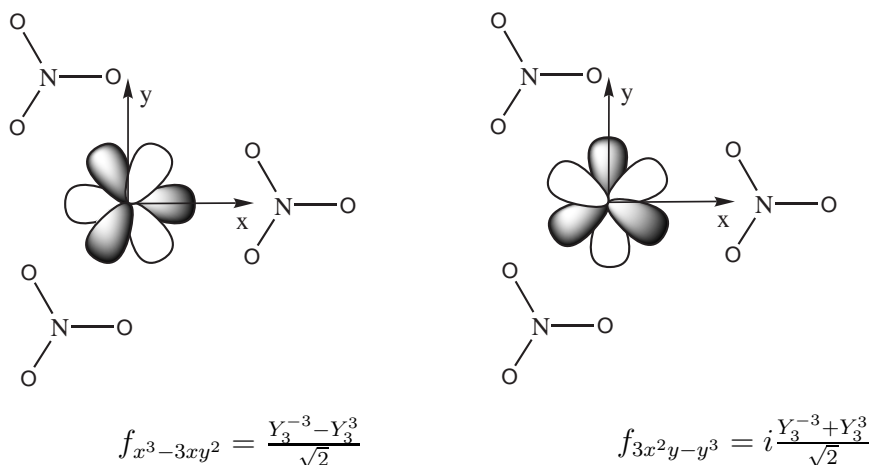


FIG. 4.11 – Orbitales spatiales  $f_{x^3-3xy^2}$  et  $f_{3x^2y-y^3}$  combinaisons linéaires des orbitales complexes  $Y_3^3$  et  $Y_3^{-3}$ .

$$\begin{array}{cccc}
\hat{H}_{\text{SO}} + \hat{H}_{\text{CF}} & | + 3, +1/2 \rangle & | + 2, -1/2 \rangle & | - 2, -1/2 \rangle & | - 3, +1/2 \rangle \\
\langle +3, +1/2 | & \frac{3}{2}\lambda & 0 & 0 & \Gamma \\
\langle +2, -1/2 | & 0 & \Delta - \lambda & 0 & 0 \\
\langle +2, -1/2 | & 0 & 0 & \Delta + \lambda & \frac{\sqrt{6}}{2}\lambda \\
\langle +3, -1/2 | & \Gamma & 0 & \frac{\sqrt{6}}{2}\lambda & -\frac{3}{2}\lambda
\end{array}$$

La diagonalisation de la matrice d'interaction conduit à la fonction  $\phi$  suivante :

$$|\phi\rangle = a| + 3, +1/2 \rangle + b| - 2, -1/2 \rangle + c| - 3, +1/2 \rangle \quad (4.74)$$

où a, b et c sont des paramètres réels qui dépendent de  $\lambda$ ,  $\Delta$  et  $\Gamma$ .  $|\phi\rangle$  et  $|\bar{\phi}\rangle$  sont construits à partir de  $|\phi\rangle$  et  $|\bar{\phi}\rangle$  tel que, par les transformations de la symétrie  $D_{3h}$  du TAB.4.6,  $|\Psi\rangle$  a les mêmes propriétés de symétrie qu'un électron  $|\alpha\rangle$  et  $|\bar{\Psi}\rangle$  les mêmes propriétés de symétrie qu'un électron  $|\beta\rangle$ . Ces conditions sont satisfaites en prenant  $|\Psi\rangle$  telle que :

$$|\Psi\rangle = a| + 3, +1/2 \rangle + b| - 2, -1/2 \rangle + c| - 3, +1/2 \rangle \quad (4.75)$$

$$|\bar{\Psi}\rangle = \hat{K}|\Psi\rangle = -a| - 3, -1/2 \rangle - b| + 2, +1/2 \rangle - c| + 3, -1/2 \rangle \quad (4.76)$$

ainsi, l'action de l'opérateur  $\hat{C}_3^z$  conduit à :

$$\begin{aligned}
\hat{C}_3^z|\Psi\rangle &= \frac{1}{2}(1 - i\sqrt{3})(a| + 3, +1/2 \rangle + c| - 3, +1/2 \rangle) \\
&\quad + \left[ \frac{1}{2}(1 + i\sqrt{3}) \right] \left[ -\frac{1}{2}(1 + i\sqrt{3}) \right] b| - 2, -1/2 \rangle \\
&= \frac{1}{2}(1 - i\sqrt{3})|\Psi\rangle
\end{aligned} \quad (4.77)$$

et l'action de  $\hat{C}_2^x$  à :

$$\begin{aligned}
\hat{C}_2^x|\Psi\rangle &= i[a| - 3, -1/2 \rangle + b| + 2, +1/2 \rangle + c| - 3, -1/2 \rangle] \\
&= i[-a\hat{K}| + 3, +1/2 \rangle - b\hat{K}| - 2, -1/2 \rangle - c\hat{K}| - 3, +1/2 \rangle] \\
&= -i\hat{K}|\Psi\rangle \\
&= -i|\bar{\Psi}\rangle
\end{aligned} \quad (4.78)$$

Par conséquent,  $|\Psi\rangle$  a bien les mêmes propriétés de symétrie que le pseudospin  $|\tilde{\alpha}\rangle$  et  $|\bar{\Psi}\rangle$  que le pseudospin  $|\tilde{\beta}\rangle$ .

Avec la fonction  $|\Psi\rangle$  ainsi définie, les valeurs des facteurs  $g$  sont les suivantes :

$$g_{\parallel} = 2\langle \Psi | \hat{L}_z + 2\hat{S}_z | \Psi \rangle = 8a^2 - 6b^2 - 4c^2 \quad (4.79)$$

$$g_{\perp} = 2\langle \bar{\Psi} | \hat{L}_x + 2\hat{S}_x | \Psi \rangle = \underbrace{-4ac}_{\text{S}} \underbrace{-2ab\sqrt{6}}_{\text{L}} \quad (4.80)$$

$D_{3h}$	$\hat{C}_3^z$	$\hat{C}_2^x$	$\hat{K}$
$ \alpha\rangle$	$\frac{1}{2}(1 - i\sqrt{3}) \alpha\rangle$	$-i \beta\rangle$	$ \beta\rangle$
$ \beta\rangle$	$\frac{1}{2}(1 + i\sqrt{3}) \alpha\rangle$	$-i \alpha\rangle$	$- \alpha\rangle$
$ +3\rangle$	$ +3\rangle$	$- -3\rangle$	$- -3\rangle$
$ +2\rangle$	$-\frac{1}{2}(1 - i\sqrt{3}) +2\rangle$	$- -2\rangle$	$ -2\rangle$
$ +1\rangle$	$-\frac{1}{2}(1 + i\sqrt{3}) +1\rangle$	$- -1\rangle$	$- -1\rangle$
$ 0\rangle$	$ 0\rangle$	$- 0\rangle$	$ 0\rangle$
$ -1\rangle$	$-\frac{1}{2}(1 - i\sqrt{3}) -1\rangle$	$- +1\rangle$	$- +1\rangle$
$ -2\rangle$	$-\frac{1}{2}(1 + i\sqrt{3}) -2\rangle$	$- +2\rangle$	$ +2\rangle$
$ -3\rangle$	$ -3\rangle$	$- +3\rangle$	$- +3\rangle$

TAB. 4.6 – Action des opérateurs  $\hat{C}_3^z$ ,  $\hat{C}_2^x$  et  $\hat{K}$  sur les fonctions de spin  $|\alpha\rangle$  et  $|\beta\rangle$  et les orbitales  $|m_l\rangle$ .

Liée au champ des nitrates, la valeur de  $g_{\perp}$  est non nulle et peut être décomposée en deux contributions : une contribution de spin et une contribution du moment angulaire.

Pour le neptunyle en phase gazeuse, la fonction d'onde dans le cas d'un couplage magnétique est une bonne approximation. Aussi, nous fixons les paramètres  $\Delta$  et  $\lambda$  de manière à reproduire ce couplage magnétique :  $\Delta = 0$  et  $\lambda = 2336\text{cm}^{-1}$ . Sur la FIG.4.12, nous avons représenté l'évolution de  $g_{\parallel}$  et  $g_{\perp}$  en fonction du paramètre  $\Gamma$ . Comme remarque importante, nous constatons que le facteur  $g_{\parallel}$  est négatif; en conséquence, par continuité physique, le facteur  $g_{\parallel}$  du neptunyle en phase gazeuse (*i.e.*  $\Gamma = 0$ ) doit être négatif. Le champ de ligand en mélangeant la composante  $|+3, +1/2\rangle$  diminue la valeur absolue du facteur  $g_{\parallel}$ . En outre ce mélange augmente la valeur absolue de  $g_{\perp}$ . Le signe de  $g_{\perp}$  va dépendre du signe de  $\Gamma$ , ou plus exactement de la stabilisation relative de l'orbitale  $f_{x^3-3xy^2}$  par rapport à l'orbitale  $f_{3x^2y-y^3}$ . De manière générale, le moment effectif diminue quand le champ de ligand augmente.

Notre modèle nous permet d'assigner le signe du facteur  $g_{\parallel}$  du neptunyle dans le champ de ligand des nitrates confirmant le résultat de Pryce. Par continuité physique, nous avons déduit le signe de  $g_{\parallel}$  du neptunyle en phase gazeuse. Notre modèle semble décrire l'évolution des valeurs absolues des facteurs  $g$  et du moment effectif. Cependant, ne connaissant pas *a priori* le signe de  $\Gamma$ , nous n'avons pu définir le signe de  $g_{\perp}$ . Pour cela, il est nécessaire de confronter notre modèle aux calculs *ab initio*.

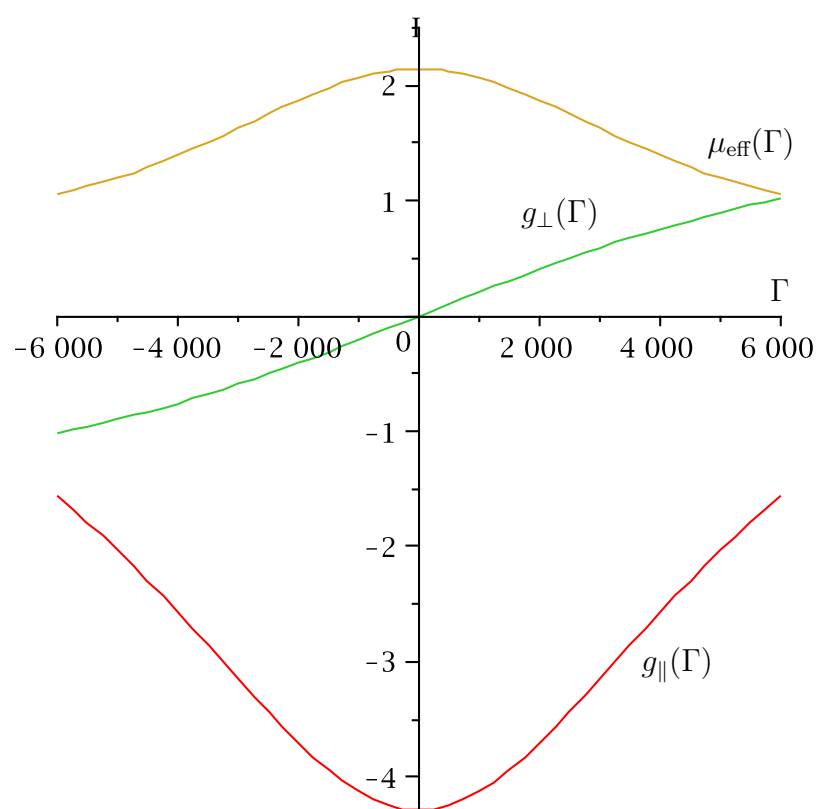


FIG. 4.12 – Facteurs  $g$  et moment effectif du neptunyle dans le champ de ligand des nitrates en fonction du paramètre d'éclatement  $\Gamma$  des orbitales ' $\phi_u$ '.  $\Gamma$  est en  $\text{cm}^{-1}$ .

### Comparaison du modèle avec les résultats *ab initio*

Les fonctions d'onde des premiers états excités ont été obtenues, comme précédemment, par la méthode en deux étapes SO-RASSI. Des bases tous électrons ANO-RCC de qualité double  $\zeta$  ont été utilisées. Les contractions utilisées pour les oxygènes et le neptunium sont identiques à celles utilisées pour le neptunyle. Pour l'azote, les primitives 14s9p4d3f2g sont contractées en 3s2p1d. Nous utilisons le même espace actif que pour le neptunyle. Afin de traiter de manière équivalente les doublets  ${}^2E''$ ,  ${}^2A'_1$  et  ${}^2A'_2$  nous utilisons le groupe de symétrie  $C_1$ .

Ne disposant pas des coordonnées cristallographiques, nous avons considéré pour la structure du neptunyle dans le champ de ligand des nitrates la distance  $d_{NpO}$  identique à celle du neptunyle optimisée en phase gazeuse où  $d_{NpO}=1.745\text{\AA}$ . Les nitrates sont positionnés sur le plan équatorial à une distance  $d_{NpO}=2,5\text{\AA}$ . Dans le TAB.4.7, les énergies des premiers états excités coïncident correctement avec le spectre expérimental ; la géométrie utilisée semble être une bonne approximation de la structure cristalline.

	SO-CASPT2	exp. [21]
$E_{1/2}$	0	0
$E_{3/2}$	670	.
$E_{1/2}$	6750	6460
$E_{1/2}$	10100	9420

TAB. 4.7 – Énergies d'excitation verticales en  $cm^{-1}$  de  $[NpO_2^{2+}(NO_3)_3]$ .

Sur le TAB.4.8, nous avons regroupé les valeurs obtenues pour les facteurs  $g$  calculés à partir de fonctions d'onde SO-ROHF, SO-CASSCF et SO-CASPT2. L'éclatement du  ${}^2E''$  via SO-RASSI permet d'extraire le paramètre  $\lambda$ . Les paramètres  $\Delta$  et  $\Gamma$  sont obtenus à partir des énergies relatives des doublets  ${}^2E''$ ,  ${}^2A'_1$  et  ${}^2A'_2$  :

$$\Delta = \frac{1}{2} [E({}^2A'_1) + E({}^2A'_2)] - E({}^2E'') \quad (4.81)$$

$$\Gamma = \frac{1}{2} [E({}^2A'_1) - E({}^2A'_2)] \quad (4.82)$$

Les facteurs  $g_{\parallel}^{\text{modèle}}$  et  $g_{\perp}^{\text{modèle}}$  sont obtenus, via les équations (4.79) et (4.80), à partir des paramètres  $\Delta$ ,  $\Gamma$  et  $\lambda$ .

	SO-ROHF	SO-CASSCF	SO-CASPT2	Exp. [13]	Exp. [18]
$g_{\parallel}$	-4.06	-4.05	-3.84	-3.40	3.34
$g_{\perp}$	-0.14	-0.15	-0.21	0.20	0.20
$\Delta$	-2642	-2555	-2678		
$\Gamma$	-1622	-1625	-2165		
$\lambda$	2384	2379	2379		
$g_{\parallel}^{\text{modèle}}$	-4.17	-4.16	-3.95		
$g_{\perp}^{\text{modèle}}$	-0.17	-0.18	-0.23		
$g_{\parallel\text{corr.}}^{\text{modèle}}$	-4.06	-4.05	-3.84		

TAB. 4.8 – Comparaison des facteurs  $g$  obtenus par le calcul et par le modèle au niveau SO-ROHF, SO-CASSCF et SO-CASPT2. Les énergies des paramètres sont en  $\text{cm}^{-1}$ .

Le modèle, indépendamment de la méthode, surestime fortement le facteur  $g_{\parallel}$ . En effet, l'élément de matrice  $\hat{L}_z$  dans la base des doublets  ${}^2A'_1$  et  ${}^2A'_2$  issus de l'éclatement du doublet  ${}^2\Phi$  diffère de la valeur attendue :

$$\langle {}^2A'_1 | \hat{L}_z | {}^2A'_2 \rangle = \langle \text{''}{}^2\Phi\text{''} | \hat{L}_z | \text{''}{}^2\Phi\text{''} \rangle \approx 2.92 \neq 3 \quad (4.83)$$

Sous l'effet du champ de ligand, on observe une réduction du moment angulaire des orbitales de  $m_l \pm 3$  que nous modélisons par le paramètre  $\kappa = 0.973$ . Les orbitales de  $m_l \pm 2$ , quant à elles, ne subissent pas de réduction du moment angulaire. Nous pouvons ainsi corriger l'équation (4.79). Nous obtenons le facteur  $g_{\parallel\text{corr}}^{\text{modèle}}$  suivant :

$$g_{\parallel\text{corr}}^{\text{modèle}} = 2\langle \Psi | \hat{L}_z + 2\hat{S}_z | \Psi \rangle = 2(3\kappa + 1)a^2 - 6b^2 + 2(1 - 3\kappa)c^2 \quad (4.84)$$

Les valeurs ainsi corrigées sont en parfait accord avec  $g_{\parallel}$ . Les facteurs  $g_{\perp}$  sont surestimés par le modèle. Toutefois, l'approximation d'un couplage spin-orbite localisé sur l'atome de neptunium donne des résultats très proches des calculs.

La corrélation électronique permet de mieux décrire l'éclatement  $\Gamma$  des orbitales ' $\phi_u$ ' qui, comme attendu par notre modèle, est essentiel pour décrire les facteurs  $g$  (FIG.4.12).

Le paramètre  $\Gamma$  est négatif, l'orbitale  $f_{3x^2y-y^3}$  est plus stable que l'orbitale  $f_{x^3-3xy^2}$  (FIG.4.11). En conséquence le signe du facteur  $g_{\perp}$  est négatif. Ce résultat n'avait pas été prédit par Pryce.

Les valeurs absolues des facteurs  $g$  sont en bon accord avec l'expérience. Les écarts sont liés au choix de notre structure de départ ; une légère diminution de la distance du neptunium avec les nitrates équatoriaux augmente la valeur de  $\Gamma$ . Ainsi, la distance réelle neptunium nitrate doit être plus courte que celle que nous avons choisie.



Le moment effectif, résultant des facteurs  $g$  obtenus au niveau SO-CASPT2, est égal à  $\mu_{\text{eff}} = 1.93$ . Cette valeur est très proche de celle obtenue expérimentalement pour  $\text{NpO}_2(\text{OH})_2, x\text{H}_2\text{O}$  [1] *i.e.* 1.91 (TAB.4.1). Cela semble indiquer que le neptunyle est hexacoordonné  $x=4$ .

### 4.5.3 Conclusion

Dans cette étude, nous avons reproduit les facteurs  $g$  et les moments effectifs du neptunyle en phase gazeuse et dans le champ de ligand des nitrates. Conjointement, nous avons construit un modèle basé sur l'approximation d'un couplage spin-orbite localisé sur l'atome de neptunium. Ce modèle nous permet d'analyser les facteurs qui influencent le magnétisme.

L'interaction spin-orbite  $\lambda$  est quasi-identique quel que soit le système et le niveau de calcul. Ainsi, pour le neptunyle en phase gazeuse, l'éclatement  $\Delta$  des orbitales  $\phi_u$  et  $\delta_u$  influence le magnétisme. Dans le champ de ligand des nitrates, c'est l'éclatement  $\Gamma$  des ' $\phi_u$ ' qui dirige le magnétisme.

Nous avons assigné les signes des facteurs  $g$  via les calculs *ab initio* et notre modèle. Les signes des facteurs  $g_{\perp}$  et  $g_{\parallel}$  sont négatifs; par continuité physique, le signe du facteur  $g_{\parallel}$  du neptunyle en phase gazeuse est lui aussi négatif. Par ailleurs, les valeurs reproduites sont proches de celles obtenues expérimentalement. Les mesures faites sur  $\text{NpO}_2(\text{OH})_2, x\text{H}_2\text{O}$  semblent indiquer que le neptunyle est hexacoordonné.

Le moment effectif mesuré de 2.29 pour  $\text{NpO}_2\text{CO}_3, x\text{H}_2\text{O}$  pourrait correspondre au neptunyle pentacoordonné. Dans le champ pentacoordonné des oxygènes les orbitales  $\phi_u$  et  $\delta_u$  vont se coupler entre elles; cependant, en considérant ce couplage minime devant la déstabilisation des orbitales  $\phi_u$  par le champ équatorial des oxygènes, nous sommes dans le cas du neptunyle en phase gazeuse avec un paramètre  $\Delta$  négatif. En conséquence, le moment effectif peut être supérieur à la valeur obtenue dans l'approximation d'un couplage magnétique pur *i.e.* 2.14. En perspective, il serait intéressant de construire un modèle dans le cas du neptunyle pentacoordonné.

Nous avons montré que le modèle de l'ion libre dans l'approximation de Russel-Saunders, utilisé pour les terres rares, n'était pas envisageable pour l'étude des propriétés magnétiques de complexes d'actinide.

## 4.6 Propriétés magnétiques d'hexahalogénure d'actinide

# Optical and magnetic properties of the $5f^1\text{AnX}_6^{q-}$ series: A theoretical study

François-Paul Notter and Hélène Bolvin<sup>a)</sup>

Laboratoire de Chimie Quantique, Institut de Chimie, Université de Strasbourg, 4 Rue Blaise Pascal 67000, Strasbourg, France

(Received 5 January 2009; accepted 3 April 2009; published online 13 May 2009)

The ground and first excited states of  $\text{PaX}_6^{2-}$  ( $X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ),  $\text{UX}_6^-$  ( $X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) and  $\text{NpF}_6$  are calculated using the spin-orbit complete active space perturbation theory at second order method and the  $g$ -factors are deduced. The isotropic  $g$ -matrix is built from first principles, and the  $g$ -factors are found to be negative. Results are analyzed in the frame of crystal field theory. It is shown that it is more appropriate to consider the spin-orbit coupling before the crystal field interaction and that  $g$ -factors are principally governed by the metal-ligand distance. The complexes of the series with the longest bond length, even with a high covalent character, exhibit  $g$ -factors close to the free ion value. © 2009 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.3124193]

## I. INTRODUCTION

$\text{AnX}_6^{q-}$  complexes with a  $5f^1$  configuration have been extensively studied in the 1960s by optical and magnetic spectroscopies. The simplicity of the electronic structure, with only one single electron localized on the actinide center, the ionic character of the bond, as well as the high symmetry of the edifice of this series made these molecules good candidates to test crystal field (CF) theory on actinide complexes in which the effects of ligand field (LF) and spin-orbit (SO) coupling are of the same order of magnitude.<sup>1,2</sup> The results were in fact very well rationalized in terms of this theory in spite of the difficulty to analyze the absorption spectra in the  $5f \rightarrow 5f$  region because these transitions are forbidden and are highly coupled with vibrations states. Since the 1980s, the symmetry allowed  $5f \rightarrow 6d$  transitions have been measured and analyzed<sup>3-6</sup> and refined models have been proposed. These well-documented small molecular systems are target candidates to check the reliability of relativistic methods.

$\text{NpF}_6$  crystallizes as molecular crystals in which the  $\text{NpF}_6$  units are separated by relatively weak van der Waals intermolecular forces. The absorption spectrum of the pure crystal is very similar to the one in matrix-isolated  $\text{NpF}_6$  (Ref. 7) and with the fluorescence spectrum of the vapor.<sup>8</sup> Studies of the magnetic properties of the pure  $\text{NpF}_6$  crystal and of mixed crystals with the isostructural  $\text{UF}_6$  show a slight variation of  $g$  with the composition of the crystal (between  $-0.6$  and  $-0.7$ ).<sup>9-12</sup> The  $\text{UX}_6^-$  unit is found in ionic crystals  $\text{LUX}_6$  with  $L^+=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Cs}^+, \text{Ph}_4\text{As}^+, (n-\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$ , and  $\text{NEt}_4^+$  giving rise to different crystallographic structures. The  $\text{UX}_6^-$  unit can show slight distortions from a regular octahedron.<sup>13,14</sup> The absorption spectrum does not depend on the structure<sup>15-17</sup> while the electron paramagnetic resonance (EPR) spectrum allows one to evaluate the anisotropy and thus the distortion amplitude.<sup>18,19</sup> The  $\text{PaX}_6^{2-}$  unit is found as  $\text{Pa}^{4+}$ -defects in  $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6$  crystals,<sup>20,21,6,5</sup>  $\text{ThBr}_4$  or  $\text{ThCl}_4$  crystals,<sup>22,23,4</sup> and in solution  $(\text{NEt}_4)_2\text{PaX}_6$  or

$(\text{NMe}_3\text{Ph})_2\text{PaI}_6$ .<sup>3,24,25</sup> The absorption spectra do not depend on the environment, neither in crystals nor in solution. Magnetic data have been recorded for  $\text{PaCl}_6^{2-}$  in  $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6$ .<sup>20,21</sup>

The  $\text{AnX}_6^{q-}$  series served as benchmarks for numerical methods because of the simplicity of the electronic configuration and of the high symmetry of the molecular structure. The hexafluoride neptunium has been extensively studied because the hexafluorides are the only known compounds of actinide metals which have high vapor pressures and are likely to be studied by gas phase photochemical techniques. The first modeling of the properties in this series used CF theory: Goodman and Fred<sup>1</sup> used this model to interpret both absorption spectra and magnetic properties and showed that the sign of the  $g$ -factors has to be negative in order to explain both magnetic and spectroscopic properties of  $\text{NpF}_6$  with the same set of parameters. Eisenstein and Pryce<sup>2</sup> further developed the model, but showed that it is not possible to reach a quantitative agreement for both absorption and magnetic data with the same set of parameters. Reisfeld and Crosby<sup>15</sup> calculated model parameters from absorption data for the whole series. Rigny and co-workers<sup>18,19</sup> calculated the parameters from both magnetic and absorption data in a  $\text{UF}_6\text{M}$  crystal. Most of the numerical descriptions of these complexes were done using the  $X\alpha$  method using the transition state method in order to reproduce first the LF states and in latter publications the ligand to metal charge transfer bands as well. Early works used nonrelativistic methods,<sup>26,27</sup> later relativistic effects were introduced.<sup>28-31</sup> These studies focused on the analysis of the bond and specially on the amount of covalency in order to quantify the orbital reduction factor introduced in the CF theory and to permit a fairly good agreement with the experimental absorption spectra because of the one-electron nature of the physics and the semiempirical nature of the  $\alpha$  parameter. One description of  $\text{UF}_6^-$  based on wave function theory should be mentioned<sup>32</sup> using relativistic effective core potential and a semiempirical SO operator. Density functional theory has been applied with different functionals and core potentials to describe the geometry and the vibrational spectrum of the ground state<sup>33-36</sup> as well as with

<sup>a)</sup>Electronic mail: bolvin@chimie.u-strasbg.fr.

four-component methods.<sup>37</sup>  $g$ -factors were first calculated by Eisenstein and Pryce<sup>2</sup> in the frame of the CF model and the theory was extended in the case of an axial deformation by Rigny and Plurien.<sup>18</sup> Case calculated the  $g$ -factor of  $\text{NpF}_6$  as the response of the system to an external magnetic field with perturbation theory within the Dirac scattered-wave formalism.<sup>38</sup> In this work, the sign of this factor was found to be opposite to the nonrelativistic state. The same method was recently applied by Arratia-Pérez *et al.* to  $\text{UF}_6^-$  (Ref. 39) and to  $\text{PaCl}_6^{2-}$ .<sup>40</sup>

Electronic  $g$ -factors can be extracted from magnetic susceptibility measurements and EPR experiments. The  $g$ -factors are known for three molecules of the series:  $\text{PaCl}_6^{2-}$ ,  $\text{UF}_6$ , and  $\text{NpF}_6$ . When the molecular edifice is octahedral, the  $g$ -matrix is isotropic and the  $g$ -factor is negative showing a large deviation from the Landé factor of the free electron  $g_e = 2.0023$ . The absolute value from the  $g$ -factor for  $\text{NpF}_6$  was first deduced from temperature dependent magnetic susceptibility<sup>9</sup> and Goodman *et al.* showed using CF theory that the only possibility compatible with the absorption spectrum and symmetry was that  $g$  was negative.<sup>1</sup> This was soon confirmed by experiment using circularly polarized light<sup>10</sup> that gives access to the sign of the product  $g_x g_y g_z$  of the three factors. The magnetic susceptibility of  $\text{NpF}_6$  diluted in  $\text{UF}_6$  has been analyzed using magnetic susceptibility<sup>11</sup> and electron nuclear double resonance<sup>12</sup> measurements. The absolute value of  $g$ -factor of  $\text{PaCl}_6^{2-}$  was first deduced from an EPR spectrum<sup>20</sup> and the sign was deduced relative to the sign of the hyperfine coupling.<sup>21</sup> The negative sign of the  $g$ -factor means that the precession of the magnetic moment around the applied magnetic field is in opposite direction as compared to the free electron and is due to a large SO effect.  $g$ -factors of  $\text{UF}_6^-$  were measured by polarized EPR in different environments.<sup>18</sup> In  $\text{UF}_6\text{Li}$ ,  $g = -0.768$ , in  $\text{UF}_6\text{Na}$ ,  $g = -0.748$ , in  $\text{UF}_6\text{Cs}$ ,  $g = -0.709$  depending on the local distortions of the crystal. Finally,  $g$ -factors of  $\text{UCl}_6^-$  was determined from EPR spectra and found to be approximately 1.1 without any information about the sign.<sup>16</sup>

The aim of this article is to describe the optical and magnetic properties of the  $\text{AnX}_6^-$  complexes with a  $5f^1$  configuration using the spin-orbit complete active space perturbation theory at second order (SO-CASPT2) method. This method has already shown its capability to reproduce excited states of actinyl compounds.<sup>41,42</sup> It is a two-step method in the sense that the SO interaction is calculated in the very last step as a first-order perturbation between the spin-free (SF) states; it permits an analysis close to the models used in inorganic chemistry where CF or LF theories are normally first applied and SO coupling is applied in the last step. We showed in a recent article<sup>42</sup> that it is often easier to interpret the physics of the states as determinant of spinors, namely, with a picture close to two-component calculations, but that there is of course full equivalence between the two pictures. In the SO-CASPT2 method, the energies of the excited SF LF states are first calculated and then the SO interaction is calculated between these states. Finally,  $g$ -matrices are deduced from the ground state wave functions as proposed in a recent paper.<sup>43</sup> This method gave satisfactory results when

applied to small benchmark molecules and to a transition metal bimetallic species.<sup>44</sup> The  $g$ -matrix is defined by the spin Hamiltonian

$$\hat{\mathcal{H}}_s = \mu_B \vec{B}^\dagger \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{S} \quad (1)$$

relating the magnetic field that acts in the real space and the pseudospin operator that acts in the model space. The size of the model space and thus the eigenvalue of  $\vec{S}^2$  are chosen in order to suit the multiplicity of the considered state, for example, one chooses  $\tilde{S} = 1/2$  to describe a Kramers doublet. In molecular systems with a small SO coupling,  $\tilde{S}$  corresponds to the spin state of the system without SO coupling, but it is not necessary the case for actinide compounds for which SO coupling is important. The following discussion is restricted to the case of Kramers doublets. The model space is isomorph to the space generated by the two wave functions  $|\Phi\rangle$  and  $|\bar{\Phi}\rangle$ , where  $\Phi$  and  $\bar{\Phi}$  are related by time reversal symmetry

$$\hat{\mathcal{K}}|\Phi\rangle = |\bar{\Phi}\rangle, \quad (2)$$

$$\hat{\mathcal{K}}|\bar{\Phi}\rangle = -|\Phi\rangle,$$

where  $\hat{\mathcal{K}}$  is the time reversal operator. One notes  $|+\rangle$  and  $|-\rangle$  the sets of the model space isomorph to  $|\Phi\rangle$  and  $|\bar{\Phi}\rangle$ , respectively. By construction  $\hat{S}_z|\pm\rangle = \pm 1/2|\pm\rangle$ . After a rotation in the spin space which corresponds to a change in quantification axis, one gets a new set of wave function,

$$\begin{bmatrix} |\Psi\rangle \\ |\bar{\Psi}\rangle \end{bmatrix} = U \begin{bmatrix} |\Phi\rangle \\ |\bar{\Phi}\rangle \end{bmatrix}, \quad (3)$$

and by isomorphism the same transformation occurs in the model space. On the other hand, the magnetic field  $\vec{B}$  is not affected by this rotation and one gets the transformed  $g$ -matrix  $\mathbf{g}' = \mathbf{g}U$ . A rotation in the spin space should not affect the physical observables but the  $g$ -matrix is not related to any physical observable while the so-called  $G$  tensor  $\mathbf{G} = \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^\dagger$  is.  $\mathbf{G}$  is not affected by this rotation in the spin space, that is  $\mathbf{G}' = \mathbf{g} \cdot U \cdot U^\dagger \cdot \mathbf{g}^\dagger = \mathbf{G}$ . Clearly, the  $g$ -matrix is not univocally defined and actually it is not necessarily symmetrical and its eigenvalues are not the so-called  $g$ -factors. These eigenvalues can even be imaginary values. Experimentally,  $g$ -factors are taken as the roots of the eigenvalues of the  $G$  tensor. In the case of small SO coupling, the deviation of  $g$ -factors from  $g_e$  is small and the sign is without any doubt positive. The same procedure can be applied to calculations but all information about the sign is then lost. In order to determine the sign of  $g$ -factors from first principles, the procedure proposed in a recent article<sup>45</sup> has been applied in this work. The degree of freedom associated with spin rotation is used to add a supplementary condition to the  $g$ -matrix in order to endow it with the properties of a tensor. If the considered state belongs to the irreducible representation (irrep) of a spin 1/2, one builds the  $|\Psi\rangle$  and  $|\bar{\Psi}\rangle$  kets or on an equivalent way, the  $|+\rangle$  and  $|-\rangle$  sets such as they behave as the  $|\alpha\rangle$  and  $|\beta\rangle$  eigenvectors of the spin under symmetry

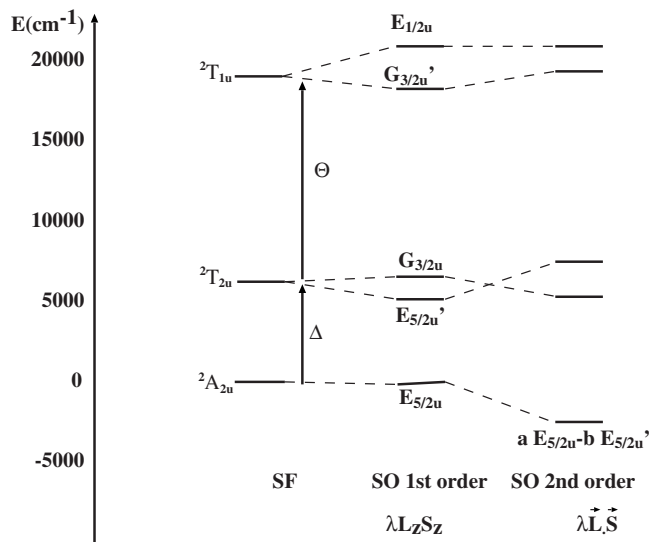


FIG. 1. Energy levels diagram showing the splitting of the SF states by SO coupling.

operations of the molecule. If the considered state does not belong to the irrep  $\Gamma_S$  of spin 1/2, as will be the case for the ground state in this work, the  $|\Psi\rangle$  and  $|\bar{\Psi}\rangle$  kets are built to behave as  $|\alpha\rangle\Theta$  and  $|\beta\rangle\Theta$ , where  $\Theta$  is a function of irrep  $\Gamma_\Theta$  such that  $\Gamma_\Psi = \Gamma_\Theta \otimes \Gamma_S$ . Built in such a way, all the eigenvalues of the  $g$ -matrix are equal and are found to be negative in accordance with experimental data.

In Sec. II, the CF model in this series of complexes is presented. In Sec. III, computational details of the numerical calculations are summarized and finally, in Sec. IV, results are presented and discussed.

## II. CRYSTAL FIELD APPROACH

The bond in the  $AnX_6^{q-}$  series is ionic and the CF approach gives the main features of magnetic properties. This approach was first developed by Goodman and Fred<sup>1</sup> as well as Eisenstein and Pryce.<sup>2</sup> The seven  $5f$  orbitals in an octahedric field are split in three groups,  $a_{2u}$ ,  $t_{2u}$ , with an energy  $\Delta$  above the  $a_{2u}$ , and  $t_{1u}$ , with an energy  $\Theta$  above the  $t_{2u}$ . Thus the  $5f^1$  configuration gives rise to three states  ${}^2A_{2u}$ ,  ${}^2T_{2u}$ , and  ${}^2T_{1u}$  (see Fig. 1). First-order SO coupling leads to the splitting of the SF states according to  ${}^2A_{2u} \rightarrow E_{5/2u}$ ,  ${}^2T_{2u} \rightarrow E_{5/2u} \oplus G_{3/2u}$ , and  ${}^2T_{1u} \rightarrow E_{1/2u} \oplus G_{3/2u}$ . The ground state is of symmetry  $E_{5/2u}$  (within Mulliken's notation), with a large weight on the SF state  ${}^2A_{2u}$  and some contribution of the first excited state  ${}^2T_{2u}$ . In the frame of the CF model, the orbitals involved are purely localized on the central atom and can thus be expressed in terms of spherical harmonics  $Y_l^m$ . In the following, bold notations will be used to denote the product of spherical harmonics with some radial and spin functions: defining  $\mathbf{Y}_l^m = RY_l^m\alpha$  and  $\bar{\mathbf{Y}}_l^m = RY_l^m\beta$ , where  $R = \sqrt{(7/16\pi)}r^3$  is the radial part of the function and  $\alpha$  and  $\beta$  the spin parts corresponding to  $m_S = 1/2$  and  $m_S = -1/2$ , respectively. The following expressions have been taken from the articles by Eisenstein and Pryce<sup>2</sup> and Rigny and Plurien,<sup>18</sup> but some signs have been changed so that the functions fulfill the time reversal relationships. Spinors of symmetry  $e_{5/2u}$ , corresponding to the SF  $a_{2u}$  orbitals, can be written as

$$|\phi_1\rangle = i|f_{xyz}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|Y_3^2\rangle - |Y_3^{-2}\rangle), \quad (4)$$

$$|\bar{\phi}_1\rangle = -i|\bar{f}_{xyz}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\bar{Y}_3^{-2}\rangle - |\bar{Y}_3^2\rangle),$$

whereas spinors of  $e_{5/2u}$  symmetry, corresponding to the SF  $t_{2u}$  orbitals, can be written as

$$|\phi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|\xi\rangle + |\bar{\xi}\rangle + i|\eta\rangle),$$

$$= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(|f_{z(x^2-y^2)}\rangle - \frac{\sqrt{5}}{2}|\bar{Y}_3^{-1}\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|\bar{Y}_3^3\rangle\right), \quad (5)$$

$$|\bar{\phi}_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|\bar{\xi}\rangle - |\xi\rangle + i|\eta\rangle),$$

$$= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(|\bar{f}_{z(x^2-y^2)}\rangle - \frac{\sqrt{5}}{2}|\mathbf{Y}_3^1\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|\mathbf{Y}_3^3\rangle\right),$$

with

$$|\xi\rangle = \frac{\sqrt{5}}{4}(Y_{31} - Y_{3-1}) + \frac{\sqrt{3}}{4}(Y_{33} - Y_{3-3}) = |f_{x(y^2-z^2)}\rangle,$$

$$|\eta\rangle = i\frac{\sqrt{5}}{4}(Y_{31} + Y_{3-1}) - i\frac{\sqrt{3}}{4}(Y_{33} + Y_{3-3}) = |f_{y(z^2-x^2)}\rangle, \quad (6)$$

$$|\zeta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{32} + Y_{3-2}) = |f_{z(x^2-y^2)}\rangle.$$

In the frame of this model, the SO Hamiltonian takes the simple form  $\hat{\mathcal{H}}_{SO} = \lambda \hat{L} \cdot \hat{S}$  where  $\hat{L}$  and  $\hat{S}$  are the total electronic orbital and spin momentum operators and  $\lambda$  is the SO coupling constant.  $\lambda$  is positive because there is only one electron in the open shell. In the basis set  $\{|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle\}$ , the matrix representing the model Hamiltonian  $\hat{\mathcal{H}}_m = \hat{\mathcal{H}}_{CF} + \hat{\mathcal{H}}_{SO}$  takes the form

$$\begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3}\lambda \\ \sqrt{3}\lambda & \Delta - \frac{1}{2}\lambda \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} \\ \sqrt{3} & x - \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad (7)$$

where  $\hat{\mathcal{H}}_{CF}$  denotes the CF Hamiltonian and  $x = \Delta/\lambda$ . In this basis set,  $\hat{\mathcal{H}}_{CF}$  is diagonal and the two CF states are coupled by the SO interaction. It follows that the lowest solution can be expressed as

$$\begin{aligned}
|\Phi\rangle &= a|\phi_1\rangle - b|\phi_2\rangle = ia|f_{xyz}\rangle - \frac{b}{\sqrt{3}}\left(|f_{z(x^2-y^2)}\rangle - \frac{\sqrt{5}}{2}|\bar{Y}_3^{-1}\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|\bar{Y}_3^3\rangle\right), \\
&= \frac{a}{\sqrt{2}}(|Y_3^2\rangle - |Y_3^{-2}\rangle) - \frac{b}{\sqrt{3}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}(|Y_3^2\rangle + |Y_3^{-2}\rangle) - \frac{\sqrt{5}}{2}|\bar{Y}_3^{-1}\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|\bar{Y}_3^3\rangle\right), \\
|\bar{\Phi}\rangle &= a|\bar{\phi}_1\rangle - b|\bar{\phi}_2\rangle = -ia|\bar{f}_{xyz}\rangle - \frac{b}{\sqrt{3}}\left(|\bar{f}_{z(x^2-y^2)}\rangle - \frac{\sqrt{5}}{2}|\mathbf{Y}_3^1\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|\mathbf{Y}_3^3\rangle\right), \\
&= \frac{a}{\sqrt{2}}(|\bar{Y}_3^{-2}\rangle - |\bar{Y}_3^2\rangle) - \frac{b}{\sqrt{3}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}(|\bar{Y}_3^2\rangle + |\bar{Y}_3^{-2}\rangle) - \frac{\sqrt{5}}{2}|\mathbf{Y}_3^1\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|\mathbf{Y}_3^3\rangle\right),
\end{aligned} \tag{8}$$

where  $a$  and  $b$  are two positive real numbers with  $a^2 + b^2 = 1$ . The  $g$ -matrix elements are given by<sup>43</sup>

$$\begin{aligned}
g_{ux} &= 2 \operatorname{Re}(\langle \bar{\Phi} | \hat{L}_u + g_e \hat{S}_u | \Phi \rangle) = 2 \operatorname{Re}(\langle \Phi | \hat{L}_u + g_e \hat{S}_u | \bar{\Phi} \rangle), \\
g_{uy} &= 2 \operatorname{Im}(\langle \bar{\Phi} | \hat{L}_u + g_e \hat{S}_u | \Phi \rangle) = -2 \operatorname{Im}(\langle \Phi | \hat{L}_u + g_e \hat{S}_u | \bar{\Phi} \rangle), \tag{9}
\end{aligned}$$

$$g_{uz} = 2\langle \Phi | \hat{L}_u + g_e \hat{S}_u | \Phi \rangle = -2\langle \bar{\Phi} | \hat{L}_u + g_e \hat{S}_u | \bar{\Phi} \rangle,$$

with  $u, v = x, y, z$  and where  $\operatorname{Re}$  and  $\operatorname{Im}$  denote the real and imaginary parts of the quantity within parentheses. The matrix elements of  $\hat{L}$  and  $\hat{S}$  operators can be calculated as

$$\begin{aligned}
\langle \Phi | \hat{L}_x | \Phi \rangle &= \frac{4}{\sqrt{3}}ab - \frac{1}{3}b^2, & \langle \Phi | \hat{L}_y | \Phi \rangle &= \frac{4}{\sqrt{3}}ab - \frac{1}{3}b^2, \\
\langle \Phi | \hat{L}_z | \Phi \rangle &= -\frac{4}{\sqrt{3}}ab + \frac{1}{3}b^2, \\
\langle \Phi | \hat{S}_x | \Phi \rangle &= \frac{1}{2}\left(-a^2 + \frac{1}{3}b^2\right), & \langle \Phi | \hat{S}_y | \Phi \rangle &= \frac{1}{2}\left(-a^2 + \frac{1}{3}b^2\right), \\
\langle \Phi | \hat{S}_z | \Phi \rangle &= \frac{1}{2}\left(a^2 - \frac{1}{3}b^2\right),
\end{aligned} \tag{10}$$

and the  $g$ -matrix is found to be diagonal with  $g_z = -g_x = -g_y = 2a^2 - (8/\sqrt{3})ab$ , setting  $g_e = 2$ . The expression for  $g_z$  is identical to the one proposed by Eisenstein and Pryce. The resulting  $g$ -matrix is clearly not isotropic. In order to build a  $g$ -matrix with the properties of a tensor, one must find a rotation  $\mathbf{U}$  of the  $U_2$  group

$$\begin{bmatrix} |\Psi\rangle \\ |\bar{\Psi}\rangle \end{bmatrix} = \mathbf{U} \begin{bmatrix} |\Phi\rangle \\ |\bar{\Phi}\rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u & v \\ -v^* & u^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |\Phi\rangle \\ |\bar{\Phi}\rangle \end{bmatrix}, \tag{11}$$

where  $u$  and  $v$  are complex numbers with  $|u|^2 + |v|^2 = 1$  such that the new Kramers doublets  $|\Psi\rangle$  and  $|\bar{\Psi}\rangle$  transform properly under symmetry operations of the molecule. In the  $\mathcal{O}_h^*$  group, the two components of a spin 1/2 form a basis for the irrep  $E_{1/2g}$  and transform under the two rotations  $C_2^x$  and  $C_2^z$  as

$$\begin{aligned}
C_2^z |E_{1/2g}, \alpha'\rangle &= i |E_{1/2g}, \alpha'\rangle & C_2^x |E_{1/2g}, \alpha'\rangle &= -i |E_{1/2g}, \beta'\rangle, \\
C_2^z |E_{1/2g}, \beta'\rangle &= -i |E_{1/2g}, \beta'\rangle & C_2^x |E_{1/2g}, \beta'\rangle &= -i |E_{1/2g}, \alpha'\rangle.
\end{aligned} \tag{12}$$

The ground state belongs to the  $E_{5/2u}$  irrep and  $E_{5/2u} = E_{1/2g} \otimes A_{2u}$ . The transformation of the Kramers doublet under the rotations of the molecule will be chosen such that  $|E_{5/2u}, \alpha''\rangle = |E_{1/2g}, \alpha'\rangle \Theta$  and  $|E_{5/2u}, \beta''\rangle = |E_{1/2g}, \beta'\rangle \Theta$  with  $\Theta \in A_{2u}$ . Thus extinguishing slowly the SO interaction, one will tend to a spin function that presents the properties of rotation of a real spin multiplied by a spatial function of symmetry  $A_{2u}$ . The characters for all the twofold rotations in  $A_{2u}$  are identity, thus the Kramers doublet we are looking for must fulfill the same conditions as Eq. (12),

$$\begin{aligned}
C_2^z |\Psi\rangle &= i |\Psi\rangle & C_2^x |\Psi\rangle &= -i |\bar{\Psi}\rangle, \\
C_2^z |\bar{\Psi}\rangle &= -i |\bar{\Psi}\rangle & C_2^x |\bar{\Psi}\rangle &= -i |\Psi\rangle.
\end{aligned} \tag{13}$$

As defined in Eq. (8),  $|\Phi\rangle$  and  $|\bar{\Phi}\rangle$  do not fulfill these conditions,

$$\begin{aligned}
C_2^z |\Phi\rangle &= i |\Phi\rangle & C_2^x |\Phi\rangle &= i |\bar{\Phi}\rangle, \\
C_2^z |\bar{\Phi}\rangle &= -i |\bar{\Phi}\rangle & C_2^x |\bar{\Phi}\rangle &= i |\Phi\rangle.
\end{aligned} \tag{14}$$

Combining Eqs. (11) and (13),  $C_2^z |\Psi\rangle = i |\Psi\rangle$  leads to  $v = 0$  and  $C_2^x |\Psi\rangle = -i |\bar{\Psi}\rangle$  to  $u = -u^*$ . One can choose  $u = i$  and then gets

$$\begin{aligned}
|\Psi\rangle &= i |\Phi\rangle = -a|f_{xyz}\rangle - i \frac{b}{\sqrt{3}}\left(|f_{z(x^2-y^2)}\rangle - \frac{\sqrt{5}}{2}|\bar{Y}_3^{-1}\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|\bar{Y}_3^3\rangle\right), \\
|\bar{\Psi}\rangle &= -i |\bar{\Phi}\rangle = -a|\bar{f}_{xyz}\rangle + i \frac{b}{\sqrt{3}}\left(|\bar{f}_{z(x^2-y^2)}\rangle - \frac{\sqrt{5}}{2}|\mathbf{Y}_3^1\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|\mathbf{Y}_3^3\rangle\right),
\end{aligned} \tag{15}$$



and applying Eq. (9), one gets

$$g_x = g_y = g_z = 2a^2 - \frac{8}{\sqrt{3}}ab. \quad (16)$$

The transformed matrix is isotropic. The contributions to the  $g$ -tensor can be split in spin and orbital contributions  $g = g_e \Sigma + \Lambda$ . Within the set  $\{\Psi, \bar{\Psi}\}$ , the two matrices  $\Sigma$  and  $\Lambda$  are isotropic with diagonal values ( $k=x, y, z$ ),

$$\begin{aligned} \Sigma &= 2\langle\Psi|\hat{S}_k|\Psi\rangle = 2a^2\langle\phi_1|\hat{S}_k|\phi_2\rangle + 4ab\langle\phi_1|\hat{S}_k|\phi_2\rangle \\ &\quad + 2b^2\langle\phi_2|\hat{S}_k|\phi_2\rangle = a^2 + 0 + \Sigma_{22}, \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \Lambda &= 2\langle\Psi|\hat{L}_k|\Psi\rangle = 2a^2\langle\phi_1|\hat{L}_k|\phi_2\rangle + 4ab\langle\phi_1|\hat{L}_k|\phi_2\rangle \\ &\quad + 2b^2\langle\phi_2|\hat{L}_k|\phi_2\rangle = 0 + \Lambda_{12} + \Lambda_{22}. \end{aligned}$$

Therefore, there are three contributions to  $\Delta g = g - g_e$ : (i) a spin contribution  $g_e(\Sigma - 1) = 2a^2 + 2\Sigma_{22} - 2 = -\frac{8}{3}b^2$  (with  $g_e = 2$ ) due to the decrease in spin projection by admixture of  $\beta$  component through SO coupling, and two orbital contributions; (ii) the first-order contribution  $\Lambda_{12} = -2ab\langle\phi_1|2\hat{L}_z|\phi_2\rangle = -(8/\sqrt{3})ab$  due to the dequenching of the angular momentum by SO coupling between  $|f_{xyz}\rangle$  and  $|f_{z(x^2-y^2)}\rangle$ ; and (iii) the second-order contribution  $\Lambda_{22} = b^2\langle\phi_2|2\hat{L}_z|\phi_2\rangle = \frac{2}{3}b^2$  corresponding to the angular momentum contribution of  $|\phi_2\rangle$ .

In the following examples, the ratio between CF and SO coupling parameters  $x = \Delta/\lambda$  varies from 0.7 to 2.5 (see Table IV) and  $b$  varies consequently from 0.65 to 0.5.  $b$  is by far not negligible and this suggests that introducing the SO coupling after the CF is perhaps not the best approach. From another point of view, one can start with the SO Hamiltonian and express the CF interaction using the eigenstates of the SO coupling. The eigenstates of the SO Hamiltonian of the free ion are the states  $J=5/2$  and  $J=7/2$ , the components of these states belonging to the  $E_{5/2u}$  irrep of  $O_h^*$  are the following:<sup>46</sup>

$$\begin{aligned} \phi_{5/2} &= \frac{1}{\sqrt{6}}\left(\left|\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right\rangle - \sqrt{5}\left|\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle\right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{42}}(Y_3^2 - 5Y_3^{-2} + \sqrt{10}Y_3^{-1} - \sqrt{6}Y_3^3), \\ \phi_{7/2} &= \frac{1}{2}\left(\sqrt{3}\left|\frac{7}{2}, \frac{5}{2}\right\rangle - \left|\frac{7}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle\right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{28}}(3\sqrt{2}Y_3^2 - \sqrt{2}Y_3^{-2} - \sqrt{5}Y_3^{-1} + \sqrt{3}Y_3^3). \end{aligned} \quad (18)$$

The atomic kets  $|J, M_J\rangle$  are denoted by the two quantum numbers  $J$  and  $M_J$ , whereas  $\phi_{5/2}$  and  $\phi_{7/2}$  can be obtained from  $\phi_1$  and  $\phi_2$  [Eqs. (4) and (5)] by rotation. The corresponding  $g$ -factors are as follows:

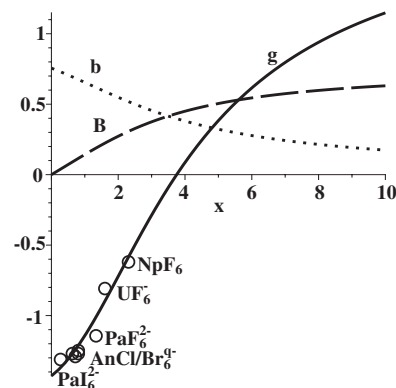


FIG. 2. Variations of  $g$  (full line),  $b$  (dash), and  $B$  (long dash) with  $x$ . The circles show the SO-CAS3PT2 results.

$$g_{5/2} = 2\langle\phi_{5/2u}|\hat{L}_u + g_e\hat{S}_u|\phi_{5/2u}\rangle = 2\bar{g}_{5/2}\left(\frac{1}{6}\frac{5}{2} + \frac{5}{6} \times \frac{3}{2}\right) = -\frac{10}{7}, \quad (19)$$

$$g_{7/2} = 2\langle\phi_{7/2u}|\hat{L}_u + g_e\hat{S}_u|\phi_{7/2u}\rangle = 2\bar{g}_{7/2}\left(\frac{3}{4}\frac{5}{2} + \frac{1}{4} \times \frac{3}{2}\right) = \frac{24}{7},$$

where  $\bar{g}_J$  denotes the Landé factor of the free ion;  $\bar{g}_{5/2} = 6/7$  and  $\bar{g}_{7/2} = 8/7$ . In the basis set  $|\phi_{5/2}\rangle$  and  $|\phi_{7/2}\rangle$ , the SO operator  $\hat{H}_{\text{SOC}}$  is diagonal and the free ion states are coupled by the CF operator<sup>47</sup>

$$\hat{H}_{\text{CF}} = I_r \left( Y_4^0 + \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{14}}(Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right), \quad (20)$$

where  $I_r$  is some radial function. With  $\Delta = (9/3780\sqrt{\pi})I_r$ , the matrix representing  $\hat{H}_m$  in this basis set attains the form

$$\begin{pmatrix} -2\lambda + \frac{4}{7}\Delta & -\frac{2}{7}\sqrt{3}\Delta \\ -\frac{2}{7}\sqrt{3}\Delta & \frac{3}{2}\lambda + \frac{3}{7}\Delta \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} -2 + \frac{4}{7}x & -\frac{2}{7}\sqrt{3}x \\ -\frac{2}{7}\sqrt{3}x & \frac{3}{2} + \frac{3}{7}x \end{pmatrix}, \quad (21)$$

where  $-6/5 \Delta$  has been removed from the diagonal. The lowest eigenvectors are given by

$$|\Phi\rangle = A|\phi_{5/2}\rangle + B|\phi_{7/2}\rangle, \quad (22)$$

with  $A$  and  $B$  as two positive real numbers with  $A^2 + B^2 = 1$ . The  $g$ -factors are

$$g = -\frac{10}{7}A^2 + \frac{16}{7\sqrt{3}}AB + \frac{24}{7}B^2. \quad (23)$$

When  $x$  varies from 0.5 to 2.5,  $B$  varies from 0.07 to 0.3. The variations of  $g$ ,  $b$ , and  $B$  with  $x$  are represented in Fig. 2. For  $x=0$ , one gets the free ion solution ( $B=0$ ) with  $g=-10/7$  and for the limit  $x \rightarrow \infty$ , one tends toward the SF solution ( $b=0$ ) with  $g=g_e$ . For  $x < 2.5$ , the SO *a priori* model where the SO coupling is considered *before* the CF interaction, is the most appropriate one while for  $x > 2.5$ , it is the *a posteriori* one where the SO coupling is considered *after* the CF interaction. For all the complexes except the fluoride ones, the value of  $x$  is around 1,  $B$  is around 0.1, and the values of  $g$ -factors are close to  $-10/7 = -1.43$ . For these compounds, it is clearly more adequate to consider the SO Hamiltonian first. For the fluoride complexes,  $x$  is around 2, and  $B$  takes values around 0.3. For these compounds, the free ion states are still the best starting point but the adequate description

must take into account both SO and CF couplings. These compounds present values of  $g$  closer to 0.

In this section, we have shown that when the pseudospin operator is built such that it transforms like a real spin operator, the  $g$ -matrix is isotropic and there is only one  $g$ -factor. For the complexes under study, these  $g$ -factors are negative. When considering the CF operator first, large SO coupling constants  $\lambda$  have to be considered in order to obtain negative  $g$ -factors and the sign is due to the orbital momentum induced by SO coupling between the SF ground state and the first excited state. When SO is considered first, the  $g$ -factors of the free ion in a state  $J=5/2$  of symmetry  $E_{5/2u}$  of  $\mathcal{O}_h^*$  is  $-10/7$ , the negative contribution is due to the large component of  $M_J=-3/2$  in this state and corresponds to a large orbital contribution  $\Lambda=-40/21$ . By introduction of CF coupling with the  $J=7/2$  state, the  $g$ -value increases. The two pictures are fully equivalent, one transforms from one to the other one by a  $2 \times 2$  rotation.

### III. COMPUTATIONAL DETAILS

Calculations have been performed using the MOLCAS-6 program system<sup>48</sup> at the complete active space self-consistent field<sup>49</sup> (CASSCF) and CASPT2 (Ref. 50) levels of theory without level shift when seven roots were calculated and a level shift of 0.8 a.u. was applied when more than seven roots were calculated. Scalar relativistic effects are taken into account through the Douglas–Kroll–Hess Hamiltonian<sup>51</sup> and SO coupling is calculated with the spin-orbit restricted active space state interaction<sup>52</sup> (SO-RASSI) code using the atomic mean-field integrals approximation for the calculation of the SO integrals.<sup>53</sup> In the following, SF-CASSCF (SO-CASSCF) and SF-CASPT2 (SO-CASPT2) refer to calculations at respectively the CASSCF and CASPT2 levels before (after) the inclusion of SO coupling. When only seven roots are calculated, calculations are performed within the  $\mathcal{C}_i$  group in order to have all the  $f$  orbitals in the same irrep (the supersymmetry keyword was used in this case to avoid the mixing between orbitals of different symmetries). When more roots are calculated, calculations are performed using the  $\mathcal{D}_{2h}$  group. The all-electron basis sets ANO-RCC of quality TZP have been used<sup>54,55</sup> (Pa:  $27s24p18d14f6g3h/9s8p6d4f2g1h$ ; U,Np:  $26s23p17d13f5g3h/9s8p6d4f2g1h$ ; F:  $14s9p4d3f2g/4s3p2d1f$ ; Cl:  $17s12p5d4f2g/5s4p2d1f$ ; Br:  $20s17p11d4f2g/6s5p3d2f1g$ ; I:  $22s19p13d5f3g/7s6p4d2f1g$ ). The increase in the quality of the basis set from DZP to TZP has no effect on optimized distances while the effect on energy gaps is of some hundreds of  $\text{cm}^{-1}$ , 500  $\text{cm}^{-1}$  at the most. In one case the QZP basis set has been compared to TZP and led to an  $\sim 100$   $\text{cm}^{-1}$  change in energy gaps. Three active spaces have been considered: CAS1=CAS(1/7) is the minimal one and comprises one electron in the seven  $5f$  orbitals. CAS2=CAS(7/10) is augmented by one shell of three  $p$  orbitals of the ligands with the corresponding six electrons while CAS3=CAS(13/13) is the previous one augmented with a second shell of three occupied  $p$  orbitals of the ligands. The geometry of the ground state has been optimized in the  $\mathcal{D}_{2h}$  group at the SF-CASPT2 level

TABLE I. An-X distances in Å optimized with CAS2.

	SF-CASSCF	SF-CASPT2	Expt.
PaF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	2.24	2.21	
PaCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	2.74	2.64	
PaBr <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	2.90	2.77	
PaI <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	3.15	2.95	
UF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	2.08	2.06	2.057
UCl <sub>6</sub> <sup>-</sup>	2.56	2.50	
UBr <sub>6</sub> <sup>-</sup>	2.73	2.64	
NpF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	1.97	1.98	1.981

using CAS2 without any breaking of the  $\mathcal{O}_h$  symmetry. For the calculation of the seven LF states, seven roots of symmetry  ${}^2A'$  of  $\mathcal{C}_s$  have been calculated. With CAS2(96r), 12 roots in the eight symmetries  ${}^2B_{1u}$ ,  ${}^2B_{2u}$ ,  ${}^2B_{3u}$ ,  ${}^2A_u$ ,  ${}^4B_{1u}$ ,  ${}^4B_{2u}$ ,  ${}^4B_{3u}$ , and  ${}^4A_u$  (96 roots in all) of  $\mathcal{D}_{2h}$  have been calculated; in CAS2(7r\*), the SO matrix is calculated with the former SF states but restricted to the seven LF states. In the CAS2(96r) calculations, larger weights are placed on the LF states in order to preserve the correct description of the LF states.

The  $g$ -matrix elements are determined by Eq. (9) where  $\Phi$  and  $\bar{\Phi}$  are determined either at the SO-CASSCF or at the SO-CASPT2 levels.

### IV. RESULTS AND DISCUSSION

Ac-X distances have been optimized at the SF-CASPT2 level with CAS2. Results are summarized in Table I. The obtained distances are in agreement with experimental data for the two complexes for which data are available. The equilibrium distances decrease from proactinium to neptunium and from fluorine to iodine in accordance to the atomic radii trends as defined by Slater.<sup>56</sup> Dynamical correlation decreases the length of the bond and the effect increases with the polarizability of the ligands, from  $\sim 0.01$  Å for the fluoride complexes to 0.2 Å for the iodide one.

The energy of LF states has been calculated with SO-CASSCF and SO-CASPT2 with different active spaces and  $g$ -factors have been extracted. Our results are summarized in Table II. The SF calculations describe the LF effect. As shown in Fig. 1, the LF states are of symmetry  ${}^2A_{2u}$ ,  ${}^2T_{2u}$ , and  ${}^2T_{1u}$ , where the unpaired electron is, respectively, in a nonbonding  $a_{2u}$  orbital, in a  $\pi$  antibonding  $t_{2u}$ , and both  $\pi$  and  $\sigma$  antibonding  $t_{1u}$  orbitals. Correlation effects can be evaluated by comparing the SF-CASSCF calculation with CAS1 to the SF-CASPT2 results with CAS3 (Table II). The first one corresponds in fact to a restricted open-shell Hartree Fock (ROHF) calculation because it is a one determinant calculation. There is a stabilization due to the correlation by 500  $\text{cm}^{-1}$  of the first excited LF state  ${}^2T_{2u}$ , where the unpaired electron is in a slightly antibonding orbital. The stabilization of the second excited state  ${}^2T_{1u}$  in which a more antibonding orbital is populated is about 1000  $\text{cm}^{-1}$  except 2000  $\text{cm}^{-1}$  for NpF<sub>6</sub>, in which the covalency is higher and PaBr<sub>6</sub><sup>2-</sup>, where correlation are almost no effect on LF. The differential effect of dynamical correlation is tiny because there is only one unpaired electron. The CAS2(7r\*) calcula-



TABLE II. SF and SO vertical energies in  $\text{cm}^{-1}$  and  $g$ -factors calculated at equilibrium geometry.

		SO-CASSSF			SO-CASSSF			SF-CASPT2				SO-CASPT2			
		${}^2T_{2u}$	${}^2T_{1u}$	$G_{3/2u}$	$E'_{5/2u}$	$G'_{3/2u}$	$E_{1/2u}$	$g$	${}^2T_{2u}$	${}^2T_{1u}$	$G_{3/2u}$	$E'_{5/2u}$	$G'_{3/2u}$	$E_{1/2u}$	$g$
PaF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	CAS1(7r)	2930	7230	3610	6060	9790	11 410	-0.79	2220	6510	3150	5850	9320	10 930	-0.98
	CAS2(7r)	2300	6420	3090	5830	9360	10 980	0.99	2400	6560	3160	5850	9450	11 080	-0.96
	CAS3(7r)	2590	6680	3250	5810	9410	11 040	-0.89	1770	6360	2910	5650	9290	11 050	-1.18
	CAS2(96r)	420	4310	2140	5840	8400	9870	-1.39	1690	6020	3000	5940	9430	11 040	-1.15
	CAS2(7r*)	420	4310	2090	5850	8370	9810	-1.40	1690	6020	2910	5930	9360	10 920	-1.17
	Expt. <sup>a</sup>				5700	9710	11 450					5700	9710	11 450	
PaCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	CAS1(7r)	1390	3820	2050	5730	7570	8680	-1.03	1080	3000	1660	5700	7120	8010	-1.22
	CAS2(7r)	1140	3440	1800	5590	7350	8430	-1.24	1180	3010	1600	5590	7110	80300	-1.25
	CAS3(7r)	1150	3440	1800	5590	7340	8430	-1.25	1080	3010	1600	5590	7110	8030	-1.26
	CAS2(96r)	350	2550	1860	6060	7390	8230	-1.42	910	3310	2220	6000	7790	8690	-1.32
	CAS2(7r*)	350	2550	1840	6060	7380	8200	-1.44	910	3310	2190	6000	7760	8650	-1.34
	Expt. <sup>b</sup>			2110	5250	7270	8170	-1.142 <sup>c</sup>			2110	5250	7270	8170	-1.142
PaBr <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	CAS1(7r)	1000	3000	1630	5560	7010	7860	-1.25	1020	3040	1650	5560	7040	7890	-1.24
	CAS2(7r)	830	2700	1440	5520	6880	7740	-1.30	990	2970	1580	5520	7030	7940	-1.26
	CAS3(7r)	840	2780	1500	5530	6940	7820	-1.29	1110	3150	1680	5540	7130	8050	-1.25
	CAS2(96r)	180	1890	1310	5850	6810	7470	-1.43	1860	4660	2680	5900	8290	9410	-1.12
	CAS2(7r*)	180	1890	1290	5860	6790	7440	-1.43	1860	4660	2630	5890	8270	9360	-1.13
	Expt. <sup>b</sup>				5360	6830	7480					5360	6830	7480	
PaI <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	CAS1(7r)	1050	2410	1350	5670	6740	7320	-1.24	390	2170	1230	5670	6630	7412	-1.35
	CAS2(7r)	830	2150	1200	5540	6550	7100	-1.28	420	2120	1190	5560	6550	7290	-1.32
	CAS3(7r)	830	2240	1280	5560	6630	7200	-1.29	140	2220	1270	5600	6640	7530	-1.41
	CAS2(96r)	220	1510	1270	5920	6710	7050	-1.43	540	1990	1540	5840	6890	7340	-1.35
	CAS2(7r*)	220	1510	1240	5920	6690	7010	-1.43	540	1990	1460	5840	6870	7250	-1.36
	Expt. <sup>d</sup>				5390	6510	7000					5390	6510	7000	
UF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	CAS1(7r)	4430	11 670	5560	7860	14 300	16 180	-0.60	3610	11 400	5080	7540	14 180	16 160	-0.78
	CAS2(7r)	3860	10 670	4990	7400	13 550	15 490	-0.75	3630	11 200	4980	7320	14 010	16 100	-0.80
	CAS3(7r)	3870	11 080	5100	7430	13 900	15 910	-0.78	3720	11 420	5080	7380	14 190	16 290	-0.82
	CAS2(96r)	4070	12 840	5840	7700	16 170	17 770	-0.68	4060	13 530	5960	7700	16 880	18 640	-0.62
	CAS2(7r)	4070	12 840	5640	7650	15 710	17 250	-0.77	4060	13 530	5700	7650	16 290	17 960	-0.58
	Expt. <sup>e</sup>				7410	13 710	15 900	-0.75 <sup>f</sup>				7410	13 710	15 900	-0.75
UCl <sub>6</sub> <sup>-</sup>	CAS1(7r)	2330	6040	3250	7310	10 240	11 760	-1.12	2040	6650	3390	7260	10 670	12 490	-1.06
	CAS2(7r)	1940	5440	2880	7050	9860	11 320	-1.15	2070	6550	3290	7070	10 560	12 380	-1.13
	CAS3(7r)	2750	5790	3930	7350	11 070	12 820	-1.25	1710	4700	2740	7180	9350	10 690	-1.32
	CAS2(96r)	2170	6540	3630	7380	10 880	12 230	-1.33	2580	7140	3860	7300	11 190	12 630	-1.21
	CAS2(7r*)	2170	6540	3550	7390	10 860	12 090	-1.27	2580	7140	3790	7300	11 180	12 460	-1.06
	Expt. <sup>g</sup>			3800	6790	10 190	11 520	≈-1.1 <sup>h</sup>			3800	6790	10 190	11 520	≈-1.1
UBr <sub>6</sub> <sup>-</sup>	CAS1(7r)	2210	6380	3360	7020	10 320	11 570	-1.11	1700	5430	2920	6950	9740	10 840	-1.15
	CAS2(7r)	2390	8030	4010	7090	11 630	12 940	-1.19	2380	5960	3360	7050	11 060	10 980	-1.24
	CAS3(7r)	2700	7740	4020	7100	11 185	12 550	-1.11	1700	5430	3050	6920	9670	10 650	-1.30
	CAS2(96r)	2595	7380	4040	7346	11 380	12 454	-1.24	2230	9130	4700	7430	12 580	14 020	-1.12
	CAS2(7r*)	2595	7380	3990	7370	11 390	12 290	-1.40	2230	9130	4640	7440	12 590	13 830	-1.05
	Expt. <sup>e</sup>				6830	9620	10 550					6830	9620	10 550	
NpF <sub>6</sub>	CAS1(7r)	6360	17 490	7930	9850	20 300	21 510	-0.39	6030	19 190	7870	9680	21 900	23 300	-0.44
	CAS2(7r)	6310	19 870	8330	10 120	22 680	24 290	-0.64	5400	16 682	7442	9700	19 950	21 343	-0.81
	CAS3(7r)	6860	19 430	8600	10 290	21 960	23 790	-0.25	5280	16 250	7260	9520	19 350	21 020	-0.62
	CAS2(96r)	5920	17 900	8250	9960	21 960	22 900	-0.64	5100	16 020	7530	9240	12 600	14 370	-0.72
	CAS2(7r*)	5920	17 900	7900	9980	21 390	22 010	-0.75	5100	16 020	7280	9490	19 020	21 740	-0.87
	Expt. <sup>h</sup>			7500	9400	23 500	28 000	-0.604 <sup>i</sup>			7500	9400	23 500	28 000	-0.604

<sup>a</sup>Reference 24.<sup>b</sup>Reference 3.<sup>c</sup>Reference 21.<sup>d</sup>Reference 25.<sup>e</sup>Reference 17.<sup>f</sup>Reference 18.<sup>g</sup>Reference 16.<sup>h</sup>Reference 1.<sup>i</sup>Reference 10.

TABLE III. Energies in  $\text{cm}^{-1}$  of the first charge transfer states calculated with CAS2 at SF-CASPT2 level.

	$\Delta E$
$\text{PaF}_6^{2-}$	70 000
$\text{PaCl}_6^{2-}$	45 000
$\text{PaBr}_6^{2-}$	38 000
$\text{PaI}_6^{2-}$	20 000
$\text{UF}_6^-$	45 000
$\text{UCl}_6^-$	18 000
$\text{UBr}_6^-$	20 000
$\text{NpF}_6$	16 000

tions use the roots of CAS2(96r) to perform the SO-RASSI calculation: Comparison between CAS2(96r) and CAS2(7r\*) quantifies the effect of the charge transfer states on both excitation energies and  $g$ -factors. Energies of the first charge transfer states are summarized in Table III. These energies decrease from proactinium to neptunium due to the stabilization of the  $5f$  orbitals and from fluorine to iodine due to the decrease in electronegativity. Comparison of CAS2(96r) and CAS2(7r\*) shows that the influence of the charge transfer states is not important except for the  $G'_{3/2u}$  and  $E_{1/2u}$  states of  $\text{NpF}_6$ , where the first charge transfer states are lower than the highest LF ones. This confirms that states with different configurations on the metal do not mix by SO coupling, even when they are close in energy, as was previously found in americium.<sup>42</sup> In the following, we will restrict the discussion to the calculations performed with seven roots, namely, the LF ones, because they are more reliable. The calculated energies match well the experimental ones, within  $1000 \text{ cm}^{-1}$  except for the  $G'_{3/2u}$  and  $E_{1/2u}$  states in  $\text{NpF}_6$  where, as already mentioned, there is an overlap between LF and charge transfer bands. We can suggest that the observed  $G'_{3/2u}$  and  $E_{1/2u}$  correspond to charge transfer excitations. These excitation energies have been calculated with the  $X\alpha$  method using the transition state method.<sup>30</sup> This method is adapted for these one-electron systems and the results for the LF states are similar to ours.

Model parameters have been extracted from the calculations: The LF parameters  $\Delta$  and  $\Theta$  are determined from SF calculations  $\Delta = E_{2T_{2u}} - E_{2A_{2u}}$  and  $\Theta = E_{2T_{1u}} - E_{2T_{2u}}$  and the SO

parameter  $\lambda$  is determined from the first-order SO splitting of the  ${}^2T_{2u}$  state: The SO-RASSI calculation is performed with only the  ${}^2T_{2u}$  components and  $E_{G_{3/2u}} - E_{E_{5/2u}} = 3/4\lambda$ . It has to be noticed that when the SO parameter is determined from the splitting of the  ${}^2T_{1u}$  state, it is systematically smaller due to the larger delocalization of the  $t_{1u}$  orbitals by  $\sigma$  coupling with the  $np$  orbitals of the ligands. The results are summarized in Table IV for the whole series. They are given at the ROHF level, considered as the closest one to the CF model, and with CASPT2 with CAS3, considered as the most elaborate one and the closest to experiment. The CF parameters  $\Delta$  and  $\Theta$  tend to decrease with correlation as already mentioned previously while the SO constant is quite independent of the level of calculation. Experimental model parameters are optimized to fit the experimental transition energies. The same has been done for calculations with CASPT2 with CAS3: In the column of Table IV called fit, model parameters have been calculated by a mean square procedure from the calculated transition energies. The two procedures to evaluate model parameters give sets of parameters that differ by some  $100 \text{ cm}^{-1}$  except for the most covalent complex  $\text{NpF}_6$ . As already mentioned, for this complex, one gets a large discrepancy for the two highest LF states between experiment and SO-CASPT2 calculations. The LF parameters and especially the LF parameter  $\Theta$  calculated on a physical basis are close to the experimental ones and the spectrum calculated with the model Hamiltonian with these parameters is close to the experimental one since the set of parameters optimized by a fitting procedure reproduces the calculated spectrum. Even if the parameters differ somehow, the trends are the same: The CF parameters increase from left to right in the actinide series and decrease going down the halogen column as already pointed out by Edelstein *et al.*<sup>3</sup>  $\Theta$  is about twice as large as  $\Delta$  (this statement is better verified for parameters calculated on a physical basis that are to our opinion more meaningful). The energy of the  $5f$  orbitals decreases from left to right in the periodic table decreasing the orbital energy gap  $\Delta\epsilon$  between the actinide  $5f$  and the halogen  $np$  orbitals, and thus favorizing the covalency. Indeed, both  $\Delta$  and  $\Theta$  increase from  $\text{PaF}_6^{2-}$  to  $\text{UF}_6^-$  and to  $\text{NpF}_6$ . The energy of the  $np$  orbitals increases going down the halogen column decreasing the orbital energy gap  $\Delta\epsilon$  and thus should favorize

TABLE IV. Model parameters in  $\text{cm}^{-1}$  calculated and extracted from calculated and experimental data.

	ROHF				CAS(3)PT2				CAS(3)PT2 fit				Expt.			
	$\Delta$	$\Theta$	$\lambda$	$x$	$\Delta$	$\Theta$	$\lambda$	$x$	$\Delta$	$\Theta$	$\lambda$	$x$	$\Delta$	$\Theta$	$\lambda$	$x$
$\text{PaF}_6^{2-}$	2930	4300	1710	1.7	1770	4590	1780	1.3	1820	4590	1610	1.1	3070 <sup>a</sup>	4500	1510	2.0
$\text{PaCl}_6^{2-}$	1390	2430	1610	0.9	1080	1930	1730	0.6	1340	1720	1620	0.8	1630 <sup>b</sup>	2160	1490	1.1
$\text{PaBr}_6^{2-}$	1000	2000	1580	0.6	1110	2040	1690	0.7	1475	1730	1600	0.9	1710 <sup>b</sup>	1270	1540	1.1
$\text{PaI}_6^{2-}$	1050	1360	1510	0.7	140	2080	1620	0.1	810	1510	1610	0.5	1570 <sup>c</sup>	810	1540	1.0
$\text{UF}_6^-$	4430	9310	1970	2.2	3720	7700	2350	1.6	4050	7560	1920	2.1	2430 <sup>d</sup>	6740	1960	1.2
$\text{UCl}_6^-$	2330	3710	2010	1.2	1710	2990	1910	0.9	2760	2230	2000	1.4	2940 <sup>a</sup>	3370	1910	1.5
$\text{UBr}_6^-$	2210	4170	1920	1.12	1700	3730	1920	0.9	3390	2170	1900	1.8	2940 <sup>a</sup>	2380	1930	1.5
$\text{NpF}_6$	6360	11 120	2550	2.5	5280	16 250	2470	2.1	6600	10 130	2150	3.0	5250 <sup>e</sup>	16 000	2400	2.2

<sup>a</sup>Reference 24.<sup>b</sup>Reference 3.<sup>c</sup>Reference 25.<sup>d</sup>Reference 15.<sup>e</sup>Reference 2.

TABLE V. Model parameters in  $\text{cm}^{-1}$ , Mulliken analysis and orbital energy difference in eV at 2.5 Å. Mulliken analysis at equilibrium distance.

	$r=2.50$										$r_{\text{eq}}$					
	$\Delta$	$\Theta$	$\lambda$	$Q_{\text{An}}^a$		$\Delta Q_{\text{An}}^s$ <sup>b</sup>	$\Delta Q_{\text{An}}^p$	$\Delta Q_{\text{An}}^d$	$\Delta Q_{\text{An}}^f$	$\Delta \epsilon$ <sup>c</sup>	$Q_{\text{An}}$	$\Delta Q_{\text{An}}^s$	$\Delta Q_{\text{An}}^p$	$\Delta Q_{\text{An}}^d$	$\Delta Q_{\text{An}}^f$	
$\text{PaF}_6^{2-}$	1280	2200	1750	2.77	1.23	0.11	0.07	0.58	0.36	17.9	2.65	1.35	0.04	0.00	0.70	0.49
$\text{PaCl}_6^{2-}$	1730	3060	1580	1.77	2.43	0.20	0.04	1.25	0.61	17.2	1.73	2.27	0.23	0.12	1.15	1.08
$\text{PaBr}_6^{2-}$	2310	3860	1390	1.04	2.96	0.09	0.30	1.95	0.66	15.5	1.55	2.45	0.24	0.10	1.38	0.63
$\text{PaI}_6^{2-}$	2590	4060	1270	0.17	3.83	0.05	0.33	2.75	0.78	15.2	1.22	2.78	0.29	0.21	1.56	0.64
$\text{UF}_6^-$	2470	2510	2000	3.04	1.96	0.17	0.25	0.90	0.64	11.7	2.67	2.33	0.02	0.00	1.11	1.11
$\text{UCl}_6^-$	2330	3710	2010	1.68	3.32	0.34	0.21	1.60	1.08	11.4	1.68	3.32	0.34	0.21	1.60	1.08
$\text{UBr}_6^-$	2140	4240	2370	0.67	4.33	0.13	0.36	2.48	1.35	11.8	1.40	3.60	0.32	0.12	1.85	1.22
$\text{NpF}_6$	4250	5450	2340	2.87	3.13	0.23	0.15	1.05	1.62	9.8	2.75	3.25	0.06	0.00	1.35	1.71

<sup>a</sup> $Q_{\text{An}}$ : actinide Mulliken charge in the SF ground state.

<sup>b</sup> $\Delta Q_{\text{An}}^x$ : Mulliken excess charge in actinide  $x$  orbitals in the complex as compared to the free ion in the SF ground state.

<sup>c</sup> $\Delta \epsilon = \epsilon(5f_{\text{An}}, a_u) - \epsilon(np_X, t_{1g})$ : difference in orbital energies.

the covalency. On the other hand the LF parameters decrease from fluorine to iodine in accordance with the spectrochemical series. In inorganic textbooks, it is often argued that this series for halide compounds is due to the  $\pi$  effect but in the case of actinide complexes, this argument leads to the opposite conclusion because  $\pi$  interactions occur with the highest  $t_{2u}$  and  $t_{1u}$  orbitals contrary to transition metals complexes where the  $\pi$  interactions occur with the lowest  $t_{2g}$  orbital. Some arguments based on energy considerations have been proposed as well to justify this series<sup>57,58</sup> and was applied to this series by Edelstein. As seen in Table I, the bond distance increases going down in the halogen column. In order to separate the effect of bond distance from covalent effects, all complexes have been studied at the common distance of 2.5 Å at the ROHF level of calculation. The results are summarized in Table V. As expected from the variation of  $\Delta \epsilon$ ,  $\Delta$ , and  $\Theta$  increase going down in the column for a chosen actinide atom, except for  $\Delta$  in the uranium series that is almost constant;  $\Delta$  characterizes  $\pi$  interactions and this series is slightly more covalent than the proactinium one. The ionic radius of the halogen increases going down in the column and thus the bond distance increases: This effect is opposite to and compensates the increase in covalency due to the decrease in the energy gap  $\Delta \epsilon$ . In other words, the CF approach with a large variation in  $R^{-6}$  with ligand-metal distance  $R$  gives a simple explanation for the halide spectrochemical series. The same argument can be used in transition metal complexes.<sup>59</sup> The charge transfer from halogen to actinide is small for  $s$  and  $p$  orbitals; it is about one electron for  $f$  orbitals and increases from Pa to Np although  $5f$  orbitals become more contracted but  $\Delta \epsilon$  decreases. The largest charge transfer concerns  $d$  orbitals and increases considerably for  $d$  orbitals from fluorine to iodine. The covalent character of the bond concerns mainly  $5f$  and  $6d$  orbitals as already known for actinide compounds and analyzed for this series of compounds.<sup>29,30</sup> As a compromise between orbital energy gap and overlap, taking the charge transfer as the criterion to quantify the covalent character of the bond, the most covalent complex is  $\text{UBr}_6^-$ , followed by  $\text{NpF}_6^-$  and  $\text{UCl}_6^-$  and the most ionic one is  $\text{PaF}_6^{2-}$ . This order differs slightly from the one proposed by Thornton *et al.*,<sup>29</sup> but the main

order is the same. To conclude, the LF parameters are principally governed by the metal-ligand distance and not by the covalent character of the bond.

The SO parameter  $\lambda$  increases with the weight of the heavy atom from 1600  $\text{cm}^{-1}$  for Pa to 2000  $\text{cm}^{-1}$  for U and 2500  $\text{cm}^{-1}$  for Np, as expected since relativistic effects increase with the charge of the nucleus. Furthermore,  $\lambda$  decreases down the halogen column in accordance with the nephelauxetic series due to the larger covalency of the iodide complex and, consequently, to a larger delocalization of the spin density on the ligands, as shown in Table V. The LF and SO parameters  $\Delta$  and  $\lambda$  follow the same trends but the variations for the former one are more important, thus the rate  $x$  between them follows the trend of  $\Delta$ , namely, it decreases in the halogen column because of the increase in ionic radius and increases with the weight of the actinide atom because of the stabilization of the  $5f$  orbitals. It is noteworthy that  $x$  varies almost linearly with metal-ligand distance.

Finally,  $g$ -factors have been calculated for the whole series at different levels of calculation. The comparison of SF-CASSCF with CAS1 (ROHF) and SF-CASPT2 with CAS3 shows that the dynamical correlation systematically decreases  $g$ -factors by  $-0.2$ . This is a consequence of the stabilization of the first SF state  ${}^2T_{2u}$  by about 500  $\text{cm}^{-1}$ . Experimental  $g$ -factors are known for four complexes of the series. These values lie between the calculated value without any correlation given by SO-CASSCF with CAS1 and the most correlated ones given by SO-CASPT2 with CAS3. It seems that the correlation effects are overestimated in these calculations and that the present calculations estimate the  $g$ -factors within a range of 0.1.  $g$ -factors have been previously calculated with Dirac scattered-wave method: For  $\text{NpF}_6 g = -0.775$ ,<sup>38</sup> for  $\text{UF}_6^-$ ,  $g = -0.952$ ,<sup>39</sup> and for  $\text{PaCl}_6^{2-}$ ,  $g = -1.208$ . Thus, our results have the same accuracy as these four-component calculations. These results are encouraging for further studies: While the CF model showed that magnetic properties in this series of molecules was close to the SO only limit, SO-CASPT2 calculations are done on the opposite way by calculating the SO interaction on top of the scalar relativistic wave function. Furthermore, it has to be outlined that the main drawback of this method is the neglect of picture change effects. In the present work, all the con-

cerned states are essentially one determinantal in nature but, for actinide complexes with more electrons in the  $5f$  shell, SO-CASPT2 calculations should be more appropriate. Finally, numerical results are compared to the CF approach of Sec. 2 in Fig. 1: The results performed with SO-CASPT2 using CAS3 are almost on the model curve showing that the rate  $x$  between the LF parameter  $\Delta$  and the SO coupling parameter  $\lambda$  is the key parameter that determines the  $g$ -factors in this series. Furthermore, we have shown that  $x$  varies almost linearly with the metal-ligand distance  $R$ , thus,  $g$ -factors are characterized by  $R$ . We can conclude that  $g$ -factors can be doubly modeled by CF theory: On one hand, this theory permits to express the  $g$ -factors in terms of  $x$ , and on the other hand, it gives the dependency of  $x$  with  $R$  whatever the covalent character of the metal-ligand bond.

## V. CONCLUSION

The aim of this article was to check the capability of the SO-CASPT2 method to reproduce the LF spectrum and the electronic  $g$ -factors of actinide complexes, in which the electronic structure is simple but the SO coupling important. With this method, the  $g$ -matrix is directly built and the resulting matrix had strictly no symmetry. It was necessarily to build it as a tensor, as recently proposed<sup>45</sup> in order to get an isotropic matrix. The sign of the  $g$ -factors was thus obtained from first principles and found to be negative in accordance with the available experimental data. A model with CF and SO coupling operators allows the rationalization of the results in terms of the rate  $x$  between the CF parameter  $\Delta$  and the SO parameter  $\lambda$ . For the series studied in this article, it is more appropriate to start from the free ion solution incorporating first the SO coupling and then the CF interaction in a second step. It is shown that  $x$  varies as  $\Delta$  and is determined by the metal-ligand distance  $R$  whatever the covalent character of the bond. Consequently, the  $g$ -factors of this series are governed by  $R$  and the atomic radii of both metal and ligand. The covalent character of the bond affects this magnetic property only by its influence on the bond length. The complex with the longest bond length, namely  $\text{PaF}_6^{2-}$  exhibits  $g$ -factors close to the free ion solution while the one with the shortest bond length  $\text{NpF}_6^{2-}$  has the  $g$ -factors closest to zero.

Numerical results, excitation energies of the LF states, and  $g$ -factors are in good accordance with experimental data. There is almost no mixing between the LF and the charge transfer states by SO coupling and the differential effect of dynamical correlation is small in this effective one-electron system; thus the very simple SO-CASSCF calculation with the minimal active space gives already good results and brings the same physics as the CF model. These results are encouraging for the study of actinide molecules with a more complex electronic structure.

## ACKNOWLEDGMENTS

The calculations have been carried out on the cluster of the Laboratoire de Chimie Quantique and we thank Sylvie Fersing for technical assistance. We thank Liviu Chibotaru for fruitful discussions and Vincent Robert and Trond Saue for the reading of the manuscript.

- <sup>1</sup>G. L. Goodman and M. Fred, *J. Chem. Phys.* **30**, 849 (1959).
- <sup>2</sup>J. C. Eisenstein and M. H. L. Pryce, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **255**, 181 (1960).
- <sup>3</sup>N. Edelstein, D. Brown, and B. Whittaker, *Inorg. Chem.* **13**, 563 (1974).
- <sup>4</sup>N. Edelstein, J. C. Krupa, R. C. Naik, K. Rajnak, B. Whittaker, and D. Brown, *Inorg. Chem.* **27**, 3186 (1988).
- <sup>5</sup>D. Piehler, W. K. Kot, and N. Edelstein, *J. Chem. Phys.* **94**, 942 (1991).
- <sup>6</sup>N. Edelstein, W. K. Kot, and J. C. Krupa, *J. Chem. Phys.* **96**, 1 (1992).
- <sup>7</sup>R. N. Mulford, H. J. Dewey, and J. E. Barefield II, *J. Chem. Phys.* **94**, 4790 (1991).
- <sup>8</sup>J. V. Beitz, C. W. Williams, and W. T. Carnall, *J. Chem. Phys.* **76**, 2756 (1982).
- <sup>9</sup>B. Weinstock and J. G. Malm, *J. Chem. Phys.* **27**, 594 (1957).
- <sup>10</sup>C. A. Hutchison, Jr. and B. Weinstock, *J. Chem. Phys.* **32**, 56 (1960).
- <sup>11</sup>C. A. Hutchison, Jr., T. Tsang, and B. Weinstock, *J. Chem. Phys.* **37**, 555 (1962).
- <sup>12</sup>J. E. Butler and C. A. Jr Hutchison, *J. Chem. Phys.* **74**, 3102 (1981).
- <sup>13</sup>G. D. Sturgeon, R. A. Penneman, F. H. Kruse, and L. B. Asprey, *Inorg. Chem.* **748**, 126 (1965).
- <sup>14</sup>R. A. Penneman, G. D. Sturgeon, and L. B. Asprey, *Inorg. Chem.* **126**, 126 (1963).
- <sup>15</sup>M. J. Reisfeld and G. A. Crosby, *Inorg. Chem.* **4**, 65 (1965).
- <sup>16</sup>J. Selbin, J. D. Ortego, and G. Gritzner, *Inorg. Chem.* **7**, 976 (1968).
- <sup>17</sup>J. L. Ryan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 153 (1971).
- <sup>18</sup>P. Rigny and P. Plurien, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 2589 (1967).
- <sup>19</sup>P. Rigny, A. J. Dianoux, and P. Plurien, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1175 (1971).
- <sup>20</sup>J. D. Axe and R. Kyo, *J. Chem. Phys.* **32**, 1261 (1960).
- <sup>21</sup>J. D. Axe, H. J. Stapleton, and C. D. Jeffries, *Phys. Rev.* **121**, 1630 (1961).
- <sup>22</sup>J. C. Krupa, S. Hubert, M. Foyentin, E. Gamp, and N. Edelstein, *J. Chem. Phys.* **78**, 2175 (1983).
- <sup>23</sup>R. C. Naik and J. C. Krupa, *J. Lumin.* **31**, 222 (1984).
- <sup>24</sup>D. Brown, B. Whittaker, and N. Edelstein, *Inorg. Chem.* **13**, 1805 (1974).
- <sup>25</sup>D. Brown, P. Lidster, B. Whittaker, and N. Edelstein, *Inorg. Chem.* **15**, 511 (1976).
- <sup>26</sup>M. Boring, J. H. Wood, and J. W. Moskowitz, *J. Chem. Phys.* **71**, 32 (1979).
- <sup>27</sup>M. Boring and H. G. Hecht, *J. Chem. Phys.* **69**, 112 (1978).
- <sup>28</sup>D. D. Koelling, D. E. Ellis, and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **65**, 3331 (1976).
- <sup>29</sup>G. Thornton, N. Rösch, and N. Edelstein, *Inorg. Chem.* **19**, 1304 (1980).
- <sup>30</sup>N. Kaltsoyannis and B. E. Bursten, *Inorg. Chem.* **34**, 2735 (1995).
- <sup>31</sup>N. Kaltsoyannis, *J. Alloys Compd.* **271**, 859 (1998).
- <sup>32</sup>P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **71**, 1767 (1979).
- <sup>33</sup>Y.-K. Han and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **113**, 3875 (2000).
- <sup>34</sup>Y.-K. Han, *J. Comput. Chem.* **22**, 2010 (2001).
- <sup>35</sup>P. J. Hay and R. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **109**, 3875 (1998).
- <sup>36</sup>G. Schreckenbach, P. J. Hay, and R. L. Martin, *J. Comput. Chem.* **20**, 70 (1999).
- <sup>37</sup>M. García-Hernández, C. Lauterbach, S. Krüger, A. Matveev, and N. Rösch, *J. Comput. Chem.* **23**, 834 (2002).
- <sup>38</sup>D. A. Case, *J. Chem. Phys.* **83**, 5792 (1985).
- <sup>39</sup>R. Arratia-Pérez, L. Hernandez-Acevedo, and G. L. Malli, *J. Chem. Phys.* **121**, 7743 (2004).
- <sup>40</sup>R. Arratia-Pérez and G. L. Malli, *J. Chem. Phys.* **124**, 074321 (2006).
- <sup>41</sup>K. Pierloot, E. van Besien, E. van Lenthe, and E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **126**, 194311 (2007).
- <sup>42</sup>F. P. Notter, S. Dubillard, and H. Bolvin, *J. Chem. Phys.* **128**, 164315 (2008).
- <sup>43</sup>H. Bolvin, *ChemPhysChem* **7**, 1575 (2006).
- <sup>44</sup>H. Bolvin, *Inorg. Chem.* **46**, 417 (2007).
- <sup>45</sup>L. Chibotaru, A. Ceulemans, and H. Bolvin, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 033003 (2008).
- <sup>46</sup>J. S. Griffith, *The Theory of Transition Metal Ions* (Cambridge University Press, Cambridge, 1961).
- <sup>47</sup>B. N. Figgis and M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and its Applications* (Wiley-VCH, New York, 2000).
- <sup>48</sup>G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogady, and L. Seijo, *Comput. Mater. Sci.* **28**, 222 (2003).
- <sup>49</sup>B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* **48**, 157 (1980).

- <sup>50</sup>K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* **94**, 5483 (1990).
- <sup>51</sup>B. A. Hess, *Phys. Rev. A* **33**, 3742 (1986).
- <sup>52</sup>P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, and B. Schimmelpfennig, *Chem. Phys. Lett.* **357**, 230 (2002).
- <sup>53</sup>B. A. Hess, C. M. Marian, U. Wahlgren, and O. Gropen, *Chem. Phys. Lett.* **251**, 365 (1996).
- <sup>54</sup>B. O. Roos, R. Lindh, P. Å. Malmqvist, V. Veryazov, and P. O. Widmark, *J. Phys. Chem. A* **108**, 2851 (2004).
- <sup>55</sup>B. O. Roos, R. Lindh, P. Å. Malmqvist, V. Veryazov, and P. O. Widmark, *J. Phys. Chem. A* **409**, 295 (2005).
- <sup>56</sup>J. C. Slater, *J. Chem. Phys.* **41**, 3199 (1964).
- <sup>57</sup>J. Owen and J. H. M. Thornley, *Rep. Prog. Phys.* **29**, 675 (1966).
- <sup>58</sup>J. K. Burdett, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 580 (1979).
- <sup>59</sup>H. Bolvin (unpublished).



## Bibliographie

- [1] S. Hilaire, étude de la stabilisation des hauts degrés d'oxydation des actinides, Ph.D. thesis, Université de Paris-Sud (2005).
- [2] O. Kahn, *Molecular Magnetism* (Wiley-VCH, 1993).
- [3] J. Lock, *IRE Trans. Comp. Parts* **6**, 93 (1959).
- [4] E. Jobilionga, Y. Oshima, J. Brooks, T. Albrecht-Schmitt, *Sol. St. Com.* **132**, 347 (2004).
- [5] P. Almond, R. Sykora, S. Skanthakumar, L. Soderholm, T. Albrecht-Schmitt, *Inorg. Chem.* **43**, 958 (2004).
- [6] T. Forbes, P. Burns, L. Soderholm, S. Skanthakumar, *Chem. Mat.* **18**, 1643 (2006).
- [7] C. A. Hutchison, W. B. Lewis, *Phys. Rev.* **95**, 1096 (1954).
- [8] J. Eisenstein, M. Pryce, *Proc. Roy. Soc.* **A229**, 20 (1955).
- [9] J. Eisenstein, M. Pryce, *Proc. Roy. Soc.* **A238**, 31 (1956).
- [10] Hutchison, Weinstock, *J. Chem. Phys* **32**, 56 (1960).
- [11] S. McGlynn, J. Smith, *J. Mol. Spec.* **6**, 164 (1961).
- [12] H. Bolvin, *Chem. Phys. Chem.* **7**, 1575 (2006).
- [13] B. Bleaney, P. Llewellyn, M. Pryce, G. Hall, *Phil. Mag.* **45**, 992 (1954).
- [14] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique quantique* (Hermann, 1995).
- [15] M. Pryce, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 375 (1959).
- [16] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron paramagnetic resonance of transition ions* (Dover, 1986).
- [17] L. F. Chibotaru, A. Ceulemans, H. Bolvin, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 033003 (2008).
- [18] A. Leung, E. Wong, *Phys. Rev.* **180**, 380 (1969).
- [19] O. Stafsudd, A. Leung, E. Wong, *Phys. Rev.* **180**, 339 (1969).
- [20] A. Leung, E. Wong, *Phys. Rev.* **187**, 504 (1969).
- [21] R. Denning, J. Norris, D. Brown, *Mol. Phys.* **46**, 287 (1982).
- [22] R. Denning, J. Norris, D. Brown, *Mol. Phys.* **46**, 325 (1982).
- [23] S. Matsika, R. M. Pitzer, *J. Phys. Chem. A* **104**, 4064 (2000).
- [24] I. Infante, A. S. P. Gomes, L. Visscher, *J. Chem. Phys.* **125**, 74301 (2006).



# Annexe





## A Opérateur d'inversion du temps $\hat{K}$

### Définition

Un opérateur antilinéaire  $\hat{B}$  est défini par :

$$\hat{B}(\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2) = \lambda_1^*\hat{B}\psi_1 + \lambda_2^*\hat{B}\psi_2 \quad (\text{A.1})$$

Si l'opérateur antilinéaire  $\hat{B}$  a la propriété d'être unitaire, il est dit antiunitaire :

$$\hat{B}\hat{B}^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{B} = 1 \quad (\text{A.2})$$

Une transformation antiunitaire inverse les relations de commutations entre les opérateurs :

$$[x', p'_x] = x'p'_x - p'_xx' \quad (\text{A.3})$$

$$= \hat{B}x\hat{B}^\dagger\hat{B}p_x\hat{B}^\dagger - \hat{B}p_x\hat{B}^\dagger\hat{B}x\hat{B}^\dagger \quad (\text{A.4})$$

$$= \hat{B}xp_x\hat{B}^\dagger - \hat{B}p_x\hat{B}^\dagger\hat{B}x\hat{B}^\dagger \quad (\text{A.5})$$

$$= \hat{B}[x, p_x]\hat{B}^\dagger \quad (\text{A.6})$$

$$= \hat{B}i\hbar\hat{B}^\dagger \quad (\text{A.7})$$

$$= -[x, p_x] \quad (\text{A.8})$$

Et de la même manière :

$$[s'_x, s'_y] = -[s_x, s_y] \quad (\text{A.9})$$

Dans le cas relativiste et non relativiste, la transformation d'inversion du temps laisse la position invariante mais conduit à un changement de signe de l'impulsion :

$$\hat{K}\mathbf{p}\hat{K}^\dagger = -\mathbf{p} \quad (\text{A.10})$$

L'opérateur d'inversion du temps  $\hat{K}$  doit respecter les relations de commutation précédentes, il est donc antiunitaire. Dans le cas non relativiste, l'opérateur de conjugaison complexe  $\hat{K}_0$  satisfait ces conditions.

Dans le cas relativiste à deux composantes, le spin change de signe par transformation d'inversion du temps :

$$\hat{K}\boldsymbol{\sigma}\hat{K}^\dagger = -\boldsymbol{\sigma} \quad (\text{A.11})$$

Cette relation est satisfaite en prenant  $\hat{K}$  tel que :

$$\hat{K} = -i\sigma_y\hat{K}_0 \quad (\text{A.12})$$

De la même manière pour les fonctions d'onde à quatre composantes, c'est l'opérateur de spin  $\boldsymbol{\alpha}$  qui change de signe :

$$\hat{K}\boldsymbol{\alpha}\hat{K}^\dagger = -\boldsymbol{\alpha} \quad (\text{A.13})$$

Par extension du cas à deux composantes, on obtient l'opérateur :

$$\hat{K} = -i\alpha_y\hat{K}_0 = -i(I_2 \otimes \sigma_y)\hat{K}_0 \quad (\text{A.14})$$

### Base de Kramers

Dans le cas d'une fonction d'onde de symétrie fermionique, l'opérateur peut être défini par rapport à son action sur  $|\psi\rangle$  :

$$\hat{K}|\psi\rangle = |\bar{\psi}\rangle \quad (\text{A.15})$$

$$\hat{K}|\bar{\psi}\rangle = -|\psi\rangle \quad (\text{A.16})$$

où  $|\psi\rangle$  et  $|\bar{\psi}\rangle$  sont des doublets de Kramers.

Dans la base des doublets de Kramers, les éléments de matrice d'un opérateur  $\hat{\Omega}_{kl}$  suivent des relations selon la symétrie de  $\hat{\Omega}$  par rapport à  $\hat{K}$ . Ainsi, si  $\hat{\Omega}$  est symétrique ( $t = 1$ ) ou antisymétrique ( $t = -1$ ) par rapport à  $\hat{K}$  on a :

$$\hat{K}\hat{\Omega}\hat{K}^{-1} = t\hat{\Omega} \quad (\text{A.17})$$

et on obtient les relations suivantes :

$$\langle\psi|\hat{\Omega}|\psi\rangle = t\langle\bar{\psi}|\hat{\Omega}|\bar{\psi}\rangle^* \quad (\text{A.18})$$

et,

$$\langle\bar{\psi}|\hat{\Omega}|\psi\rangle = -t\langle\psi|\hat{\Omega}|\bar{\psi}\rangle^* \quad (\text{A.19})$$

Dans le cas d'un opérateur  $\hat{\Omega}$  hermitique, les éléments diagonaux sont réels ; l'équation A.18 s'écrit :

$$\langle\psi|\hat{\Omega}|\psi\rangle = t\langle\bar{\psi}|\hat{\Omega}|\bar{\psi}\rangle \quad (\text{A.20})$$

## B Symétrie par $\hat{K}$ des équations de Schrödinger et de Dirac

### Équation de Schrödinger

On considère l'effet de la symétrie d'inversion du temps sur l'équation de Schrödinger dépendante du temps, définie à l'équation (2.1), en absence de champ magnétique extérieur :

$$\hat{K}_0 \left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) \right] = \hat{K}_0 \left[ \hat{H} \Psi(t) \right] \quad (\text{B.1})$$

L'impulsion  $\mathbf{p}$  subit un changement de signe mais l'énergie cinétique  $\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}$  reste invariante à l'inversion du temps. En d'autres termes  $\hat{H}$  et  $\hat{K}_0$  commutent  $[\hat{H}, \hat{K}_0] = 0$ , ainsi :

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{K}_0 \Psi(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial -t} \hat{K}_0 \Psi(t) = \hat{H} \hat{K}_0 \Psi(t) \quad (\text{B.2})$$

Ce qui conduit, après un changement de variable  $t \rightarrow -t$  à :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{K}_0 \Psi(-t) = \hat{H} \hat{K}_0 \Psi(-t) \quad (\text{B.3})$$

où  $\hat{K}_0 \Psi(-t)$  est la fonction d'onde  $\Psi(t)$  par symétrie d'inversion du temps, notée  $\bar{\Psi}(t)$ . Elle satisfait l'équation :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \bar{\Psi}(t) = \hat{H} \bar{\Psi}(t) \quad (\text{B.4})$$

En utilisant le principe de superposition, on s'affranchit de la dépendance temporelle et on aboutit à l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Ainsi,  $\Psi(t)$  et  $\bar{\Psi}(t)$  ont la même valeur propre :

$$\hat{H} \Psi(t) = E \Psi(t) \quad \text{et} \quad \hat{H} \bar{\Psi}(t) = E \bar{\Psi}(t) \quad (\text{B.5})$$

### Équation de Dirac

Dans le cas relativiste, on considère l'action de l'opérateur d'inversion du temps sur l'hamiltonien de Dirac (3.8) :

$$\hat{K} \hat{h}^D \hat{K}^\dagger = c \cdot \hat{K} \boldsymbol{\alpha} \hat{K}^\dagger \cdot \hat{K} \mathbf{p} \hat{K}^\dagger + \hat{K} \boldsymbol{\beta} \hat{K}^\dagger \cdot mc^2 + \hat{K} V \hat{K}^\dagger \quad (\text{B.6})$$

$\beta$  étant invariant et le potentiel  $V$  étant indépendant du temps, on obtient :

$$\hat{K} \hat{h}^D \hat{K}^\dagger = \hat{h}^D \quad (\text{B.7})$$

Ainsi, l'équation de Dirac indépendante du temps (3.7) est symétrique par inversion du temps :

$$\hat{K} \left[ \hat{h}^D \Psi(t) \right] = \hat{K} [E\Psi(t)] \quad (\text{B.8})$$

$$\hat{h}^D \hat{K} \Psi(t) = E \hat{K} \Psi(t) \quad (\text{B.9})$$

$$\hat{h}^D \bar{\Psi}(t) = E \bar{\Psi}(t) \quad (\text{B.10})$$

L'équation de Dirac dans un champ moléculaire est, elle aussi, symétrique par inversion du temps. En effet, l'interaction électron-électron de Coulomb-Breit, définie à l'équation (3.11), contient le terme d'interaction de Breit, défini à l'équation (3.12), invariant par symétrie d'inversion du temps.

## C Formule de Gerloch et McMeeking

Les opérateurs du moments angulaires orbitalaire et de spin sont antisymétriques par rapport à l'opérateur d'inversion du temps. Ainsi, la matrice  $H_{ZE}$  définie comme l'expression de  $\hat{H}_{ZE}$  dans la base des doublets de Kramers, peut se mettre sous la forme d'une combinaison linéaire des trois matrices de Pauli :

$$H_{ZE} = \sum_{k=x,y,z} h_k^{ZE} \sigma_k \quad (C.1)$$

où  $h_x^{ZE}$ ,  $h_y^{ZE}$  et  $h_z^{ZE}$  sont des coefficients réels tels que :

$$h_x^{ZE} = \mu_B \cdot Re \left[ -\langle \bar{\psi} | \hat{\mathbf{L}} + g_e \hat{\mathbf{S}} | \psi \rangle \cdot \mathbf{B} \right] \quad (C.2)$$

$$h_y^{ZE} = \mu_B \cdot Im \left[ -\langle \bar{\psi} | \hat{\mathbf{L}} + g_e \hat{\mathbf{S}} | \psi \rangle \cdot \mathbf{B} \right] \quad (C.3)$$

$$h_z^{ZE} = -\mu_B \cdot \langle \psi | \hat{\mathbf{L}} + g_e \hat{\mathbf{S}} | \psi \rangle \cdot \mathbf{B} \quad (C.4)$$

La différence d'énergie entre les deux valeurs propres de  $\mathbf{H}_{ZE}$  est :

$$\Delta E = 2 \left[ \sum_{k=x,y,z} (h_k^{ZE})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (C.5)$$

où la sommation  $\sum_{k=x,y,z} (h_k^{ZE})^2$  se simplifie :

$$\begin{aligned} & \sum_{k=x,y,z} (h_k^{ZE})^2 \\ &= \mu_B^2 \sum_{k,l=x,y,z} Re \left[ -\langle \bar{\psi} | \hat{\mathbf{L}}_k + g_e \hat{\mathbf{S}}_k | \psi \rangle \cdot B_k \right] \cdot Re \left[ -\langle \bar{\psi} | \hat{\mathbf{L}}_l + g_e \hat{\mathbf{S}}_l | \psi \rangle \cdot B_l \right] \\ & \quad + Im \left[ -\langle \bar{\psi} | \hat{\mathbf{L}}_k + g_e \hat{\mathbf{S}}_k | \psi \rangle \cdot B_k \right] \cdot Im \left[ -\langle \bar{\psi} | \hat{\mathbf{L}}_l + g_e \hat{\mathbf{S}}_l | \psi \rangle \cdot B_l \right] \\ & \quad + \langle \psi | \hat{\mathbf{L}}_k + g_e \hat{\mathbf{S}}_k | \psi \rangle \cdot B_k \cdot \langle \psi | \hat{\mathbf{L}}_l + g_e \hat{\mathbf{S}}_l | \psi \rangle \cdot B_l \\ &= \mu_B^2 \sum_{k,l=x,y,z} \left[ -\langle \bar{\psi} | \hat{\mathbf{L}}_k + g_e \hat{\mathbf{S}}_k | \psi \rangle \cdot B_k \right] \cdot \left[ -\langle \bar{\psi} | \hat{\mathbf{L}}_l + g_e \hat{\mathbf{S}}_l | \psi \rangle \cdot B_l \right]^* \\ & \quad + \langle \psi | \hat{\mathbf{L}}_k + g_e \hat{\mathbf{S}}_k | \psi \rangle \cdot B_k \cdot \langle \psi | \hat{\mathbf{L}}_l + g_e \hat{\mathbf{S}}_l | \psi \rangle \cdot B_l \\ &= \mu_B^2 \sum_{k,l=x,y,z} B_k B_l \langle \bar{\psi} | \hat{\mathbf{L}}_k + g_e \hat{\mathbf{S}}_k | \psi \rangle \langle \psi | \hat{\mathbf{L}}_l + g_e \hat{\mathbf{S}}_l | \bar{\psi} \rangle \\ & \quad + B_k B_l \langle \psi | \hat{\mathbf{L}}_k + g_e \hat{\mathbf{S}}_k | \psi \rangle \langle \psi | \hat{\mathbf{L}}_l + g_e \hat{\mathbf{S}}_l | \psi \rangle \\ &= \frac{\mu_B^2}{2} \sum_{k,l=x,y,z} B_k B_l \sum_{u,v=\psi,\bar{\psi}} \langle u | \hat{\mathbf{L}}_k + g_e \hat{\mathbf{S}}_k | v \rangle \langle v | \hat{\mathbf{L}}_l + g_e \hat{\mathbf{S}}_l | u \rangle \end{aligned}$$

On aboutit à une formulation simplifiée pour  $\Delta E$  :

$$\Delta E = \mu_B \left[ \sum_{k,l=x,y,z} 2B_k B_l \sum_{u,v=\psi,\bar{\psi}} \langle u | \hat{L}_k + g_e \hat{S}_k | v \rangle \langle v | \hat{L}_l + g_e \hat{S}_l | u \rangle \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{C.6})$$

De la même manière, la matrice  $H_S$ , l'expression de l'opérateur  $\hat{H}_S$  dans la base des pseudo-spins  $|\tilde{\alpha}\rangle$  et  $|\tilde{\beta}\rangle$ , s'écrit sous la forme d'une combinaison linéaire des matrices de Pauli :

$$H_S = \sum_{k=x,y,z} h_k^S \sigma_k \quad (\text{C.7})$$

où

$$h_k^S = \frac{1}{2} \mu_B \sum_{l=x,y,z} g_{lk} B_l \quad (\text{C.8})$$

La différence d'énergie entre les deux valeurs propres de  $H_S$  est :

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2 \left[ \sum_{k=x,y,z} (h_k^S)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= \mu_B \left[ \sum_{k,l=x,y,z} B_k B_l \sum_{m=x,y,z} g_{km} g_{lm} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= \mu_B \left[ \sum_{k,l=x,y,z} B_k B_l G_{kl} \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

En égalisant les  $\Delta E$  obtenus C.6 et C.9 on obtient la formule de Gerloch et McMeeking :

$$G_{kl} = 2 \sum_{u,v=\psi,\bar{\psi}} \langle u | \hat{L}_k + g_e \hat{S}_k | v \rangle \langle v | \hat{L}_l + g_e \hat{S}_l | u \rangle \quad (\text{C.10})$$

## D Spineurs $f$ et $p$ à deux composantes

### Spineurs $p$

Spineurs à deux composantes  $p$  noté  $|j, m_j\rangle$  combinaisons linéaires de  $|m_l, m_s\rangle$ . La notation  $|m_l, m_s\rangle$  correspond au produit de l'harmonique sphérique  $Y_1^{m_l}$  et de la fonction de spin  $|1/2, m_s\rangle$

$ 1/2, +1/2\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} 0, +1/2\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} +1, -1/2\rangle$	$ 3/2, +3/2\rangle =  +1, +1/2\rangle$
$ 1/2, -1/2\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} -1, +1/2\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}} 0, -1/2\rangle$	$ 3/2, +1/2\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} 0, +1/2\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} +1, -1/2\rangle$
	$ 3/2, -1/2\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} -1, +1/2\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} 0, -1/2\rangle$
	$ 3/2, -3/2\rangle =  -1, -1/2\rangle$

### Spineurs $f$

Spineurs à deux composantes  $f$  noté  $|j, m_j\rangle$  combinaisons linéaires de  $|m_l, m_s\rangle$ . La notation  $|m_l, m_s\rangle$  correspond au produit de l'harmonique sphérique  $Y_3^{m_l}$  et de la fonction de spin  $|1/2, m_s\rangle$

$ 5/2, +5/2\rangle = \sqrt{\frac{1}{7}} +2, +1/2\rangle - \sqrt{\frac{6}{7}} +3, -1/2\rangle$	$ 7/2, +7/2\rangle =  +3, +1/2\rangle$
$ 5/2, +3/2\rangle = \sqrt{\frac{2}{7}} +1, +1/2\rangle - \sqrt{\frac{5}{7}} +2, -1/2\rangle$	$ 7/2, +5/2\rangle = \sqrt{\frac{6}{7}} +2, +1/2\rangle + \sqrt{\frac{1}{7}} +3, -1/2\rangle$
$ 5/2, +1/2\rangle = \sqrt{\frac{3}{7}} 0, +1/2\rangle - \sqrt{\frac{4}{7}} +1, -1/2\rangle$	$ 7/2, +3/2\rangle = \sqrt{\frac{5}{7}} +1, +1/2\rangle + \sqrt{\frac{2}{7}} +2, -1/2\rangle$
$ 5/2, -1/2\rangle = \sqrt{\frac{4}{7}} -1, +1/2\rangle - \sqrt{\frac{3}{7}} 0, -1/2\rangle$	$ 7/2, +1/2\rangle = \sqrt{\frac{4}{7}} 0, +1/2\rangle + \sqrt{\frac{3}{7}} +1, -1/2\rangle$
$ 5/2, -3/2\rangle = \sqrt{\frac{5}{7}} -2, +1/2\rangle - \sqrt{\frac{2}{7}} -1, -1/2\rangle$	$ 7/2, -1/2\rangle = \sqrt{\frac{3}{7}} -1, +1/2\rangle + \sqrt{\frac{4}{7}} 0, -1/2\rangle$
$ 5/2, -5/2\rangle = \sqrt{\frac{6}{7}} -3, +1/2\rangle - \sqrt{\frac{1}{7}} -2, -1/2\rangle$	$ 7/2, -3/2\rangle = \sqrt{\frac{2}{7}} -2, +1/2\rangle + \sqrt{\frac{5}{7}} -1, -1/2\rangle$
	$ 7/2, -5/2\rangle = \sqrt{\frac{1}{7}} -3, +1/2\rangle + \sqrt{\frac{6}{7}} -2, -1/2\rangle$
	$ 7/2, -7/2\rangle =  -3, -1/2\rangle$



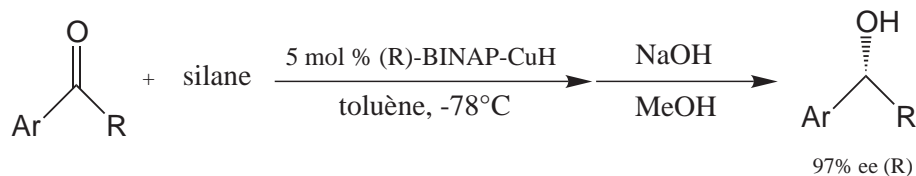


# Chapitre 5

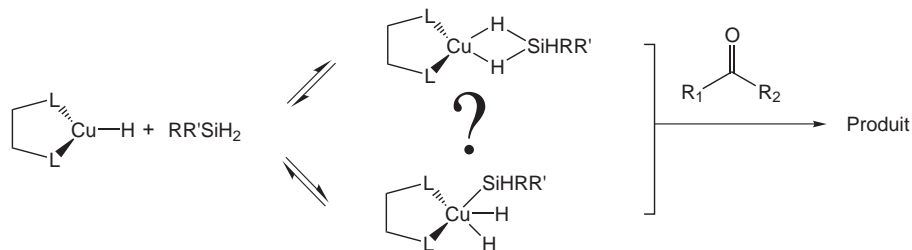
## Hydrosilylation énantiosélective de cétones catalysée par des complexes chiraux du cuivre

### 5.1 Avant-propos

La réduction asymétrique de cétones catalysée par des complexes de métaux de transition apparaît comme une méthode efficace pour produire des alcools secondaires optiquement actifs [1]. Des travaux expérimentaux récents [2] montrent que l'hydruire de cuivre complexé par un ligand diphosphine chiral (BINAP) est un catalyseur permettant une hydrosilylation hautement énantiosélective.



Le choix du silane est crucial dans l'énantiosélectivité de l'hydrosilylation, celle-ci peut atteindre 97% d'excès énantiomérique. Un mécanisme a été proposé par les expérimentateurs pour prendre en compte l'effet du silane sur l'énantiosélectivité de la réaction; ce mécanisme hypothétique suggère la création d'un complexe catalyseur-silane.



Dans ce chapitre, nous proposons une étude théorique de cette réaction.

## 5.2 Compléments théoriques : propriétés moléculaires utiles en réactivité

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, le mouvement des électrons et des atomes est découplé. L'énergie potentielle du système se réduit à l'énergie totale électronique à laquelle on ajoute l'énergie de répulsion nucléaire, définie à l'équation (2.8). Cette énergie potentielle dépend des coordonnées des  $N$  atomes du système ou plus précisément des  $3N$  degrés de liberté du système. Toutefois, en réactivité il n'est pas nécessaire de connaître l'ensemble de la surface de potentiel ; seul les géométries des réactifs, des états de transition, et des produits sont importantes. Une fois ces différentes géométries connues, il est indispensable d'inclure les effets thermiques et entropiques.

### 5.2.1 Géométries des minima et des états de transition

#### Les points stationnaires

L'expression de l'énergie potentielle en fonction des  $N$  atomes du système est :

$$V = f(x_1, x_2, \dots, x_{3N}) = f(\mathbf{x}) \quad (5.1)$$

Une perturbation géométrique du système  $\Delta\mathbf{x} = \mathbf{x} - \mathbf{x}_0$  autour d'un point  $\mathbf{x}_0$  de la surface de potentiel conduit, en développant en série de Taylor l'énergie, à :

$$V(\mathbf{x}) = V(\mathbf{x}_0) + \Delta\mathbf{x}^T \mathbf{F} + \frac{1}{2} \Delta\mathbf{x}^T \mathbf{H} \Delta\mathbf{x} + O(\Delta\mathbf{x}^3) \quad (5.2)$$

où  $\mathbf{F}$  est le gradient moléculaire et  $\mathbf{H}$  le Hessien :

$$\mathbf{F} = \left. \frac{dV}{d\mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}_0} ; \quad \mathbf{H} = \left. \frac{d^2V}{d\mathbf{x}^2} \right|_{\mathbf{x}_0} \quad (5.3)$$

Les dérivées premières  $\mathbf{F}$  correspondent aux forces agissant sur les atomes et les dérivées secondes  $\mathbf{H}$  correspondent aux constantes de force dans l'approximation de l'oscillateur harmonique. Dans cette approximation, l'expression 5.2 est tronquée à l'ordre 2.

On distingue différents points critiques sur la surface d'énergie potentielle : le minimum global, les minima locaux, les maxima et les points selle ; un état de transition est un point selle d'ordre 1 (FIG. 5.1).

Tous ces points sont dit stationnaires et possèdent un gradient moléculaire  $\mathbf{F}$  nul. Si  $\mathbf{x}_0$  est un point stationnaire, en posant  $V(\mathbf{x}_0) = 0$ , on a pour l'énergie du point perturbé  $\Delta\mathbf{x}$  :

$$V(\Delta\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \Delta\mathbf{x}^T \mathbf{H} \Delta\mathbf{x} \quad (5.4)$$

Ainsi, pour distinguer les différents points stationnaires de la surface d'énergie potentielle, il est nécessaire de calculer les valeurs propres de la matrice hessienne

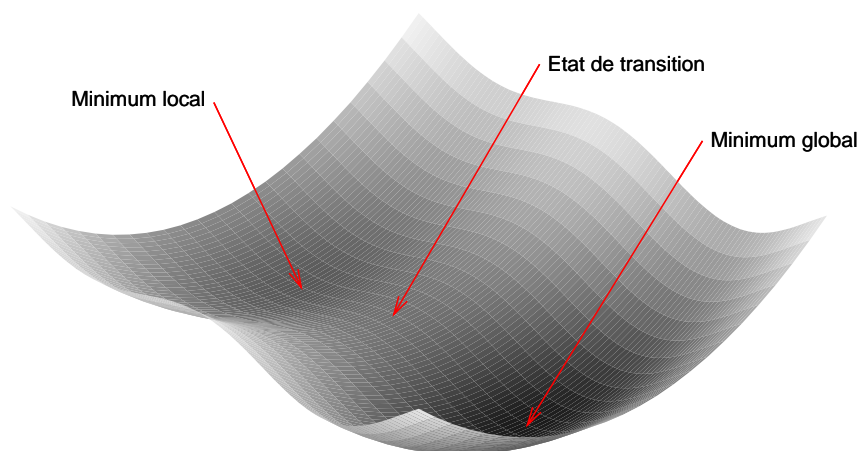


FIG. 5.1 – Représentation schématique d'une surface d'énergie potentielle et de ses points particuliers.

**H.** Un minimum global ou local est caractérisé par une matrice hessienne définie positive (on a alors  $V(\Delta\mathbf{x}) > 0$ ), un maximum par une matrice hessienne définie négative (on a alors  $V(\Delta\mathbf{x}) < 0$ ) et un point selle par une matrice hessienne ayant des valeurs propres positives et négatives. Le nombre de valeurs propres négatives donne l'ordre du point de selle; un état de transition possède une valeur propre négative.

La procédure d'optimisation utilisée pour l'obtention de nos géométries est fondée sur l'algorithme de Berny [3]. Pour la recherche des minima, le gradient est calculé de manière analytique et le hessien, pour des raisons de coût de calcul, est approximé à partir d'un simple champ de force basé sur la connectivité entre les atomes. La minimisation des états de transition nécessite le calcul du gradient et, pour le premier point, le calcul approximatif ou de préférence explicite du hessien. Celui-ci peut être recalculé à chaque étape ou mis à jour.

### Les fréquences de vibration

L'équation de Schrödinger nucléaire dans l'approximation harmonique pour un système possédant  $N$  atomes s'écrit :

$$\left[ -\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{1}{2} \Delta\mathbf{x}^T \mathbf{H} \Delta\mathbf{x} \right] \Psi = E\Psi \quad (5.5)$$

Par changement de variable on introduit  $y_i = \sqrt{m_i}\Delta x_i$ , les coordonnées pondérées par la masse. Ainsi, l'équation devient :

$$\left[ -\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{y}^T \mathbf{H} \mathbf{G} \Delta \mathbf{y} \right] \Psi = E \Psi \quad (5.6)$$

où,

$$\frac{\partial^2}{\partial y_i^2} = \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}, \quad G_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \quad (5.7)$$

On introduit ensuite la transformation unitaire  $\mathbf{U}$  diagonalisant la matrice  $\mathbf{H} \mathbf{G}$  conduisant aux valeurs propres  $\epsilon_i$  et dont les vecteurs propres associés définissent les coordonnées normales de vibration  $q_i$  tel que  $\mathbf{q} = \mathbf{U} \mathbf{y}$ ; l'opérateur d'énergie cinétique est toujours diagonal dans ce système de coordonnées.

$$\left[ -\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{q}^T (\mathbf{U} (\mathbf{H} \mathbf{G}) \mathbf{U}^T) \Delta \mathbf{q} \right] \Psi = E \Psi \quad (5.8)$$

$$-\sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \epsilon_i q_i^2 \right] \Psi = E \Psi \quad (5.9)$$

$$\sum_{i=1}^{3N} [\mathbf{h}_i] \Psi = E \Psi \quad (5.10)$$

L'équation de Schrödinger nucléaire à  $3N$  dimensions peut ainsi être séparée en  $3N$  équations de Schrödinger mono-dimensionnelles. Les fréquences de vibration sont déduites des valeurs propres :

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\epsilon_i} \quad (5.11)$$

Un état de transition possède une valeur propre négative, elle correspond à une fréquence de vibration imaginaire. Le vecteur propre  $\mathbf{q}$  associé à cette fréquence imaginaire décrit la coordonnée de réaction au voisinage immédiat du point stationnaire.

## 5.2.2 Grandeurs thermodynamiques

### La fonction de partition

En mécanique statistique la fonction de partition joue le même rôle clé que la fonction d'onde en mécanique quantique. Une fois connue, elle permet de calculer les grandeurs thermodynamiques. Pour une molécule seule, la fonction de partition  $z$  s'écrit :

$$z = \sum_i^{\text{États}} e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}} \quad (5.12)$$

La fonction de partition peut être décomposée en un produit de fonctions de partition spécifiques :

$$z = z_{\text{trans}} \cdot z_{\text{rot}} \cdot z_{\text{vib}} \cdot z_{\text{elec}} \quad (5.13)$$

$z_{\text{trans}}$  est la fonction de partition translationnelle. Les différents niveaux d'énergie liés à la translation sont obtenus en résolvant l'équation de Schrödinger d'une "particule" dans une boîte. La différence entre les niveaux d'énergie étant négligeable comparé à  $k_B T$ , la fonction de partition peut s'écrire :

$$z_{\text{trans}} = \left( \frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (5.14)$$

où  $M$  et  $V$  sont respectivement la masse et le volume moléculaire.

$z_{\text{rot}}$  est la fonction de partition rotationnelle. Comme pour les translations, les niveaux d'énergie rotationnels sont négligeables devant  $k_B T$ .  $z_{\text{rot}}$  peut s'écrire :

$$z_{\text{rot}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{I_1 I_2 I_3} \quad (5.15)$$

où  $I_i$  sont les moment d'inertie et  $\sigma$  le nombre d'opération de symétrie de la molécule.

$z_{\text{vib}}$  est la fonction de partition vibrationnelle. Pour une molécule diatomique, l'énergie de vibration s'écrit :

$$\epsilon_{\text{vib}} = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (5.16)$$

La différence d'énergie entre les vibrations n'étant plus négligeable devant  $k_B T$ , il faut tenir compte explicitement de la sommation dans la fonction de partition :

$$z_{\text{vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2})\frac{h\nu}{k_B T}} \quad (5.17)$$

$$= e^{-\frac{h\nu}{2k_B T}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n h\nu}{k_B T}} \quad (5.18)$$

$$= \frac{e^{-\frac{h\nu}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \quad (5.19)$$

Pour une molécule polyatomique, l'énergie vibrationnelle totale est la somme des énergies de chacun des  $N_{\text{mod}}$  mode normaux de vibration. La fonction de partition est le produit des fonctions de partition des  $N_{\text{mod}}$  tel que :

$$z_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{N_{\text{mod}}} \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}}} \quad (5.20)$$

Pour un minimum  $N_{\text{mod}} = 3N - 6$  et pour un état de transition  $N_{\text{mod}} = 3N - 7$ .

$z_{\text{elec}}$ , la fonction de partition électronique, inclut la sommation sur les états électronique. La différence d'énergie entre l'état fondamental et les premiers états excités est grande devant  $k_B T$ ; les états excités ne sont pas thermiquement peuplés. Ainsi, on ne tient compte que de la dégénérescence de l'état fondamental dans la fonction de partition :

$$z_{\text{elec}} = d \quad (5.21)$$

où  $d$  est la dégénérescence de l'état fondamental.

Finalement, les seuls paramètres nécessaires au calcul de la fonction de partition moléculaire total  $z$  sont : la masse moléculaire  $M$ , le volume moléculaire  $V$  qu'on assimile au volume molaire d'un gaz parfait, les moments d'inertie  $I$  et les fréquence de vibration  $\nu$ . Tout ces paramètres sont obtenus à partir de la géométrie moléculaire et à partir d'un calcul de fréquence.

### Les fonctions thermodynamiques

L'énergie interne  $U$  et l'énergie libre de Helmholtz  $F$  découlent de la fonction de partition tel que :

$$U = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V, \quad F = -k_B T \ln Z \quad (5.22)$$

où  $Z$ , la fonction de partition pour  $N$  molécules, est définie tel que :

$$Z = \frac{z^N}{N!} \quad (5.23)$$

À partir de ces fonctions, on obtient les fonctions thermodynamiques utiles en réactivité que sont l'enthalpie  $H$ , l'entropie  $S$  et l'enthalpie libre  $G$  appelée aussi énergie libre de Gibbs :

$$H = U + PV \quad (5.24)$$

$$S = \frac{U - F}{T} \quad (5.25)$$

$$G = H - TS \quad (5.26)$$

où  $P$ , la pression, est :

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (5.27)$$

## 5.3 Problématique

Les réactions de synthèse de composés chiraux permettant d'obtenir un seul énantiomère sont d'une importance primordiale en pharmacochimie et en agrochimie. En effet, l'activité biologique est généralement associée à un seul énantiomère. Dans bien des cas, l'autre énantiomère est inactif ce qui est sans gravité. Cependant, il arrive que l'autre énantiomère ait des effets indésirables. Dans le cas de médicaments, les conséquences peuvent être graves comme en témoigne la tragédie liée à la thalidomine où l'énantiomère R est un sédatif et l'énantiomère S est tératogène.

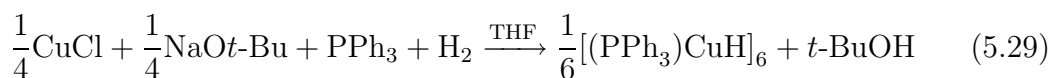
L'une des méthodes chimiques pour générer un seul énantiomère est la catalyse asymétrique. Ces réactions, *i.e.* l'hydrogénation, le transfert d'hydrogène et l'hydrosilylation, sont catalysées par des métaux de transition. L'hydrosilylation consiste en l'addition formelle d'une liaison Si-H d'un organohydrosilane sur une liaison insaturée d'un composé organique (5.28).



De nombreux métaux permettent de catalyser l'hydrosilylation, parmi eux, le rhodium [4–9], le titane [10], le zinc [11], le cuivre, l'argent et l'or [12]. Nous n'arborerons dans ce manuscrit que le cas du cuivre.

### 5.3.1 Hydrosilylation catalysée par des complexes chiraux cuivre

L'usage moderne du cuivre comme source métallique dans la catalyse asymétrique date des travaux réalisés en 1988 par Stryker *et al.* [13]. Ils utilisaient le complexe d'hydruure de cuivre hexamérique  $[(\text{PPh}_3)\text{CuH}]_6$  caractérisé par Osborn et Churchill [14, 15]. La méthode de synthèse proposée par Stryker pour générer l'hydruure de cuivre est la suivante :



Le système  $[(\text{PPh}_3)\text{CuH}]_6$ , connu sous le nom de réactif de Stryker, s'est avéré particulièrement efficace comme catalyseur pour la réduction par le dihydrogène de divers composés carbonylés ; en modifiant la nature de la phosphine dans le complexe, la chimiosélectivité change [16, 17]. Lipshutz *et al.*, en remplaçant le dihydrogène par un organosilane, montrent une réduction par hydrosilylation [18, 19]. Pour être efficace, le complexe de Stryker doit être pur ; étant extrêmement sensible à l'air, différentes méthodes ont été développées pour générer des hydruures de cuivre *in situ*.

Le silane est généralement utilisé comme source d'hydruure pour générer l'hydruure de cuivre *in situ* (FIG. 5.2) [20]. Les ligands (L) stabilisent l'hydruure de



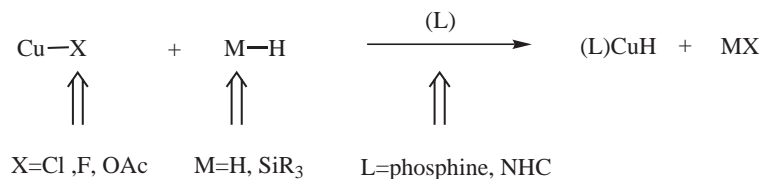


FIG. 5.2 – Préparation du complexe d'hydrure de cuivre.

cuivre ; ce sont généralement des phosphines. Toutefois, Nolan *et al.* [12, 21–23] utilisent, comme alternative prometteuse aux phosphines, les carbènes hétérocycliques. L'usage de phosphines chirales, comme ligand stabilisant l'hydrure de cuivre, permet une hydrosilylation énantiosélective.

Les premiers à utiliser l'hydrure de cuivre complexé par une phosphine chirale pour réaliser une hydrosilylation énantiosélective furent Brunner et Miehlung [24] en 1984 ; l'excès énantiomérique obtenu de 38%ee. était relativement faible. Par la suite, Buchwald [25–27] et Lipshutz [28, 29] utilisèrent le protocole de Stryker (5.29) en remplaçant la triphénylphosphine par des diphosphines chirales (*i.e.* *p-tol*-BINAP, Roche-BIPHEP et SEGPPOS) générant ainsi des complexes d'hydrure de cuivre chiraux *in situ*. Ils permettent une hydrosilylation hautement énantiosélective.

Riant *et al.* [30, 31] utilisent du fluorure de cuivre comme source de cuivre pour le système catalytique. Ces systèmes catalytiques sont compatibles avec la présence d'eau, l'oxygène semble même accélérer la réaction. Le ligand utilisé pour générer des complexes d'hydrure de cuivre chiraux est la diphosphine BINAP. Celle-ci présente l'avantage d'être peu onéreuse.

### 5.3.2 Le rôle du silane

Bellemin-Laponnaz et Issenhuth [2] ont montré que l'hydrure de cuivre complexé par un ligand diphosphine chirale (BINAP) est un catalyseur permettant une hydrosilylation hautement énantiosélective (FIG. 5.3). Ils ont remarqué que

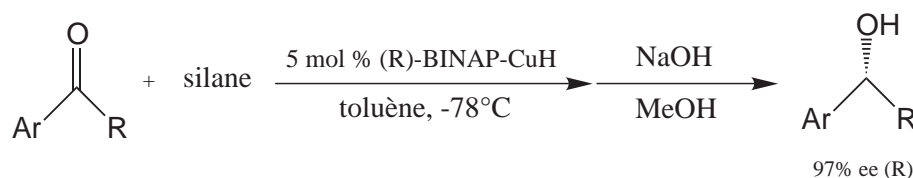


FIG. 5.3 – Hydrosilylation énantiosélective de cétones catalysée par des complexes chiraux du cuivre.

le choix du silane est crucial dans l'énantiosélectivité de l'hydrosilylation, celle-ci peut atteindre 97% d'excès énantiomérique.

Le mécanisme communément admis pour l'hydrosilylation se fait en deux étapes (FIG. 5.4). Dans une première étape, il y a formation d'alkoxyde de cuivre en insérant la cétone sur l'hydrure de cuivre généré *in situ*. Dans une seconde étape, l'éther de silyle est formé par métathèse  $\sigma$  entre l'alkoxyde de cuivre et le silane.

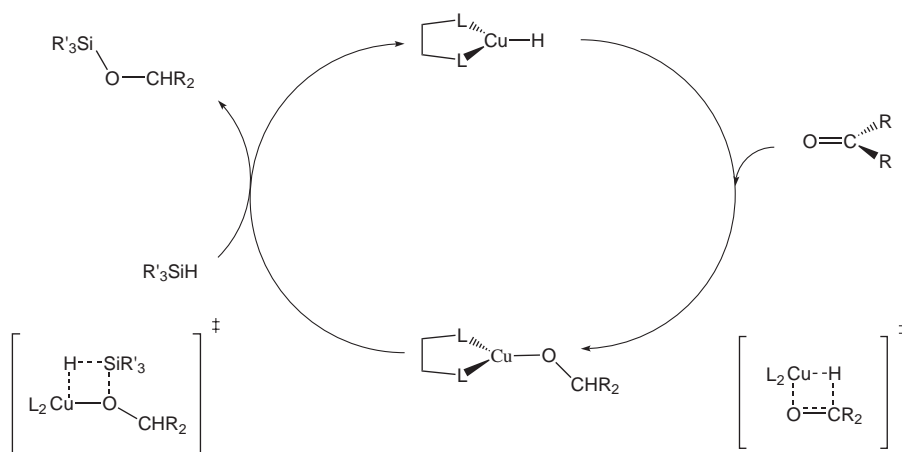


FIG. 5.4 – Mécanisme communément admis.

Ce mécanisme ne semble pas rendre compte du rôle important du silane dans l'énantiosélectivité. Par ailleurs, expérimentalement, aucune réaction ne se produit sans ajout de silane [1]. En conséquence, ils ont postulé un mécanisme permettant de rendre compte de l'effet du silane (FIG. 5.5). Dans une première étape, l'hydrure de cuivre et le silane pourraient interagir pour former un intermédiaire pentacoordonné soit de silane soit de cuivre. Dans une seconde étape, cette intermédiaire réagirait avec la cétone pour former l'éther de silyle.

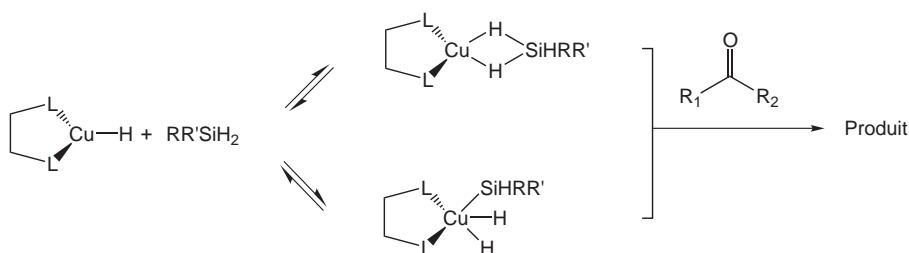


FIG. 5.5 – Mécanisme hypothétique rendant compte de l'effet du silane.

Dans une étude théorique, nous proposons d'étudier d'une part le mécanisme communément admis pour l'hydrosilylation et d'autre part le mécanisme hypothétique. Par ailleurs, nous envisageons d'étudier l'énantiosélectivité. Auparavant, il est nécessaire de définir notre approche méthodologique.

## 5.4 Approche méthodologique

La principale difficulté méthodologique réside dans la modélisation du catalyseur *i.e.* l'hydruure de cuivre complexé par la diphosphine BINAP. Dans une étude mécanistique qui prend en compte l'énantiosélectivité, il nous faut correctement décrire la chiralité de la diphosphine tout en gardant des temps de calcul abordables. Dans cette partie, nous définissons les modèles envisagés pour le BINAP et nous calibrons la méthode de calcul.

### 5.4.1 Systèmes modèles pour le catalyseur

Le catalyseur réel, représenté sur la FIG. 5.6, de formule brute  $C_{44}H_{33}P_2Cu_1$  ne peut être utilisé en vue d'une étude mécanistique ; le temps nécessaire au calcul n'est pas envisageable.

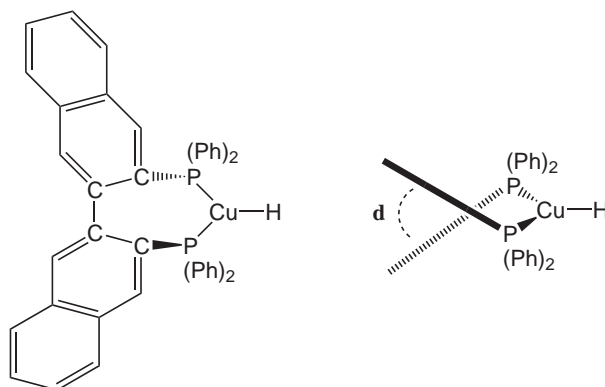


FIG. 5.6 – *Système réel composé de l'hydruure de cuivre et de la diphosphine (R)-BINAP.*

Ainsi, nous définissons pour modéliser le catalyseur quatre systèmes de complexité croissante et de chiralité R ; ils sont représentés sur la FIG. 5.7.

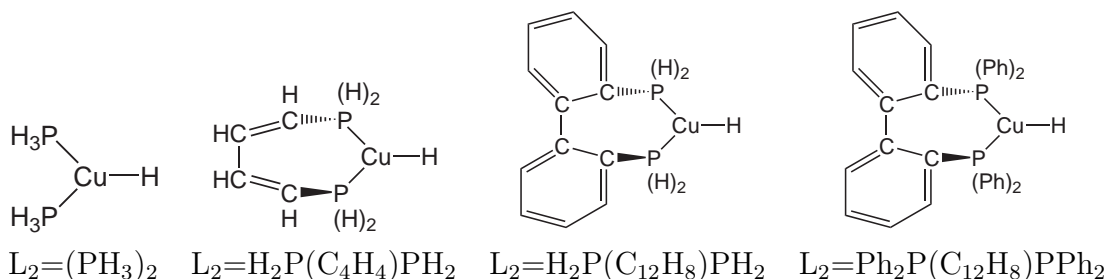


FIG. 5.7 – *Systèmes envisagés pour modéliser le catalyseur.*

Le modèle le plus simple,  $L_2=(PH_3)_2$ , n'est pas chiral mais il permet l'étude de l'hydrosilylation. Le meilleur modèle,  $L_2=Ph_2P(C_{12}H_8)PPh_2$ , est très proche

du catalyseur réel. Les structures du BINAP réel et du meilleur modèle ont été reproduites au niveau DFT avec la fonctionnelle B3LYP en utilisant les bases BS2 définies TAB. 5.1. Les angles dièdre  $\mathbf{d}$ , représentés sur la FIG. 5.6, ainsi obtenus sont  $\mathbf{d}=70.0^\circ$  pour le BINAP réel et  $\mathbf{d}=69.2^\circ$  pour notre meilleur modèle : le modèle  $L_2=\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{PPh}_2$  reproduit correctement la géométrie locale autour de la liaison Cu-H, il permet une étude fine de l'énantiosélectivité.

### 5.4.2 Calibration de la méthode

Notre méthode doit reproduire correctement les interactions du cuivre avec l'oxygène, l'hydrure et la phosphine. Qui plus est, pour modéliser le catalyseur et en particulier le modèle  $L_2=\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{PPh}_2$ , nous devons définir une méthode alliant qualité de calcul et un coût abordable. Nous calibrons notre méthode sur différentes réactions et géométries.

#### Bases envisagées

Nous avons utilisé plusieurs bases pour le cuivre : LANL2DZ, Ahlrichs et SDD. Dans les bases LANL2DZ, les électrons de cœur sont décrits par les pseudopotentiels de Los Alamos [32–34] et les électrons de valence par les bases de qualité double  $\zeta$  de Hall & Couty [35]. Nous avons testé les bases de Karlsruhe [36] def2-SVP/3d et def2-TZVP ; La notation 3d signifie que la contraction des  $d$  est modifiée de double  $\zeta$  [4,1] en triple  $\zeta$  [3,1,1] suivant les recommandations de Ahlrichs *et al.* [37]. Les bases SDD [38] sont des bases de Stuttgart à pseudopotentiels relativistes.

Bases	Cu	C,O,H,P
BS1	LANL2DZ/Hall Couty	6-31G**
BS2	Ahlrichs def2-SVP/3d	6-31G**
BS3	Ahlrichs def2-SVP/3d	6-31+G**
BS4	Ahlrichs def2-SVP/3d	6-31++G**
BS5	Ahlrichs def2-TZVP	6-311+G**
BS6	Ahlrichs def2-TZVP	6-311++G**
BS7	SDD	6-311+G**
BS8	SDD	6-311++G**

TAB. 5.1 – Définition des différentes bases utilisées pour l'étude méthodologique.

Pour les atomes non-métalliques *i.e.* l'hydrogène, le carbone, l'oxygène et le phosphore nous avons utilisé les bases 6-31G\*\*, 6-31+G\*\*, 6-31++G\*\*, 6-311+G\*\* et 6-311++G\*\* [39–41].

Les différentes combinaisons entre les bases du cuivre et les bases des atomes non-métalliques que nous avons testées sont regroupées sur le TAB. 5.1. Nous adoptons dorénavant la notation  $BS_n$ .

Nous avons effectué nos calculs avec les différentes bases au niveau DFT avec la fonctionnelle B3LYP. Les résultats pour les structures et les énergies de dissociation des systèmes modèles sont regroupés sur le TAB. 5.2.

## Structures

Notre méthode doit correctement reproduire les distances cuivre phosphine  $d_{Cu-P}$ , celles-ci sont essentielles à la bonne description du complexe de cuivre. En effet, ces distances vont avoir une importance dans l'énantiosélectivité. Nous avons aussi focalisé notre attention sur les distances cuivre carbone  $d_{Cu-C}$ . Bien qu'elles n'aient pas un rôle direct dans la description de l'hydrure de cuivre, elles sont un indicateur de la bonne reproduction des couches de valence de cet atome.

Pour le diméthyle de cuivre, la comparaison des structures obtenues avec les résultats expérimentaux [42, 43] montre une légère surestimation de la distance Cu-C, toutefois cette différence est de l'ordre de 3 à 5 centièmes d'ångström. Cet écart reste raisonnable, nos bases reproduisent correctement la liaison Cu-C.

Pour le système  $CH_3Cu(PPh_3)_3$ , nous avons modélisé la triphénylphosphine soit par une phosphine  $PH_3$ , soit par une triméthylphosphine. Comme précédemment, les distances cuivre carbone sont bien reproduites par nos différentes bases. Il en est de même pour les distances cuivre phosphore à l'exception de celles obtenues par la BS1; la BS1 surestime de près d'un dixième d'ångström cette distance. De manière générale, lorsqu'on améliore la description de la triphénylphosphine en utilisant la triméthylphosphine, les distances sont très proches du système expérimental [44].

## Énergies de dissociation

Plusieurs critères énergétiques sont à prendre en compte pour décrire le catalyseur et l'hydrosilylation. Pour le catalyseur, l'interaction entre le ligand  $L_2$  et l'hydrure de cuivre doit être bien reproduite. Par ailleurs, afin de convenablement modéliser la réaction d'hydrosilylation, les énergies de dissociation du cuivre avec l'hydrure et l'oxygène nécessitent d'être bien décrites.

Les énergies pour dissocier la phosphine du cuivre, obtenues avec les différentes bases, sont cohérentes entre elles. En comparant les bases d'Ahlrichs BS2 et BS6 respectivement de qualité double et triple  $\zeta$ , on remarque une faible différence d'énergie; l'importance de la contraction ne change pas la description.

Par contre, les premières, secondes et troisièmes énergies de dissociation d'une molécule d'eau du cuivre  $Cu^+$  diffèrent selon la base utilisée. La valeur expérimentale [45] donnée ne peut être utilisée comme référence, car elle ne semble pas correspondre à la première dissociation. En effet une étude théorique [46] montre

Bases		Exp.	BS1	BS2	BS3	BS4	BS5	BS6	BS7	BS8
$r_e$										
[CH <sub>3</sub> CuCH <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	d <sub>Cu-C</sub>	1.94	1.98	1.97	1.98	1.98	1.99	1.99	1.97	1.97
CH <sub>3</sub> Cu(PH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d <sub>Cu-C</sub>		2.00	2.01	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03	2.01
	d <sub>Cu-P</sub>		2.42	2.35	2.35	2.35	2.38	2.38	2.38	2.37
CH <sub>3</sub> Cu(P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d <sub>Cu-C</sub>		2.04	2.05	2.06	2.07	2.07	2.07	2.05	2.05
	d <sub>Cu-P</sub>		2.39	2.33	2.35	2.34	2.36	2.36	2.34	2.34
CH <sub>3</sub> Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d <sub>Cu-C</sub>	2.04								
	d <sub>Cu-P</sub>	2.31								
$D_e$										
CH <sub>3</sub> CuPH <sub>3</sub>	→ CH <sub>3</sub> Cu + PH <sub>3</sub>		20.5	23.7	23.9	24.1	22.1	22.1	21.2	21.2
[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	→ [Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O	17±2	21.1	19.1	17.3	17.4	15.7	15.7	14.7	14.6
[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	→ [CuH <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O		48.1	49.2	43.7	43.7	41.9	41.9	44.0	44.0
[CuH <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>	→ Cu <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O		48.2	48.1	42.7	42.9	41.7	41.7	43.8	43.4
CuH	→ Cu + H	65.7	63.6	66.1	66.1	65.7	61.5	61.7	63.4	63.4
	CCSD(T)			55.6				58.8		
-E <sub>Cu-H</sub> + E <sub>Cu-O</sub>			42.5	47.0	48.8	48.3	45.9	46.0	47.7	48.8

TAB. 5.2 – Distances à l'équilibre en Å et énergies de dissociation en kcal mol<sup>-1</sup> pour différents systèmes modèles avec différentes bases.

que cette valeur correspond à la dissociation d'une molécule d'eau interagissant par liaison hydrogène au complexe  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ . Pour un système où les trois molécules d'eau sont liées au cuivre, cette même étude théorique rapporte une énergie de dissociation de  $14,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$  obtenue au niveau MP2 avec des bases aug-cc-pVDZ; cette valeur est comparable aux valeurs obtenues avec les bases BS5, BS6, BS7 et BS8. Les autres bases surestiment l'énergie de dissociation de 3 à  $5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .

Une attention particulière est portée sur la dissociation de Cu-H, essentielle pour décrire le transfert d'hydrure. Les bases BS2, BS3 et BS4 reproduisent correctement l'énergie de dissociation. Par contre les résultats obtenus avec les bases tous électrons les plus étendues sont moins en accord avec la valeur expérimentale [47]. Pour tester si cet écart est dû à la méthode DFT, nous avons effectué des calculs au niveau CCSD(T) avec les bases BS2 et BS6; les résultats obtenus divergent davantage de la valeur expérimentale. Cependant, dans un formalisme monodéterminantal nous ne rendons pas compte de la multidéterminantalité nécessaire pour décrire correctement l'atome de cuivre. En favorisant un déterminant, nous brisons la symétrie atomique. En conséquence l'énergie de Cu est stabilisée ce qui diminue de manière artefactuelle l'énergie de dissociation. Le bon accord obtenu avec les bases BS2, BS3 et BS4 au niveau DFT est probablement dû à un effet de compensation d'erreur.

De manière générale, le passage d'une valence double  $\zeta$  à une valence triple  $\zeta$  pour le cuivre, conduit à une diminution des énergies de dissociation, plus importante dans le cas des ruptures de liaisons homolytiques. Par ailleurs, il s'avère que l'ajout d'une diffuse sur l'hydrogène a peu d'effet sur les énergies de dissociation comme le montre la comparaison des colonnes BS3/BS4, BS5/BS6 ou BS7/BS8.

Nous sommes devant un dilemme méthodologique : les bases les plus étendues décrivent correctement la dissociation de l'oxygène mais moins bien celle de l'hydrure, et *vice versa* pour les bases les moins étendues. Par conséquent, nous avons testé la différence d'énergie entre un adduit catalyseur-acétone et l'alcoxyde de cuivre *i.e* la première étape du cycle traditionnel (FIG. 5.4); les ligands sont modélisés par  $\text{L}_2=(\text{PH}_3)_2$ . Le système est représenté FIG. 5.8. Les énergies ob-

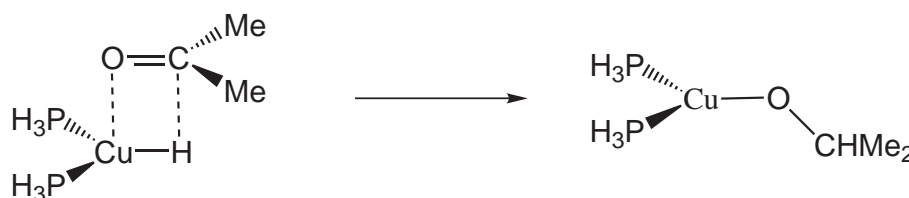


FIG. 5.8 – Première étape du cycle traditionnel.

tenues pour cette première étapes sont très proches avec les bases BS2 et BS6; elle sont respectivement de  $-17,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$  et  $-15,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Ce faible écart

énergétique peut être rationalisé en décrivant l'énergie totale de la réaction par un modèle simple basé sur les énergies de liaison :

$$E_{\text{réac.}} = -E_{\text{Cu-H}} + E_{\text{Cu-O}} + (E_{\text{C-H}} - E_{\text{C=O}}) \quad (5.30)$$

En utilisant comme approximation pour  $-E_{\text{Cu-O}}$  l'énergie de dissociation d'une molécule d'eau du complexe  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  et pour  $-E_{\text{Cu-H}}$  l'énergie de dissociation de l'hydrure dans Cu-H, et en admettant que  $E_{\text{C-H}}$  et  $E_{\text{C=O}}$  sont moins dépendants de la qualité de la base que les liaisons impliquant le métal, on remarque que, quelle que soit la base exceptée BS1,  $E_{\text{réac.}}$  est similaire. Il y a apparemment une compensation d'erreur entre les différentes bases (TAB. 5.2).

### 5.4.3 Conclusion

Pour modéliser le catalyseur nous avons défini plusieurs modèles dont certains avec un nombre d'atomes conséquent. Afin de modéliser l'hydrosilylation il faudra également prendre en compte les atomes de la cétone et du silane. Notre système est d'une taille importante.

Par conséquent, nous utiliserons la base BS2 qui semble être un bon compromis qualité/coût de calcul. Nous comparerons néanmoins certains résultats avec des bases plus étendues.



## 5.5 Étude mécanistique

### 5.5.1 Mécanismes hypothétiques

Les mécanismes postulés à la FIG. 5.5 pour prendre en compte l'effet prédominant du silane dans l'énantiosélectivité de l'hydrosilylation font intervenir un cuivre ou un silane pentacoordonné.

Cependant, toutes les tentatives d'optimisation de structures de cuivre ou de silane pentacoordonné, en utilisant le modèle simple de catalyseur, ont constamment abouti à des structures stables d'adduit catalyseur-silane. Les résultats des optimisations sont représentés sur la FIG. 5.9. L'énergie de stabilisation de ces structures par rapport à  $\text{Cu}(\text{PH}_3)_2$  et  $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$  séparés varie de 2.2 à 3.5  $\text{kcal.mol}^{-1}$  suivant les structures.

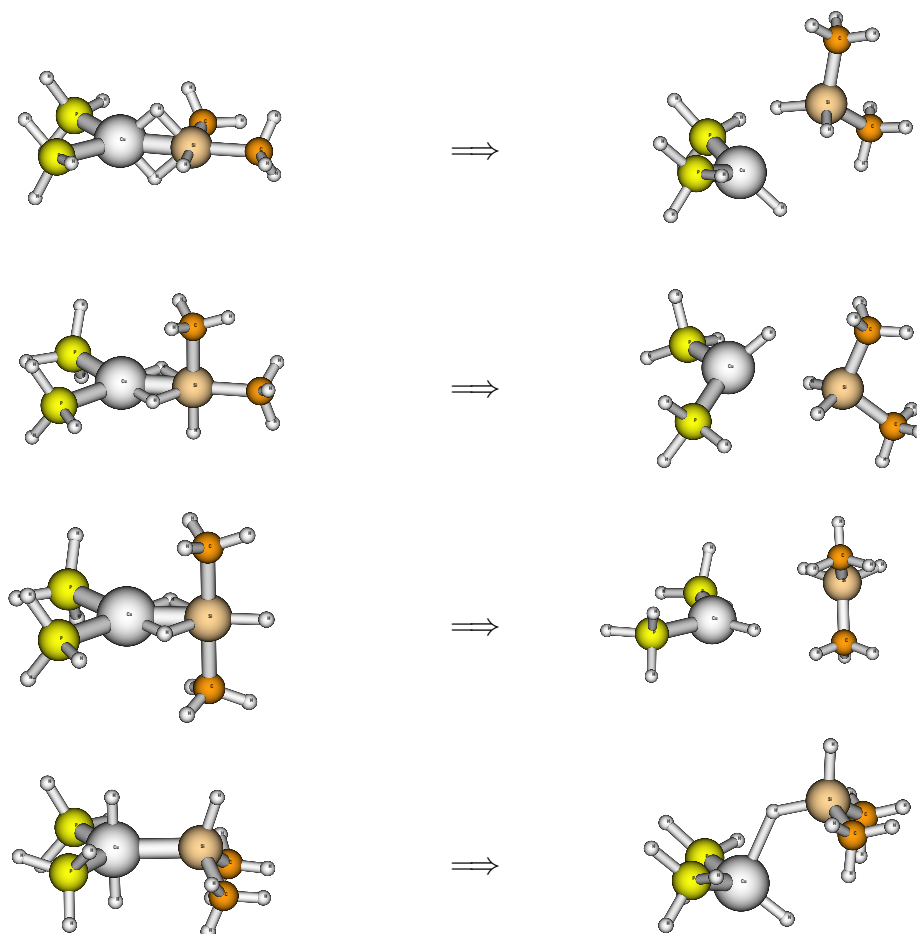


FIG. 5.9 – Résultats des optimisations des systèmes hypothétiques. Les images sont obtenues via le logiciel MOLDEN [48].

### 5.5.2 Mécanisme classique : première étape

Dans le cycle communément admis, la première étape est l'insertion d'une cétone dans la liaison Cu-H du catalyseur. Nous débutons par l'étude de l'insertion de l'acétone sur la liaison Cu-H du modèle simple de catalyseur. Par la suite, nous examinons l'influence du modèle de catalyseur sur la description énergétique de cette première étape et en remplaçant l'acétone par l'acétophénone nous analysons l'énantiosélectivité.

#### Profil énergétique pour l'acétone et la catalyseur simple $L_2=(PH_3)_2$

En utilisant le modèle simple de catalyseur, où la diphosphine BINAP est remplacée par deux phosphines  $PH_3$ , nous obtenons un adduit catalyseur-acétone avec une énergie de stabilisation  $\Delta E$  de  $6.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Cette valeur est à comparer avec celle obtenue pour la stabilisation de l'adduit catalyseur-silane de l'ordre de  $3.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ; le précurseur catalyseur-acétone étant plus stable, cela conforte l'idée du mécanisme traditionnel pour l'hydrosilylation. La prise en compte des effets entropiques déstabilise, comme attendu, l'adduit catalyseur-silane par rapport au réactifs séparés, la déstabilisation  $\Delta G$  est de  $3.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . L'adduit, représenté FIG. 5.10, laisse apparaître un alignement parfait de la cétone et de la liaison Cu-H nécessaire au processus d'insertion.

L'état de transition, représenté FIG. 5.10, est séparé des réactifs par une barrière d'énergie libre de  $14.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Le vecteur de déplacement associé à la fréquence imaginaire  $\nu = 565 \text{ icm}^{-1}$  montre, d'une part, le transfert de l'hydrure du cuivre du catalyseur au carbone de la cétone et, d'autre part, le rapprochement de l'oxygène vers le cuivre. Si en première approximation on identifie, au niveau de l'état de transition, ce vecteur de déplacement à la coordonnée de réaction, cela montre bien la création des liaisons C-H et Cu-O conduisant à l'alkoxyde de cuivre.

La première étape est exothermique de  $7.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$  et conduit à l'alkoxyde de cuivre. Le profil énergétique, représenté sur la FIG. 5.11, montre une barrière énergétique relativement faible. La géométrie de l'état de transition est très proche de celle de l'adduit catalyseur-cétone, le postulat de Hammond est vérifié.

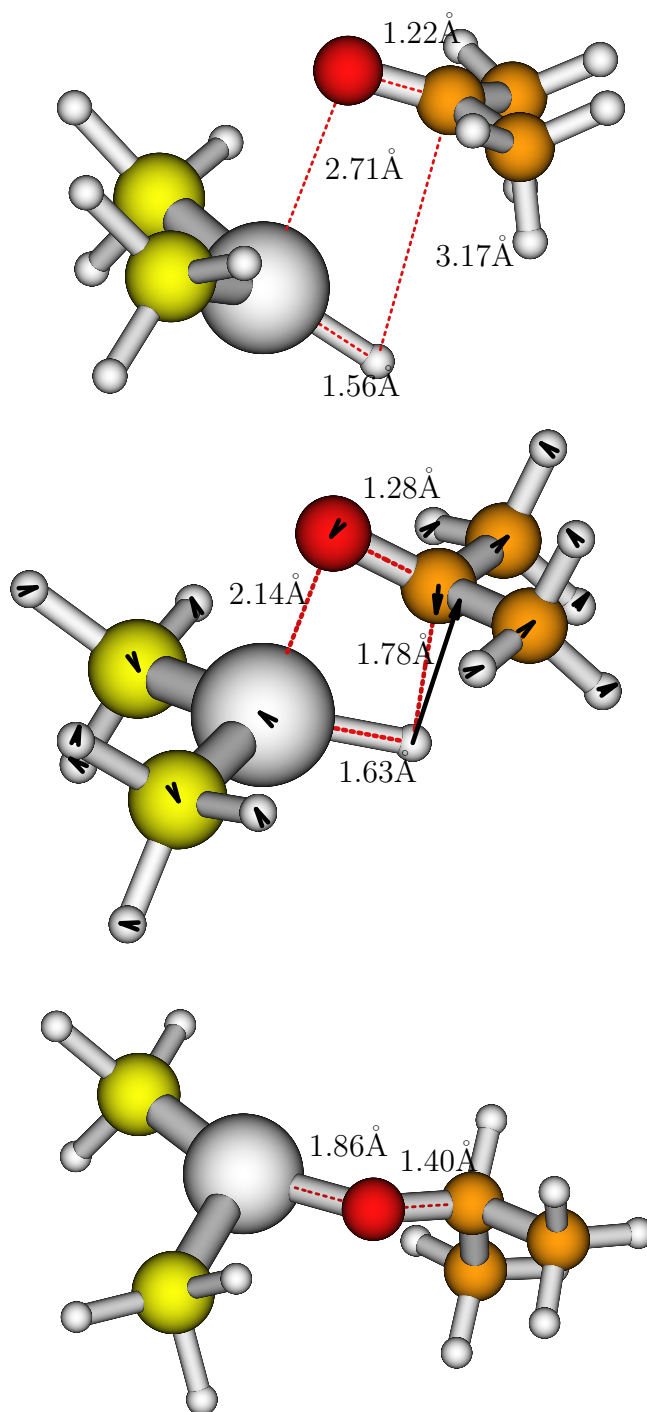


FIG. 5.10 – Structures de l'adduit catalyseur-acétone, de l'état de transition et de l'alcoxyde de cuivre. Pour l'état de transition, le vecteur de déplacement est associé à la fréquence imaginaire  $\nu = 565i\text{cm}^{-1}$ .

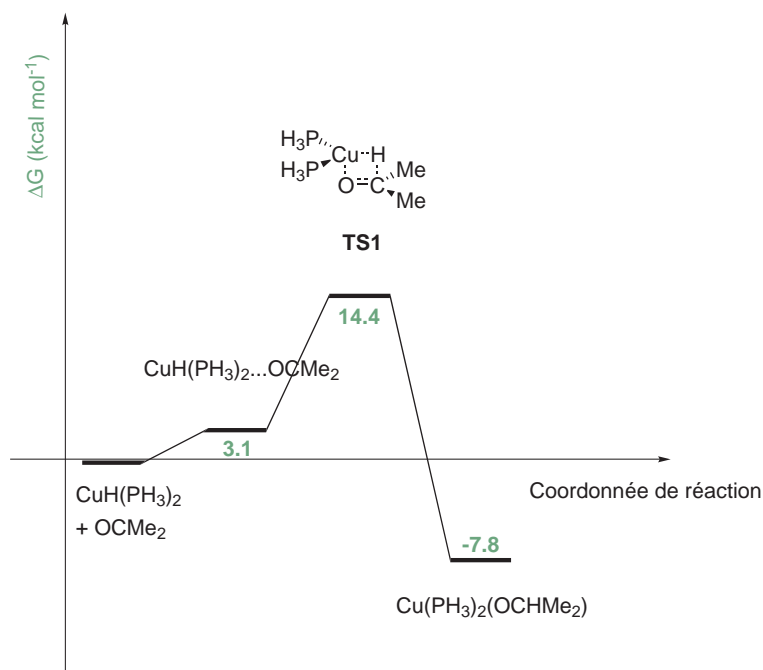


FIG. 5.11 – Profil énergétique de l'insertion de cétone.

### Influences liées au modèle de catalyseur

Les différences d'énergie entre les réactifs et les intermédiaires et l'état de transition ont été calculées pour la première étape d'hydrosilylation de l'acétone et de l'acétophénone; nous avons utilisé les quatre modèles de catalyseur. Les résultats sont regroupés TAB. 5.3. Les différences d'enthalpie et d'énergie libre ont été calculées pour les modèles  $L_2=(PH_3)_2$  et  $L_2=Ph_2P(C_{12}H_8)PPh_2$ , elles sont regroupées sur le TAB. 5.4.

Pour l'acétone, en augmentant la complexité du modèle on observe une variation d'énergie de  $1.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour l'adduit catalyseur-acétone, de  $3.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour l'état de transition et de  $3 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour l'alcoxyde de cuivre (TAB. 5.3). On remarque une plus faible barrière et une plus grande exothermicité pour le modèle le plus élaboré. Toutefois l'écart entre les deux modèles reste relativement faible.

La prise en compte des effets entropiques réduit cet écart entre ces deux modèles (TAB. 5.4). En effet les cycles et les phényles rendent les effets entropiques plus importants pour le modèle  $L_2=Ph_2P(C_{12}H_8)PPh_2$ . La barrière est respectivement de  $14.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$  et  $13.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour le petit et le grand modèle de catalyseur; l'exothermicité passe de  $7.8$  à  $8.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Ainsi, le modèle simple rend correctement compte des énergies libres des différents intermédiaires et de l'état de transition.

Modèle	$L_2=(PH_3)_2$	$L_2=H_2P(C_4H_4)PH_2$	$L_2=H_2P(C_{12}H_8)PH_2$	$L_2=Ph_2P(C_{12}H_8)PPh_2$
Cat+Acétone	0	0	0	0
Cat...Acétone	-6.5	-6.3	-7.9	-7.8
TS1	0.4	1.4	0.7	-3.1
Alcoxyde de cuivre	-23.8	-	-	-26.9
Cat+Acétophénone	0	0(R),0(S)	0(R),0(S)	0(R),0(S)
Cat...Acétophénone	-5.5	-6.0(R),-4.8(S)	-6.0(R),-6.0(S)	-5.9(R),-4.6(S)
TS1	2.0	3.4(R),3.4(S)	2.7(R),2.9(S)	-0.3(R),1.1(S)
Alcoxyde de cuivre	-21.7	-	-	-27.7(R),-24.50(S)

TAB. 5.3 – Différence d'énergies en  $kcal.mol^{-1}$  entre les réactifs et les intermédiaires et l'état de transition selon différents modèles de catalyseur.

Modèle	L <sub>2</sub> =(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		L <sub>2</sub> =H <sub>2</sub> P(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> )PH <sub>2</sub>	L <sub>2</sub> =H <sub>2</sub> P(C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> )PH <sub>2</sub>	L <sub>2</sub> =Ph <sub>2</sub> P(C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> )PPh <sub>2</sub>	
	ΔH	ΔG			ΔH	ΔG
Cat+Acétone	0	0	-	-	0	0
Cat...Acétone	-4.7	3.1	-	-	-6.3	5.3
TS1	2.0	14.4	-	-	-2.1	13.8
Alcoxyde de cuivre	-18.5	-7.8	-	-	-22.3	-8.7
Cat+Acétophénone	0	0	-	-	0(R),0(S)	0(R),0(S)
Cat...Acétophénone	-3.6	4.1	-	-	-4.5(R),-4.4(S)	6.7(R),6.1(S)
TS1	3.3	14.9	-	-	0.3(R),1.6(S)	15.3(R),16.0(S)
Alcoxyde de cuivre	-17.4	-5.6	-	-	-23.4(R), -	-9.5(R), -

TAB. 5.4 – Différence d'enthalpie et d'énergie libre en kcal.mol<sup>-1</sup> entre les réactifs et les intermédiaires et l'état de transition selon différents modèles de catalyseur.

Pour l'acétophénone, hormis pour le modèle  $L_2=(\text{PH}_3)_2$  de catalyseur non chiral, les autres modèle de catalyseur sont de chiralité R comme dans les expériences de Bellemin et Issenhuth. Ainsi, nous avons deux diastéréoisomères RR et RS pour les intermédiaires et l'état de transition, pour simplifier nous les notons R et S selon la chiralité du carbone de la cétone. Seul le modèle  $L_2=\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{PPh}_2$  montre un effet énantiosélectif net (TAB. 5.3). Par conséquent, les modèles  $L_2=\text{H}_2\text{P}(\text{C}_4\text{H}_4)\text{PH}_2$  et  $L_2=\text{H}_2\text{P}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{PH}_2$  sont abandonnés dans la suite de l'étude.

Les énergies des intermédiaires et de l'état de transition sont, comme pour l'acétone, légèrement plus stables avec le grand modèle de catalyseur (TAB. 5.3); toutefois, par rapport à l'acétone, les interactions stériques entre les phényles du catalyseur et de l'acétophénone amoindrissent cette stabilisation. Pour la barrière de transition, les énergies libres sont sensiblement les mêmes respectivement 14.9 kcal.mol<sup>-1</sup> et 15.3(R),16.0(S) kcal.mol<sup>-1</sup> pour les deux modèles de catalyseur.

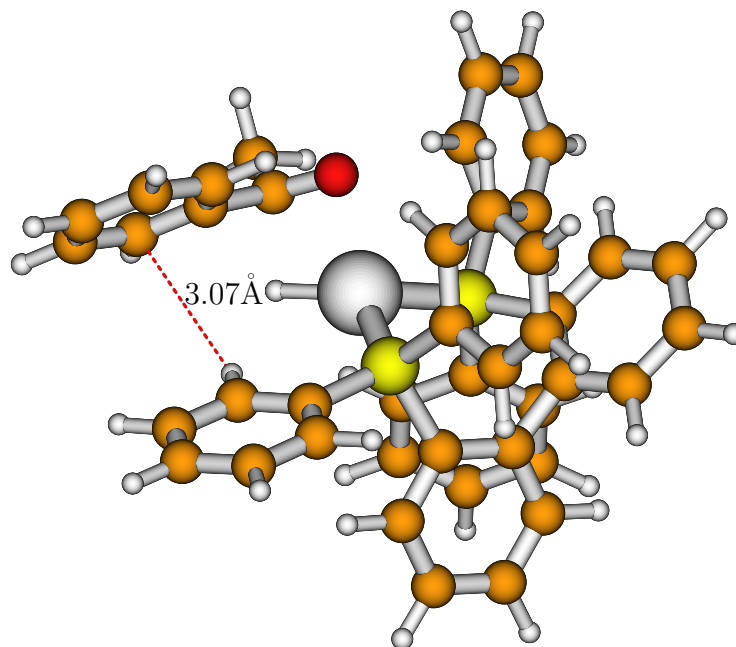
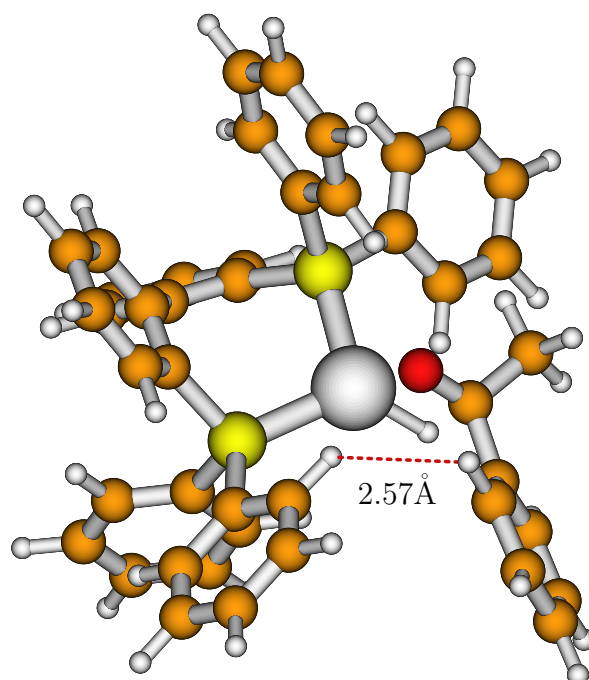
Les états de transition des formes R et S sont représentés sur la FIG. 5.12. Le phényle de l'acétophénone de la forme R est à une distance de 3.07Å d'un phényle du catalyseur; pour la forme S cette distance est de 2.57Å. Les cycles ne sont pas parallèles pour permettre le positionnement de C=O au dessus de Cu-H, par ailleurs l'hybridation du carbone relève le cycle de l'acétophénone. L'énantiosélectivité semble être la conséquence d'une interaction stérique entre les phényles de la cétone et du catalyseur.

### Influence liée aux bases

La différence d'énergie entre l'adduit catalyseur-acétone et l'état de transition a été calculée avec différentes bases, les résultats sont regroupés sur le TAB. 5.5. Les résultats obtenus montrent une légère variation en augmentant la taille de la base sans toutefois altérer nos conclusions.

Bases	$L_2=(\text{PH}_3)_2$		$L_2=\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{PPh}_2$		
	BS2	BS6	BS2	BS6	BS8
B3LYP	6.9	9.7	4.7	7.4	8.3
CCSD(T)	4.2	4.4			

TAB. 5.5 – Différence d'énergie en kcal.mol<sup>-1</sup> entre l'adduit catalyseur-acétone et l'état de transition selon la base et le modèle de ligand  $L_2$

Forme R;  $\nu = 478 \text{ cm}^{-1}$ Forme S;  $\nu = 474 \text{ cm}^{-1}$ FIG. 5.12 – Structures des états de transition R et S obtenus avec le modèle de catalyseur  $\text{L}_2=\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{PPh}_2$



### Analyse orbitalaire

Le diagramme d'interaction orbitalaire entre les fragments cétone et catalyseur, basé sur l'analyse de la fonction d'onde de l'état de transition et présenté sur la FIG. 5.13, rationalise la faible barrière énergétique. L'interaction répulsive à quatre électrons entre l'orbitale doublement occupée  $\sigma^*$  de la liaison Cu-H et l'orbitale doublement occupée  $\pi$  de la cétone est contrebalancée par l'interaction stabilisante à deux électrons entre l'orbitale doublement occupée  $\sigma$  de la liaison Cu-H et l'orbitale inoccupée  $\pi^*$  de la cétone.

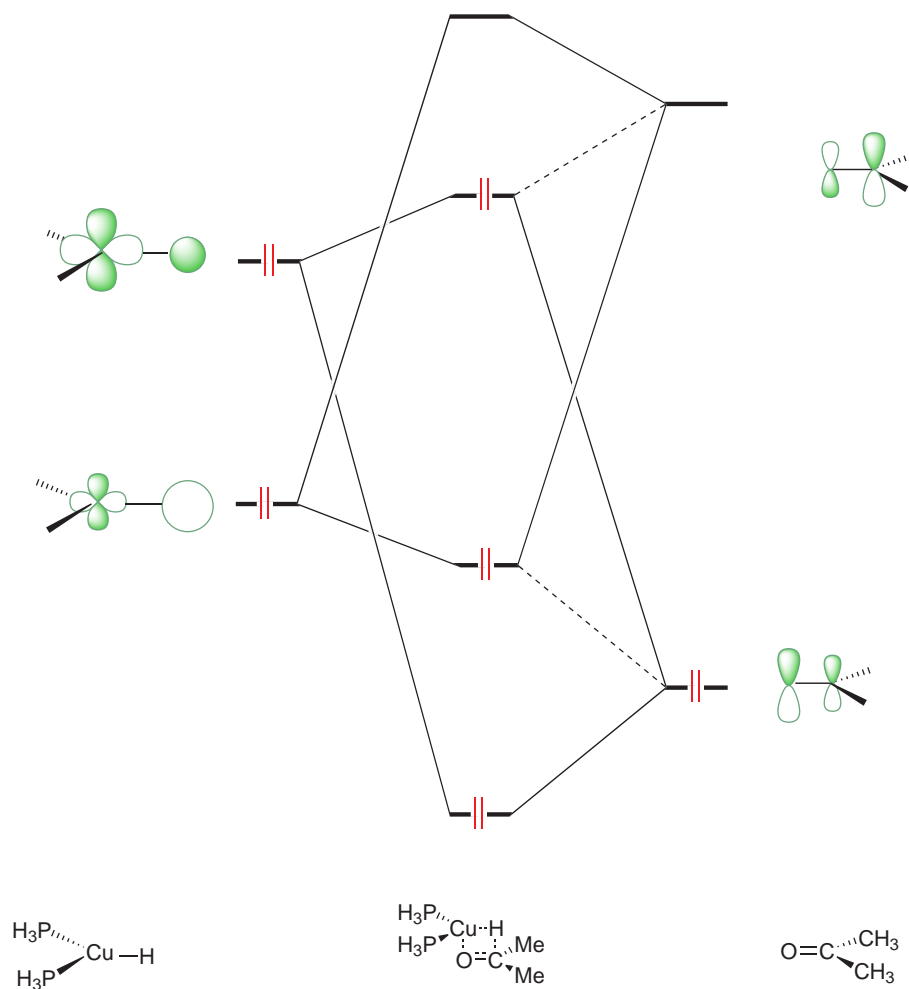


FIG. 5.13 – Analyse orbitalaire de la première étape d'hydrosilylation.

### 5.5.3 Mécanisme classique : seconde étape

La seconde étape de l'hydrosilylation conduit à l'éther de silyle, formé par métathèse  $\sigma$  entre l'alcoxyde de cuivre et le silane. Expérimentalement, les silanes utilisés sont des organodihydrosilanes  $RR'SiH_2$ ; le silane le plus "simple" utilisé est  $PhMeSiH_2$ . Pour des raisons de faisabilité, nous le modélisons par le diméthyl-dihydrosilane  $Me_2SiH_2$ . Comme pour la première étape, nous débutons par l'étude de la métathèse  $\sigma$  entre le silane  $Me_2SiH_2$  et le modèle simple d'alcoxyde de cuivre, obtenu par l'insertion de l'acétone dans la liaison Cu-H du catalyseur  $(PH_3)_2CuH$ . Par la suite, nous examinons l'influence liée au modèle de catalyseur.

#### Profil énergétique pour les modèles de silane et d'alcoxyde de cuivre simple

Nous avons vu que la première étape, l'insertion de l'acétone dans le liaison Cu-H du modèle simple de catalyseur, est exothermique : l'alcoxyde de cuivre est stabilisé de  $7.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$  par rapport aux réactifs séparés. Par la suite, l'alcoxyde de cuivre interagit avec le silane conduisant à un adduit, celui-ci est représenté FIG. 5.14. La distance entre l'alcoxyde de cuivre et le silane est relativement importante, en accord avec une faible stabilisation  $\Delta H$  de  $3.3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . La prise en compte des effets entropiques déstabilise cet adduit de  $5.9 \text{ kcal.mol}^{-1}$  par rapport à l'alcoxyde de cuivre et le silane séparés.

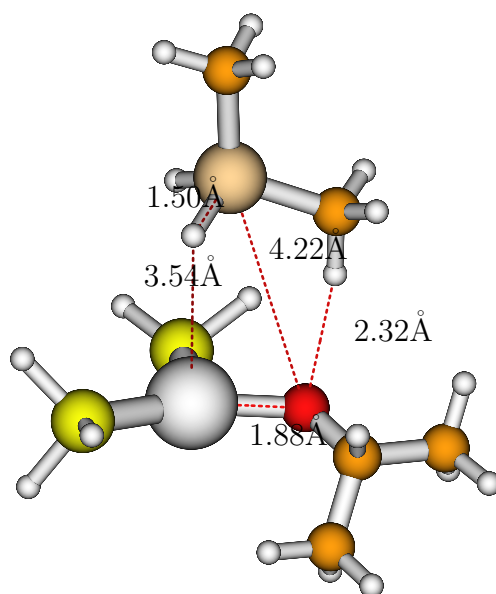
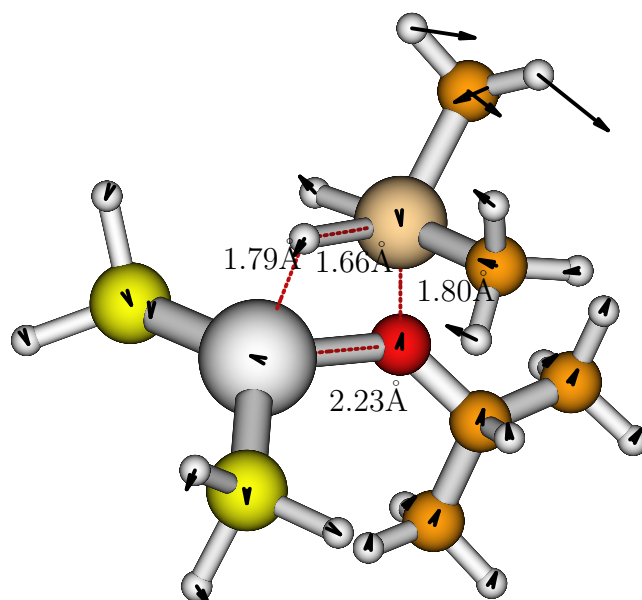


FIG. 5.14 – Adduit silane-alcoxyde de cuivre.

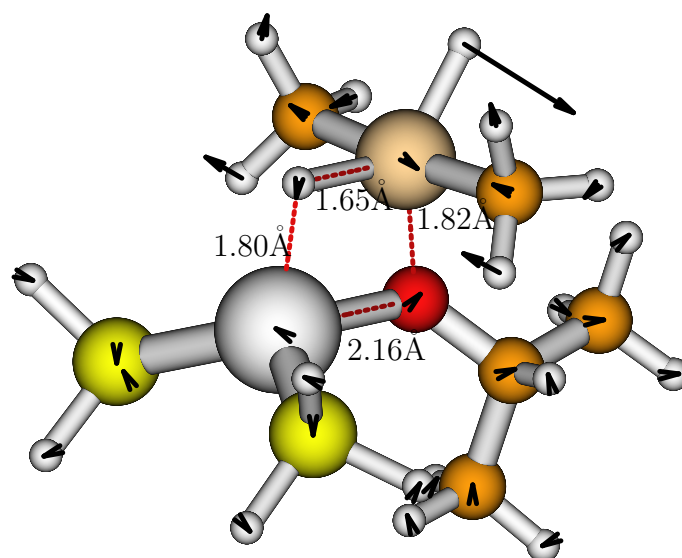
Pour former l'état de transition, le silane se déforme laissant accessible, pour la métathèse  $\sigma$ , sa liaison Si-H à la liaison Cu-O de l'alkoxyde de cuivre. La géométrie adoptée est alors une géométrie de bipyramide trigonale, laquelle est connue pour être une forme stable des composés hypervalent pentacoordonnés de silicium [49]. Selon la déformation du silane, un ou deux méthyles peuvent être en position axiale de la bipyramide trigonale ; deux états de transition sont possibles, ils sont représentés FIG. 5.15. La barrière énergétique par rapport à l'alkoxyde de cuivre et au silane séparés est relativement élevée ; elle est respectivement de  $30.9 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour l'état de transition avec un seul méthyle axial et de  $33.0 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour l'état de transition avec les deux méthyles axiaux. Le surcoût énergétique nécessaire à la déformation du silane pour placer les groupements méthyles en position axiale semble expliquer cette différence énergétique.

Une représentation schématique du vecteur de déplacement caractéristique des états de transition est présenté sur la FIG. 5.16. Si en première approximation on associe ce vecteur à la coordonnée de déplacement, on observe, par basculement du groupement en position équatoriale, la création des liaisons Cu-H et Si-O conduisant à l'éther de silyle.

La réaction a une exothermicité de  $16.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$  et conduit à l'éther de silyle, représenté FIG. 5.17. Le profil énergétique, représenté FIG. 5.18, montre une barrière globale pour la réaction d'hydrosilylation de  $23.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . L'étape limitante de la réaction est la métathèse  $\sigma$ . Ainsi, l'énantiosélectivité est dirigée par la deuxième étape du cycle catalytique, étape qui fait intervenir le silane et sa déformation. De ce fait, la considération du cycle traditionnel ne s'oppose pas à ce que le silane joue un rôle crucial dans l'énantiosélectivité.



Un méthyle en position axiale ;  $\nu = 58 \text{icm}^{-1}$ .



Deux méthyles en position axiale ;  $\nu = 236 \text{icm}^{-1}$

FIG. 5.15 – Structures des états de transition obtenus pour la métathèse  $\sigma$ .

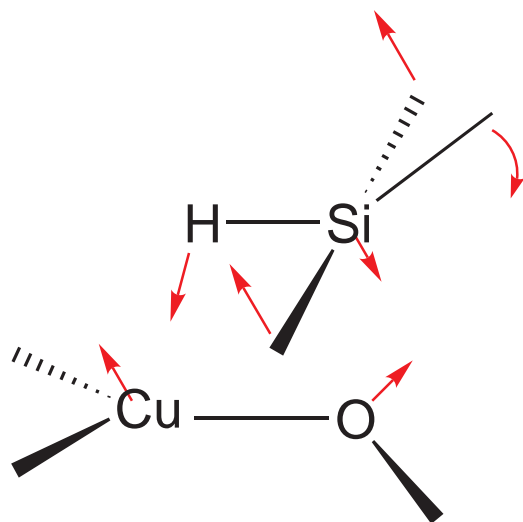


FIG. 5.16 – Vecteur de déplacement associé aux états de transition de la métathèse  $\sigma$ .

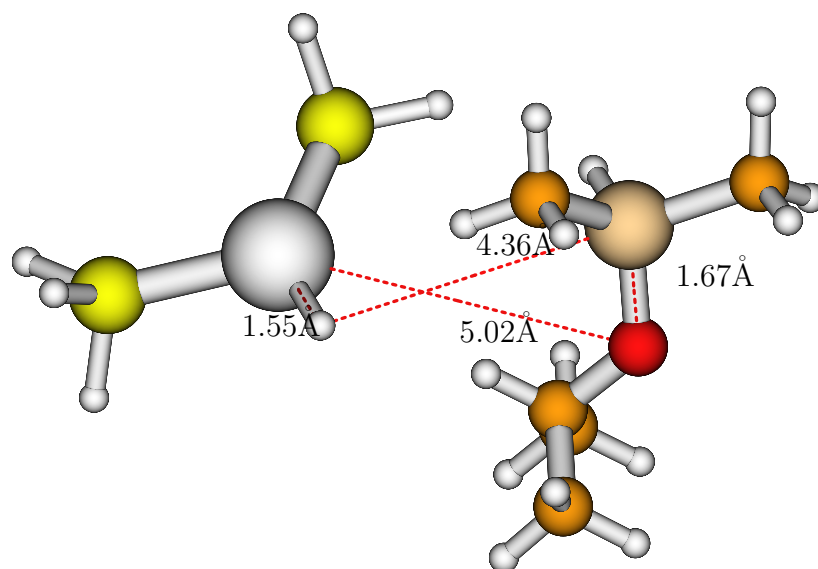


FIG. 5.17 – Éther de silyl obtenu par métathèse  $\sigma$ .

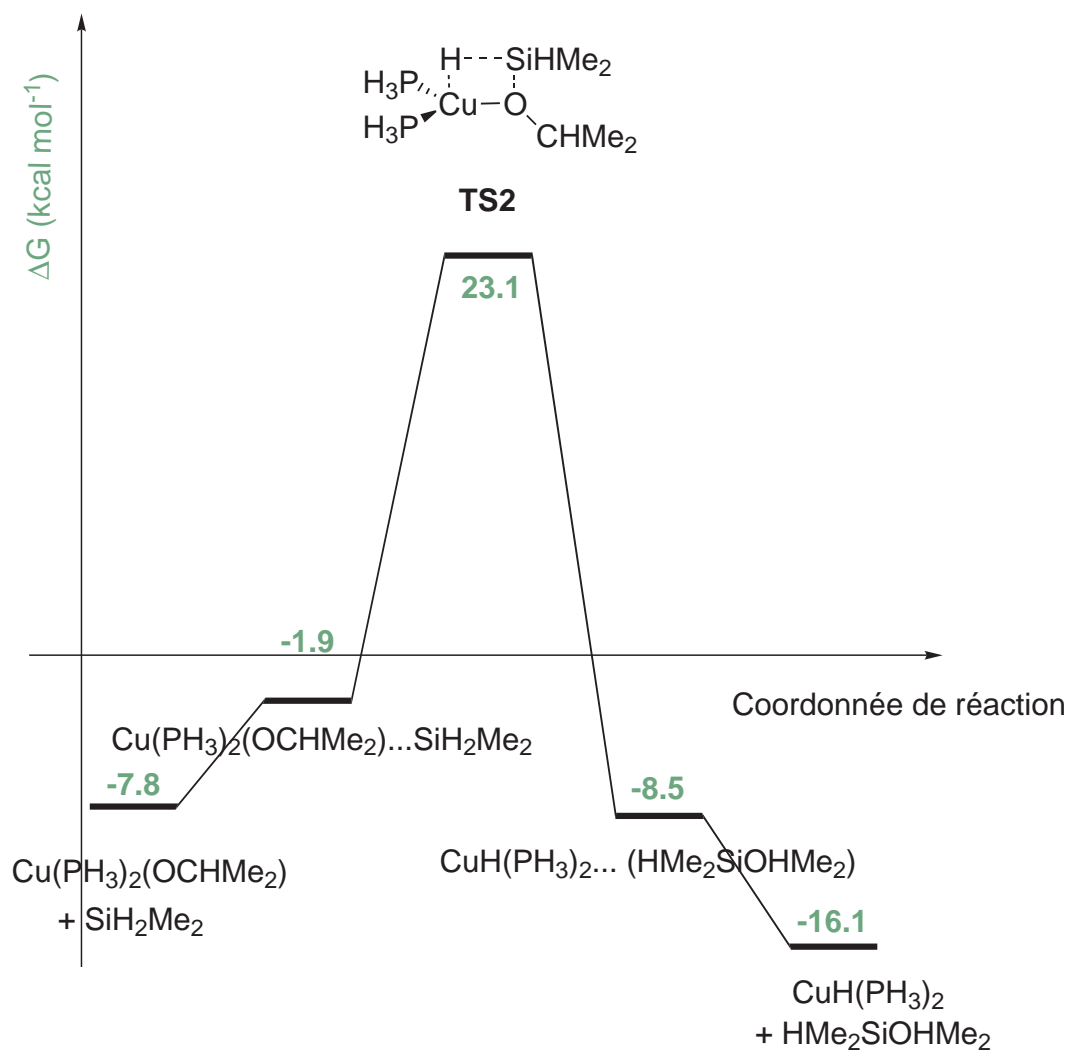


FIG. 5.18 – Profil énergétique de la métathèse  $\sigma$ .

### Influences liées au modèle de catalyseur

Les différences d'enthalpie et d'énergie libre par rapport aux réactifs séparés ont été calculées pour la seconde étape de l'hydrosilylation de l'acétone et de l'acétophénone ; nous avons utilisé les modèles de catalyseur  $L_2=(PH_3)_2$  et  $L_2=Ph_2P(C_{12}H_8)PPh_2$ . Les résultats sont regroupés dans le TAB. 5.6.

Pour l'alcoxyde de cuivre issu de l'acétone, le modèle élaboré de catalyseur, augmente la barrière énergétique de la deuxième étape d'hydrosilylation. Les états de transition sont déstabilisés par interaction stérique des groupements méthyles du silane et de l'alcoxyde avec les phényles du catalyseur ; la distance la plus courte méthyle/phényle est de 2.78Å. La déstabilisation  $\Delta H$  est de 3.3 kcal.mol<sup>-1</sup> pour l'état de transition avec un méthyle en position axiale. Pour l'état de transition avec les deux méthyles en position axiale, la déstabilisation de 5.8 kcal.mol<sup>-1</sup> est plus importante ; la position axiale est stériquement plus encombrée.

La présence des cycles et des phényles augmente les effets entropiques du modèle élaboré, rendant ainsi la barrière énergétique par rapport au silane et à l'alcoxyde de cuivre séparés plus importante. Cette barrière passe de 30.9 à 37.1 kcal.mol<sup>-1</sup> pour l'état de transition avec un seul méthyle axial et de 33.0 à 42.5 kcal.mol<sup>-1</sup> pour l'état de transition avec les deux méthyles en position axiale.

L'écart énergétique entre les deux états de transition étant de 5.4 kcal.mol<sup>-1</sup>, dans la suite de l'étude nous ne considérons plus l'état de transition avec les deux méthyles axiaux. La barrière globale de l'hydrosilylation passe de 23.1 à 28.4 kcal.mol<sup>-1</sup> avec le modèle  $L_2=Ph_2P(C_{12}H_8)PPh_2$  ; l'écart entre les deux modèles reste raisonnable.

Pour l'alcoxyde de cuivre issu de l'acétophénone et avec le modèle  $L_2=(PH_3)_2$ , les enthalpies et les énergies libre obtenues avec le modèle simple de catalyseur sont comparables à celle obtenues avec l'alcoxyde de cuivre issu de l'acétone ; toutefois, les intermédiaires et les états de transition sont légèrement déstabilisés par les interactions stériques du phényle de l'alcoxyde avec les groupements méthyles du silane. La barrière énergétique de la métathèse  $\sigma$  est de 31.4 kcal.mol<sup>-1</sup>.

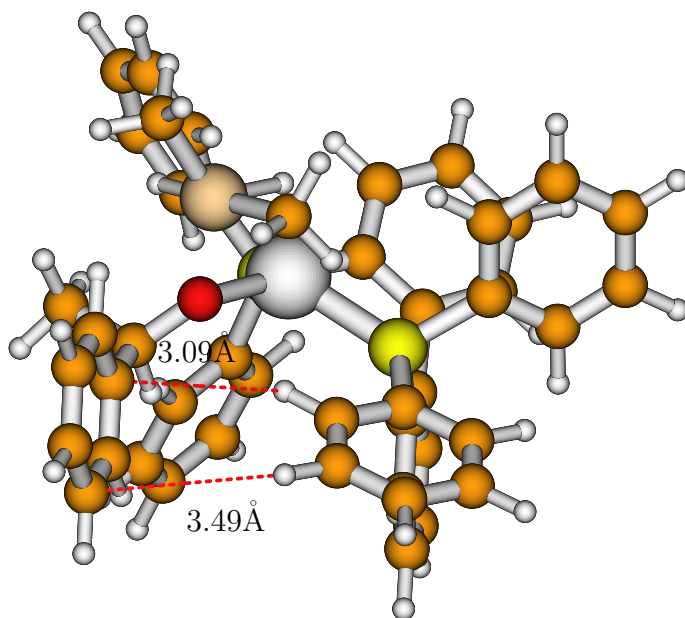
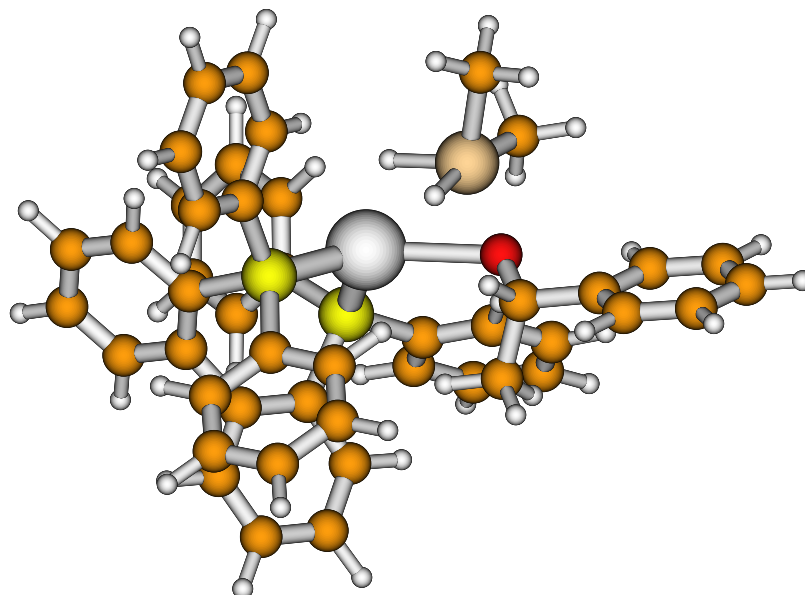
Avec le modèle élaboré de catalyseur, nous obtenons des structures R et S pour les états de transition, elles sont représentés sur la FIG. 5.19. Le phényle de l'alcoxyde de la forme R n'est distant que de 3.09Å d'un phényle du catalyseur alors que celui de la forme S est moins perturbé par les phényles du catalyseur. La forme R est déstabilisée de 6.6 kcal.mol<sup>-1</sup> par rapport à la forme S. L'énantiosélectivité semble être la conséquence d'une interaction stérique entre le phényle de l'alcoxyde R et les phényles du catalyseur.

En améliorant le modèle de catalyseur, comme précédemment, la barrière énergétique augmente ; elle passe de 31.4 à 33.9 kcal.mol<sup>-1</sup> par rapport à l'intermédiaire alcoxyde de cuivre R (qui est le plus stable, voir TAB. 5.3). La barrière globale de l'hydrosilylation est de 24.4 kcal.mol<sup>-1</sup> et l'exothermicité de 14.4 kcal.mol<sup>-1</sup>.

	Modèle	L <sub>2</sub> =(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		L <sub>2</sub> =Ph <sub>2</sub> P(C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> )PPh <sub>2</sub>	
		ΔH	ΔG	ΔH	ΔG
Acétone	Cat+OCMe <sub>2</sub> +Silane	0	0	0	0
	Alkoxyde de cuivre+Silane	-18.5	-7.8	-22.3	-8.7
	Alkoxyde de cuivre...Silane	-21.7	-1.9	-	-
	TS2(1 méthyle axiale)	-3.7	23.1	-0.4	28.4
	TS2(2 méthyles axiaux)	-1.3	25.2	4.5	33.8
	Cat...Ether de silyle	-30.0	-8.5	-	-
	Cat + Ether de silyle	-28.7	-16.1	-28.7	-16.1
Acétophénone	Cat+OCMePh+Silane	0	0	0(R),0(S)	0(R),0(S)
	Alkoxyde de cuivre+Silane	-17.4	-5.6	-23.4(R), -	-9.5(R), -
	Alkoxyde de cuivre...Silane	-20.9	-1.5	- , -	- , -
	TS2(1 méthyle axiale)	0.4	25.8	3.5(R),-2.9(S)	31.0(R),24.4(S)
	TS2(2 méthyles axiaux)	-	-	- , -	- , -
	Cat...Ether de silyle	-25.3	-3.3	- , -	- , -
	Cat + Ether de silyle	-25.9	-14.4	-25.9(R),-25.9(S)	-14.4(R),-14.4(S)

TAB. 5.6 – Différence d'enthalpie et d'énergie libre en kcal.mol<sup>-1</sup> entre les réactifs et les intermédiaires et l'état de transition selon différents modèles de catalyseur.



Forme R;  $\nu = 98 \text{icm}^{-1}$ Forme S;  $\nu = 132 \text{icm}^{-1}$ FIG. 5.19 – Structures des états de transition R et S de la métathèse  $\sigma$  obtenus avec le modèle de catalyseur  $\text{L}_2=\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{PPh}_2$ .

## Analyse orbitale

L'analyse de la fonction d'onde de l'état de transition permet de construire le diagramme d'interaction orbitaire entre les fragments alcoxyde de cuivre et silane représenté FIG. 5.20. L'orbitale doublement occupée  $d_{z^2}$  du cuivre du fragment alcoxyde de cuivre interagit avec l'orbitale  $\sigma$  doublement occupée de la liaison Si-H du silane déformé. Cette interaction à quatre électrons est destabilisante. Par ailleurs, une autre interaction destabilisante à quatre électrons se produit entre l'orbitale HOMO du fragment du silane déformé et le doublet hors du plan de l'oxygène de l'alcoxyde de cuivre; toutefois, l'orbitale anti-liante formée est fortement stabilisée par l'orbitale LUMO du silane déformé qui est très basse; cette stabilisation est l'une des raisons pour laquelle la barrière énergétique n'est pas trop élevée.

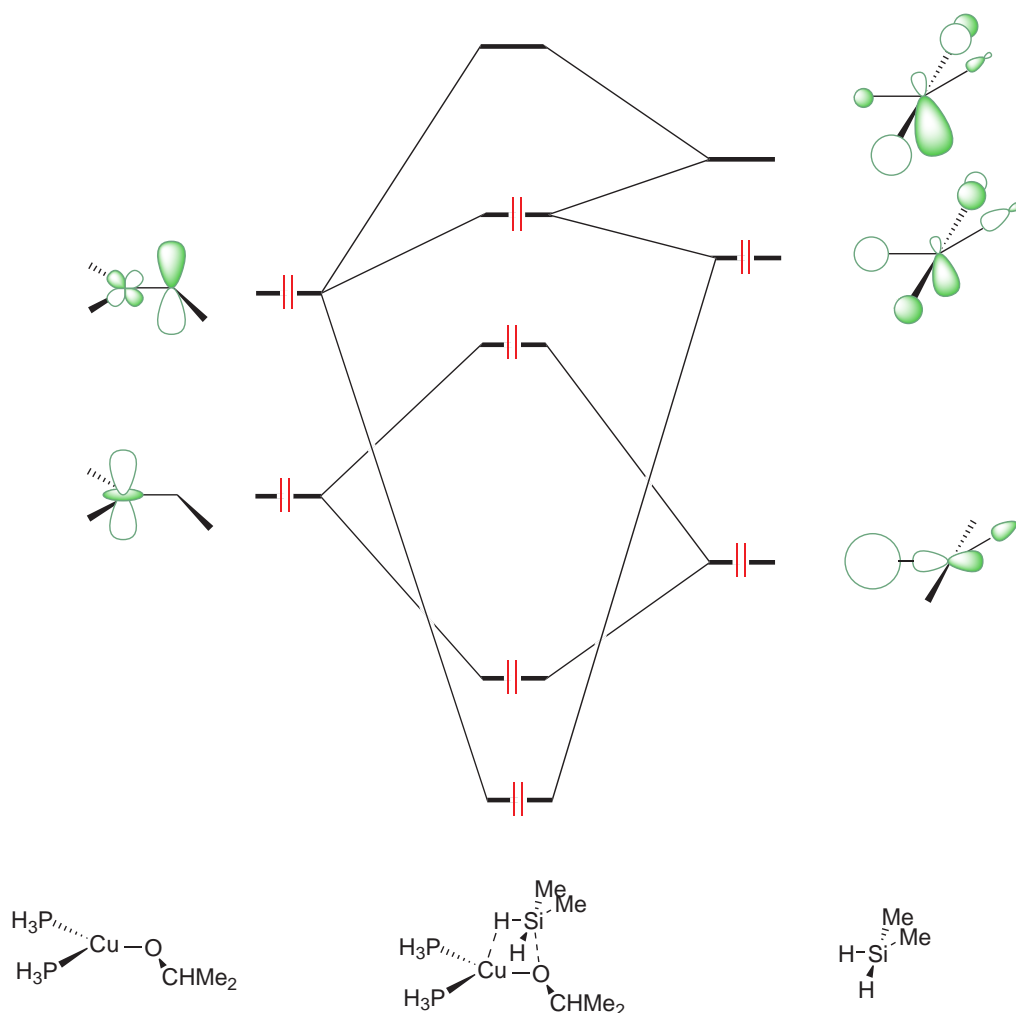


FIG. 5.20 – Deuxième étape du cycle traditionnel.

### Désaccord avec l'expérience

À ce stade, nous avons reproduit le profil énergétique, représenté FIG. 5.21, de l'hydrosilylation énantiosélective de l'acétophénone OCMePh et du diméthylhydrosilane  $\text{Me}_2\text{SiH}_2$  catalysée par le modèle de BINAP  $\text{L}_2=\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{PPh}_2$ . La seconde étape qui fait intervenir le silane est l'étape limitante, elle doit donc diriger l'énantiosélectivité de la réaction comme l'indiquent les résultats expérimentaux.

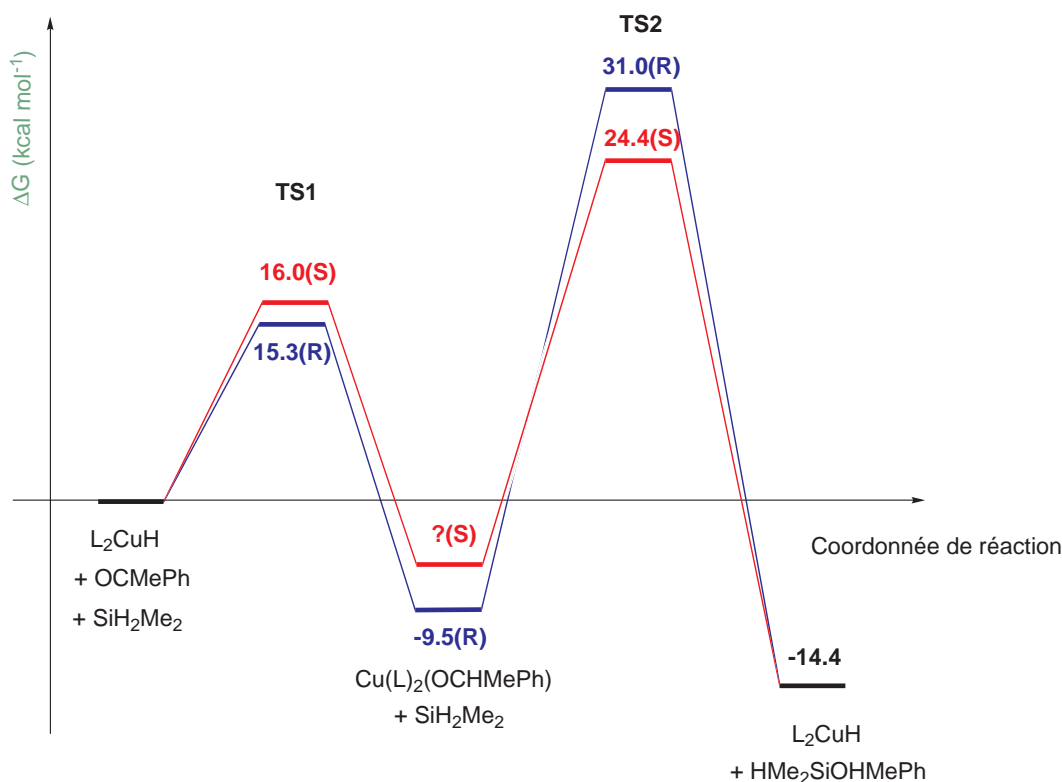


FIG. 5.21 – Profil énergétique de l'hydrosilylation énantiosélective.

Cependant, expérimentalement l'hydrosilylation de l'acétophénone catalysée par un hydruire de cuivre complexé par la diphosphine BINAP de chiralité axiale R conduit un éther de silyle de chiralité R. Dans notre cas, bien qu'en partant d'un modèle de catalyseur de chiralité axiale R, nous obtenons préférentiellement un éther de silyle de chiralité S.

Plusieurs hypothèses pourraient expliquer ce désaccord avec l'expérience. Les phényles en interaction stérique de l'état de transition R, représenté FIG. 5.22, ont une orientation en forme de T dans l'espace permettant une interaction stabilisante  $\text{CH} \cdots \pi$ . Notre méthode DFT/B3LYP ne permet pas de rendre compte de ces interactions stabilisantes; elle considère seulement l'interaction stérique

déstabilisante. L'effet pourrait être contraire et stabiliser la forme R de quelques  $\text{kcal.mol}^{-1}$  [50].

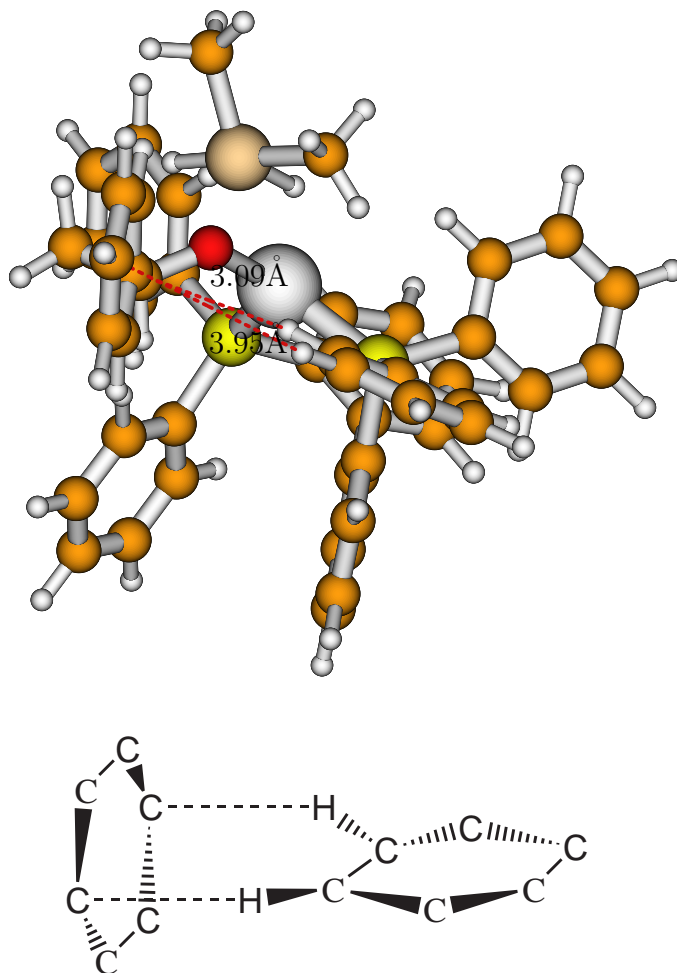


FIG. 5.22 – Structures de l'état de transition R de la métathèse  $\sigma$  laissant apparaître une possible interaction  $\text{CH}\cdots\pi$ .

Une autre hypothèse à considérer est le choix de la position axiale du méthyle sur le silane  $\text{Me}_2\text{SiH}_2$  dans l'état de transition. Deux positions sont en effet possibles, notées ① et ② sur la FIG. 5.23, qui conduisent à deux barrières valant respectivement 28.4 et 30.3  $\text{kcal.mol}^{-1}$ , pour la deuxième étape d'hydrosilylation de l'acétone, voir FIG. 5.24. Pour l'hydrosilylation de l'acétophénone, nous n'avons considéré que les structures R et S correspondant à la position ①. On pourrait penser que le choix de la position ② conduise à une inversion des stabilisations relatives des formes R et S, si le phényle de l'acétophénone, voir FIG. 5.23, était moins encombré stériquement dans la forme R. Cependant, cela semble

peu probable compte tenu du faible écart de distance calculé pour son équivalent méthyle dans le cas de l'hydrosilylation de l'acétone (FIG. 5.24).

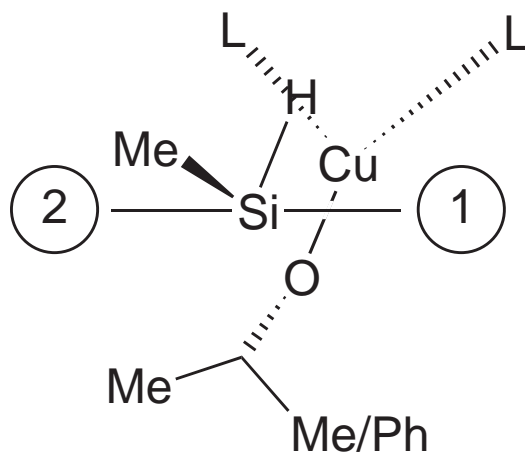
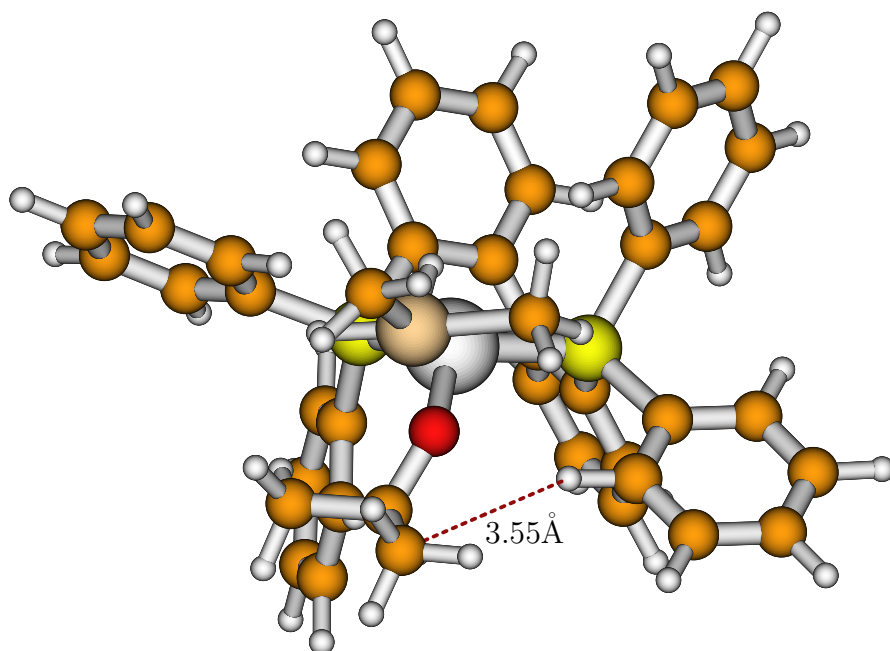


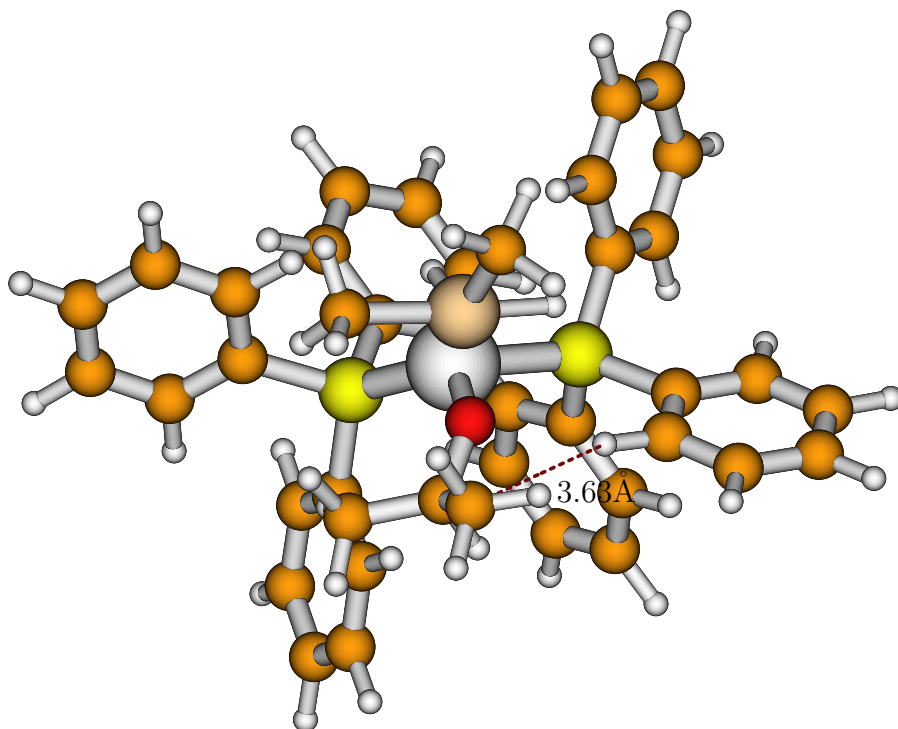
FIG. 5.23 – Positionnement possible du méthyle axial.

Dernière hypothèse, notre modèle de silane est trop simple, il pourrait ne pas rendre compte d'un éventuel effet stérique. En effet, les silanes utilisés expérimentalement [2] comportent tous au moins un groupement de type aryle. Il faudrait remplacer un des méthyle du silane par un phényle. Cependant, étant donné la taille que prendrait le système catalyseur  $C_{36}H_{29}P_2Cu$  + acétophénone  $C_8H_8O$  + silane  $C_7H_{10}Si$ , cela paraît difficilement envisageable actuellement.

Autre désaccord avec l'expérience, d'après notre profil énergétique la formation de l'espèce intermédiaire alcoxyde de cuivre ne nécessite pas la présence de silane. Cependant, aucune réaction n'est observée en absence de silane ni par Lipshutz [29] ni par Bellemin-Laponnaz et Issenhuth. Une des raisons possibles de ce désaccord est liée à la nature du complexe de cuivre présent au départ de la réaction catalytique.



$$\Delta G = 28.4 \text{ kcal.mol}^{-1}; \nu = 109 \text{ cm}^{-1}$$



$$\Delta G = 30.3 \text{ kcal.mol}^{-1}; \nu = 103 \text{ cm}^{-1}$$

FIG. 5.24 – Structures des états de transition de la seconde étape d'hydrosilylation de l'acétone.

### 5.5.4 Pré-équilibre avec le dimère

L'hydruure de cuivre complexé par une diphosphine est une espèce discrète jamais caractérisée à l'état solide. Dans la littérature, seul des agrégats de complexes d'hydruure de cuivre ont été caractérisés à l'état solide par diffraction des rayons X ; le plus célèbre étant l'hexamère d'hydruure de cuivre  $[(PPh_3)CuH]_6$  ou réactif de Strycker. Deux structures de dimère d'hydruure de cuivre ont également été caractérisées, l'une par Caulton [51] et l'autre par Sadighi [52]. Aussi, il apparaît possible que l'espèce en solution au départ soit un dimère d'hydruure de cuivre.

#### Profil énergétique tenant compte du dimère

Nous avons envisagé la dimérisation des modèles de catalyseur  $L_2=(PH_3)_2$  et  $L_2=Ph_2P(C_{12}H_8)PPh_2$  (FIG. 5.25). Une structure stable de dimère a été obtenue pour les deux modèles de catalyseur, les enthalpies et les énergies libre sont regroupées dans le TAB. 5.7.

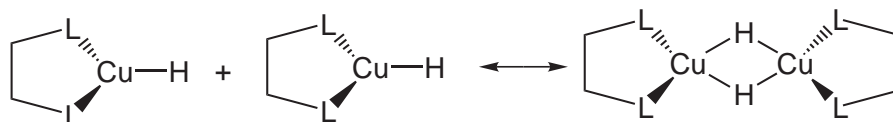


FIG. 5.25 – Dimérisation du catalyseur.

Pour les deux modèles, on remarque une stabilisation  $\Delta H$  du dimère de 30 kcal.mol<sup>-1</sup> par rapport au monomère. La prise en compte des effets entropiques réduit cette stabilisation à 20.8 kcal.mol<sup>-1</sup> pour le modèle simple et à 13.7 kcal.mol<sup>-1</sup> pour le modèle plus élaboré. Comme attendu, les effets entropiques sont plus importants pour le modèle  $L=Ph_2P(C_{12}H_8)PPh_2$ .

Modèle	$E_{\text{Dimère}} - 2E_{\text{Monomère}}$	
	$\Delta H$	$\Delta G$
$L=(PH_3)_2$	-30.8	-20.8
$L=Ph_2P(C_{12}H_8)PPh_2$	-30.5	-13.7

TAB. 5.7 – Différence d'énergie en kcal.mol<sup>-1</sup> entre le dimère et le monomère selon le modèle de catalyseur  $L_2$

Nous avons représenté le profil énergétique de l'hydrosilylation de l'acétone, obtenu avec le modèle élaboré de catalyseur, en tenant compte de la dimérisation sur la FIG. 5.26. L'intermédiaire alcoxyde cuivre est séparé de 5 kcal.mol<sup>-1</sup> des

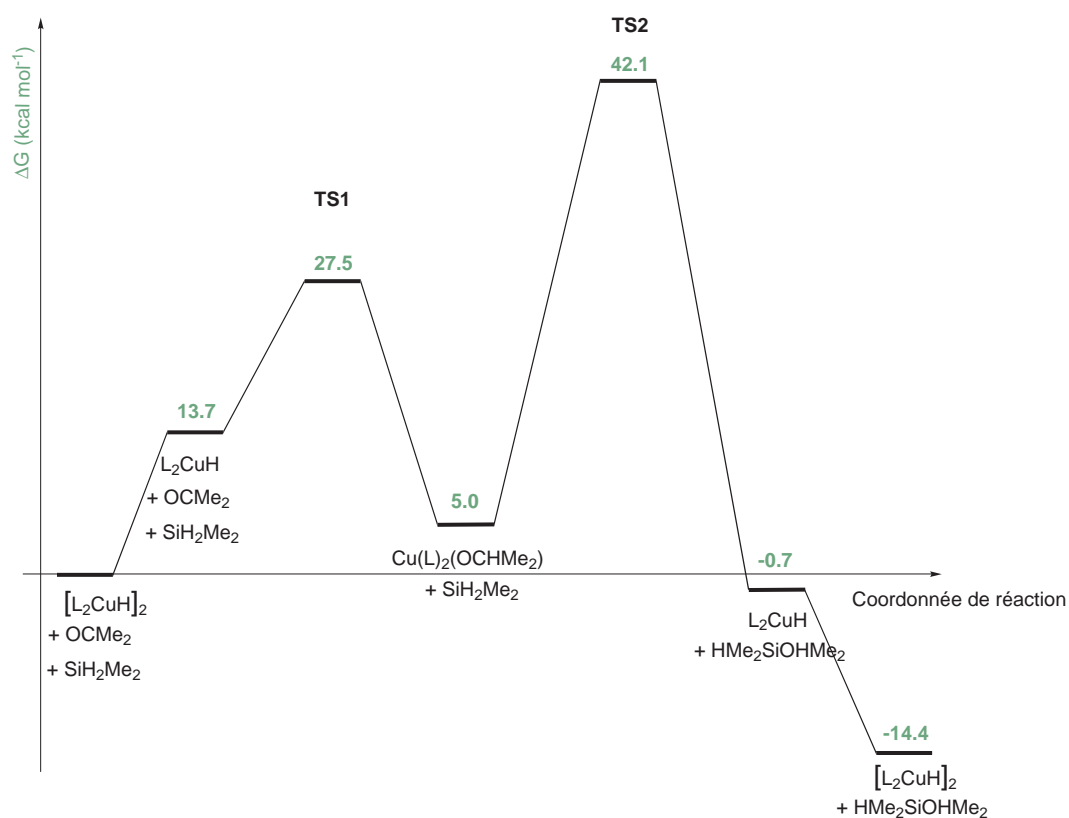


FIG. 5.26 – Profil énergétique de l'hydrosilylation de l'acétone avec le modèle de catalyseur  $\text{L}=\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{PPh}_2$ .



réactifs de départ ; puis par métathèse  $\sigma$  entre le silane et l'alcoxyde de cuivre on obtient l'éther de silyle. L'exothermicité de la réaction est de  $14.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .

La barrière globale de l'hydrosilylation est de  $42.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , elle est relativement élevée. Cependant il faut garder à l'esprit que nos calculs ont été effectués en phase gazeuse, le passage en milieu solvaté modifie les barrières énergétiques. En effet, les barrière énergétique sont gouvernées par les effets entropiques comme le montre la comparaison des colonnes  $\Delta H$  et  $\Delta G$  des TAB. 5.4 et TAB. 5.6.

Le passage de la phase gazeuse à un milieu solvaté en contraignant les degrés de liberté associés aux trois rotations et trois translations des deux fragments séparés A et B dans la cage de solvant diminue leur stabilisation entropique par rapport à A-B, réduisant ainsi la barrière énergétique.

En absence de silane, l'alcoxyde de cuivre ne pouvant être consommé, il n'y a pas de réaction ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux. Nous pouvons dès lors considérer le pré-équilibre de l'hydrure de cuivre avec le dimère et proposer le cycle catalytique de l'hydrosilylation représenté sur la FIG. 5.27

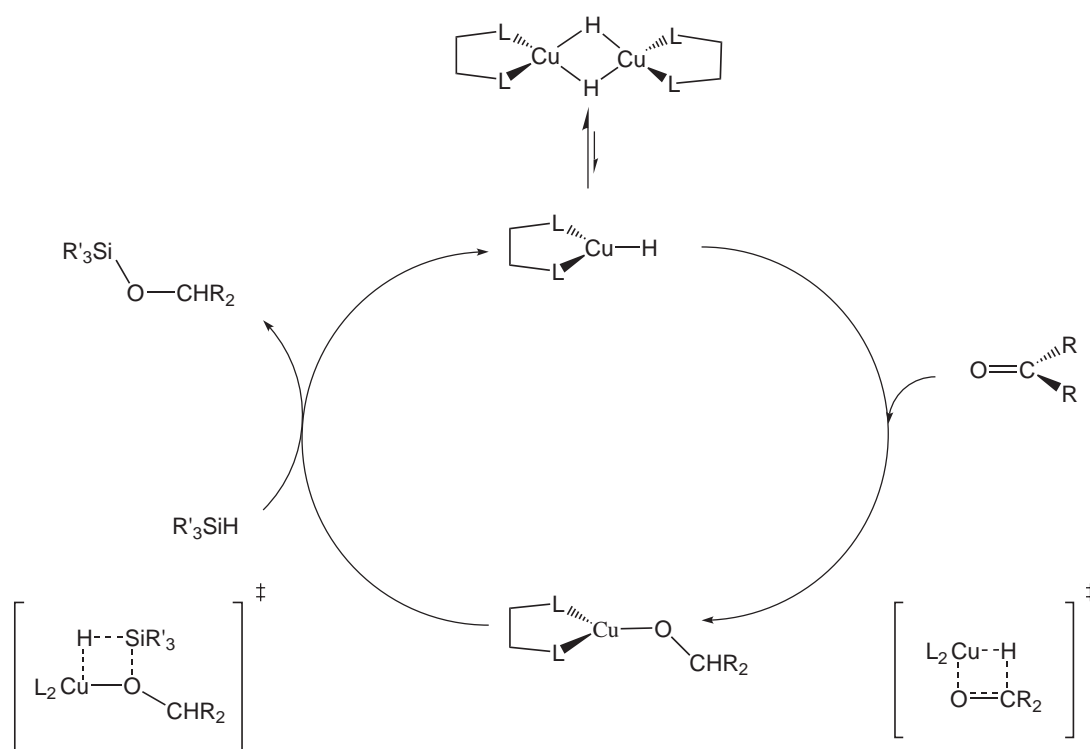


FIG. 5.27 – Cycle catalytique de l'hydrosilylation.

### Confirmation expérimentale

Dans sa thèse [53], Jean-Thomas Issenhuth a effectué une étude de la réaction d'hydrosilylation par marquage au deutérium. Un deutériure de cuivre est généré *in situ*; il est complexé par une diphosphine achirale dmdp (2,2'-diméthyle-1,3-bis(diphénylphosphino)propane). Le ligand dmdp est préféré au ligand BINAP car il permet des vitesses de réaction deux fois plus rapide évitant ainsi de perturber les résultats par un échange isotopique entre le deutérium du deutériure de cuivre Cu-D et les hydrogènes du silane Si-H. Les résultats montrent, malgré un faible échange isotopique entre Si-H et Cu-D, une incorporation préférentielle du deutérium du catalyseur dans l'éther de silyle.

Le même protocole est effectué en utilisant un hydrure de cuivre Cu-H et un silane deutéré  $RR'SiD_2$ ; on observe, cette fois-ci, une incorporation préférentielle de l'hydrogène du catalyseur dans l'éther de silyle.

L'étude par marquage isotopique confirme le cheminement de l'hydrure de cuivre au carbone de l'éther de silyle. Le cycle catalytique « traditionnel » est validé.

## 5.6 Conclusion

Cette étude nous a permis de valider le mécanisme traditionnel en deux étapes de l'hydrosilylation. Nous avons montré que l'étape limitante de la réaction était la métathèse  $\sigma$  de la liaison Si-H, et ainsi justifié le rôle crucial du silane dans l'énantiosélectivité. Par un mécanisme de pré-équilibre entre le dimère d'hydrure de cuivre et le monomère, nous avons rationalisé l'absence de réaction sans silane. Ces conclusions ont été confirmées expérimentalement.

Le modèle simple de catalyseur nous a permis, outre de reproduire le profil énergétique de la réaction, d'analyser les interactions orbitales dans les états de transition d'insertion de cétone et de métathèse  $\sigma$ . Cette analyse orbitale nous a aussi permis de préciser les facteurs qui rendent les barrières énergétiques accessibles.

Cependant, en utilisant  $\text{Me}_2\text{SiH}_2$  comme modèle des silanes  $\text{Ar}_2\text{SiH}_2$  ou  $\text{ArMeSiH}_2$  et une diphosphine de chiralité R, nous n'avons pas retrouvé l'énantiosélectivité observée expérimentalement, l'état de transition de l'étape limitante est calculé comme étant le plus stable dans la forme S.

Ces travaux, qui ont poussé la méthodologie DFT à ses limites, notamment en terme de coût de calcul pour des systèmes de cette importance, ont aussi souligné ses insuffisances pour décrire les interactions faibles, interactions qui peuvent jouer un rôle très important dans ce type de problème.

Il est enfin important de noter que cette étude a été aussi l'occasion d'une collaboration constructive dépassant le clivage expérimental/théorique.

## Bibliographie

- [1] B. H. Lipshutz, K. Noson, W. Chrisman, A. Lower, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8779 (2003).
- [2] J. T. Issenhuth, S. Dagorne, S. Bellemin-Laponnaz, *Adv. Synth. Catal.* **348**, 1991 (2006).
- [3] H. B. Schlegel, *J. Comp. Chem.* **3**, 214 (1982).
- [4] I. Ojima, M. Nihonyanagi, Y. Nagai, *J. Chem Soc., Chem. Commun.* p. 938 (1972).
- [5] I. Ojima, T. Kogure, M. Nihonyanagi, Y. Nagai, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **45**, 3506 (1972).
- [6] I. Ojima, T. Kogure, M. Nihonyanagi, Y. Nagai, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **45**, 3722 (1972).
- [7] R. Corriu, J. Moreau, *J. Chem Soc., Chem. Commun.* p. 38 (1973).
- [8] W. Dumont, J. Poulin, T. Dang, H. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8295 (1973).
- [9] O. Riant, N. Mostefaï, J. Courmacel, *Synthesis* p. 2943 (2004).
- [10] J. Yun, S. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 5640 (1999).
- [11] H. Mimoun, J. de Saint Laumer, L. Giannini, R. Scopelliti, C. Floriani, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 6158 (1999).
- [12] S. Díez-González, S. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **41**, 349 (2008).
- [13] W. Mahonney, D. Brestensky, J. Stryker, *J. Organomet. Chem.* **110**, 291 (1988).
- [14] S. Bezman, M. Churchill, J. Osborn, J. Wormald, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2063 (1971).
- [15] M. Churchill, S. Bezman, J. Osborn, J. Wormald, *Inorg. Chem.* **11**, 1818 (1972).
- [16] J. Chen, J. Daeuble, D. Brestensky, J. Stryker, *Tetrahedron* **56**, 2153 (2000).
- [17] J. Chen, J. Daeuble, J. Stryker, *Tetrahedron* **56**, 2789 (2000).
- [18] B. Lipshutz, J. Keith, P. Papa, R. Vivian, *Tetrahedron Lett.* **39**, 4627 (1998).
- [19] B. Lipshutz, W. Chrisman, K. Noson, *J. Organomet. Chem.* **624**, 367 (2001).
- [20] C. Deutsch, N. Krause, B. Lipshutz, *Chem. Rev.* **108**, 2916 (2008).
- [21] H. Kaur, F. Zinn, E. Stevens, S. Nolan, *Organomet.* **23**, 1157 (2004).
- [22] S. Díez-González, H. Kaur, F. Zinn, E. Stevens, S. Nolan, *J. Org. Chem.* **70**, 4784 (2005).
- [23] S. Díez-González, E. Stevens, N. Scott, J. Petersen, S. Nolan, *Chem. Eur. J.* **14**, 158 (2008).

- [24] H. Brunner, W. Miehl, *J. Organomet. Chem.* **275**, C17 (1984).
- [25] D. Appella, Y. Moritani, R. Shintani, E. Ferreira, S. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9473 (1999).
- [26] Y. Moritani, D. Appella, V. Jurkauskas, S. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 6797 (2000).
- [27] J. Yun, S. Buchwald, *Org. Lett.* **3**, 1129 (2001).
- [28] B. H. Lipshutz, K. Noson, W. Chrisman, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 12917 (2001).
- [29] B. H. Lipshutz, K. Noson, W. Chrisman, A. Lower, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8779 (2003).
- [30] S. Sirol, J. Courmarcel, N. Mostefaï, O. Riant, *Org. Lett.* **3**, 4111 (2001).
- [31] N. Mostefaï, S. Sirol, J. Courmarcel, O. Riant, *Synthesis* p. 1265 (2007).
- [32] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 270 (1985).
- [33] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **82**, 284 (1985).
- [34] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 299 (1985).
- [35] M. Couty, M. Hall, *J. Comp. Chem.* **17**, 1359 (1996).
- [36] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
- [37] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97**, 2571 (1992).
- [38] D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **77**, 123 (1990).
- [39] P. Hariharan, J. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **16**, 217 (1972).
- [40] P. Hariharan, J. Pople, *Mol. Phys.* **27**, 209 (1974).
- [41] R. Krishnan, J. Binkley, R. Seeger, J. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).
- [42] H. Hope, M. Olmsted, P. Power, J. Standell, J. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 4337 (1985).
- [43] M. John, *et al.*, *Chem. Eur. J.* **6**, 3060 (2000).
- [44] P. Coan, K. Filting, J. Huffman, K. Caulton, *Organomet.* **8**, 2724 (1989).
- [45] T. Magnera, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 5036 (1989).
- [46] D. Feller, E. Glendening, W. de Jong, *J. Chem. Phys.* **110**, 1475 (1999).
- [47] K. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure* (D. Van Nostrand Company, 1968).
- [48] G. Schaftenaar, J. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Design* **14**, 123 (2000).
- [49] S. Pierrefixe, F. Bickelhaupt, *Struct. Chem.* **18**, 813 (2007).
- [50] A. Tekin, G. Jansen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1680 (2007).
- [51] G. Goeden, J. Huffman, K. Caulton, *Inorg. Chem.* **25**, 2485 (1986).

- 
- [52] N. Mankad, D. Laitar, J. Sadaghi, *Organometallics* **23**, 3369 (2004).
- [53] J.-T. Issenhuth, Catalyse énantiosélective et polymérisation : étude de la réactivité de complexe de cuivre et d'aluminium., Ph.D. thesis, Université Louis Pasteur (2008).



# Chapitre 6

## Conclusion

Il nous paraît utile en conclusion de rappeler les succès et les difficultés rencontrés dans nos différents travaux.

La comparaison méthodologique des approches 4c-CISD et SO-CASPT2 pour décrire la structure électronique de l'américyle au degrés d'oxydation V, VI et VII fait ressortir un très bon accord entre ces deux méthodes pour les états excités, dit magnétiques, n'impliquant que les orbitales 5*f* non-liantes. Par contre, l'accord est moins bon pour les autres types d'états. La méthode 2c-DFT étant monoconfigurationnelle très peu d'états sont correctement reproduits. Il apparaît nécessaire de disposer d'une méthode permettant de décrire correctement les effets relativistes, la corrélation électronique et le caractère multiconfigurationnel de la fonction d'onde le tout pour un coût raisonnable de calcul. La méthode SO-CASSCF/CASPT2 semble, parmi les méthodes étudiées, celle qui remplit le mieux ces critères.

Les facteurs  $g$  de différents composés d'actinide ont été calculés et rationalisés par un modèle atomique. Les résultats numériques sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Pour le neptunyle en phase gazeuse et dans le champ de ligand des nitrates, les signes des facteurs  $g_{\perp}$  et  $g_{\parallel}$  ont pour la première fois été identifiés.

L'étude théorique de la réaction d'hydrosilylation énantiosélective nous a permis de valider le mécanisme traditionnel en deux étapes. L'étape limitante de la réaction étant la métathèse  $\sigma$  de la liaison Si-H, nous avons ainsi justifié le rôle crucial du silane dans l'énantiosélectivité. Cependant, lors de cette étude, nous n'avons pas retrouvé l'énantiosélectivité observée expérimentalement. La nécessité, pour correctement reproduire l'énantiosélectivité, de traiter un grand nombre d'atomes d'une part et de prendre en compte les interactions faibles d'autre part souligne, pour cette étude, quelques unes des limites de la méthode DFT.



