

---

# Étude théorique de la relaxivité de solutions aqueuses d'actinides

Cécile Danilo<sup>\*\*\*</sup>, Valérie Vallet<sup>\*</sup>, Jean-Pierre Flament<sup>\*</sup>, & Ulf Wahlgren<sup>\*\*</sup>

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

*\*\* Albanova University Center, Fysikum  
Stockholm University,  
SE-10691 Stockholm, Sweden*

*cecile.danilo@phlam.univ-lille1.fr*

**Sections de rattachement : 30**  
**Secteur : Secondaire**

*RÉSUMÉ L'objectif initial de ce travail est l'interprétation d'expériences de relaxation de Résonance Magnétique Nucléaire (Nuclear Magnetic Relaxation Dispersion) réalisées sur des solutions aqueuses d' $U^{4+}$ ,  $NpO_2^+$  et  $PuO_2^{2+}$  tous de configuration électronique ( $f^2$ ). Les solutions de Neptunyle(V) et de Plutonyle(VI) présentent, de façon étonnante, une relaxivité nettement supérieure à celle mesurée pour l'Uranium(IV). Il est envisageable que ce soit dû à des temps de relaxation électronique différents. Cette hypothèse a été examinée en comparant les spectres électroniques de ces trois composés calculés avec une méthode à 2 étapes SOCI (Spin-Orbit Configuration-Interaction) en phases gazeuse et aqueuse.*

*MOTS-CLÉS : méthodes ab initio, spectres électroniques, actinides, relaxation RMN, solvation.*

## 1. Introduction

Les récents progrès techniques en spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire ont augmenté la sensibilité des spectromètres et ont ouvert la voie vers de nouvelles applications : la relaxation RMN est actuellement considérée comme une technique potentielle de spéciation notamment des complexes d'actinides. En effet, le temps de relaxation des protons  $^1H$  dépend des espèces présentes dans leur entourage et peut donc renseigner sur la composition de la solution. Les expériences de relaxation RMN des protons de l'eau d'une solution aqueuse comprenant un composé paramagnétique

fournissent des indications sur le processus d'échange de molécules de solvant autour du composé paramagnétique, sur la réorientation par rotation du composé et sur la relaxation électronique de la substance paramagnétique. L'équipe du Prof. Desreux de l'Université de Liège a étudié par relaxation RMN trois composés isoélectroniques hydratés :  $U^{4+}$ ,  $NpO_2^{2+}$  et  $PuO_2^{2+}$  de configuration électronique ( $5f^2$ ) (Desreux 2004). Le Neptunyle(V) et le Plutonyle(VI) présentent, de façon étonnante, une relaxivité élevée qui peut être due à des temps de relaxation électronique plus faibles que pour  $U^{4+}$ . Pour vérifier cette hypothèse, les spectres électroniques des trois composés en phase gazeuse ont été calculés par des méthodes ab initio de la chimie quantique.

## 2. Qu'est ce que la relaxivité ?

Schématiquement le principe physique de la RMN repose sur le fait que les protons qui constituent les noyaux d'hydrogène des molécules d'eau, placés dans un champ magnétique statique possèdent des moments magnétiques non nuls qui, à l'équilibre, sont alignés dans la direction de ce champ principal. L'application d'un champ magnétique perturbateur oscillant à une fréquence spécifique (dite fréquence de Larmor) modifie cet état d'équilibre. Une expérience de relaxation en RMN consiste à suivre, après coupure du champ exciteur, le retour de l'aimantation à l'état d'équilibre. La fréquence spécifique à laquelle les protons sont excités est caractéristique de l'atome d'hydrogène de la molécule d'eau et assure ainsi que la méthode est sélective. Les paramètres fournis par les méthodes basées sur la résonance magnétique sont l'amplitude du signal après la coupure du courant ainsi que les temps de relaxation. Ces derniers sont les paramètres étudiés en relaxation RMN. La vitesse de relaxation dépend non seulement des interactions entre les protons de l'eau, mais elle est aussi influencée par la présence d'un composé paramagnétique. Le taux de relaxation est divisé en deux contributions :

$$\frac{1}{T^{obs}} = \frac{1}{T^d} + \frac{1}{T^p}$$

- $T^d$  : temps de relaxation diamagnétique en l'absence du composé paramagnétique
- $T^p$  : contribution paramagnétique au temps de relaxation du solvant liée à la présence du composé paramagnétique.

La relaxivité est définie comme :

$$r = \frac{1}{T^p}$$

La contribution paramagnétique au temps de relaxation nucléaire observé dépend des processus influençant l'interaction entre les molécules d'eau et le composé paramagnétique :

- l'échange chimique, caractérisé par un temps  $\tau_M$
- la rotation, caractérisé par un temps  $\tau_R$

- la relaxation électronique du composé paramagnétique, caractérisé par un temps  $\tau_S$

Le processus associé au temps de corrélation le plus petit sera le facteur déterminant pour la relaxivité. L'hypothèse de départ est que le paramètre qui détermine le temps de relaxation nucléaire observé pour les trois composés est le temps de relaxation électronique. Celui-ci s'écrit :

$$\frac{1}{\tau_S} = \frac{1}{25} \Delta [4S(S+1) - 3] \left( \frac{\tau_v}{1 + \omega_S^2 \tau_v^2} + \frac{4\tau_v}{1 + 4\omega_S^2 \tau_v^2} \right) \quad [1]$$

- $\Delta$  : trace du carré du tenseur de couplage spin-spin.
- $\tau_v$  : temps de corrélation décrivant la modulation du splitting de l'état électronique.
- $\omega_S$  : fréquence de Larmor du spin électronique.
- $S$  : Nombre quantique de spin.

### 3. Quelles furent les premières hypothèses d'analyse ?

Par analogie avec le  $Gd^{3+}$  et le  $Cm^{3+}$  (Desreux 2004), tous deux de configuration électronique ( $f^7$ ), Desreux a supposé que les différences entre les relaxivités de  $NpO_2^+$ ,  $PuO_2^{2+}$  et  $U^{4+}$  étaient dues à des dissemblances dans la nature de la fonction d'onde de l'état fondamental. En effet la relaxivité plus faible de  $Cm^{3+}$  par rapport à celle de  $Gd^{3+}$  peut être rationalisée par une étude de la structure électronique de ces deux ions. La relaxation électronique est due à des transitions entre les niveaux électroniques. Si ceux-ci sont très espacés, la probabilité d'avoir des transitions entre les différents états est faible et le temps de relaxation électronique est élevé. Or les spectres électroniques des deux ions libres montrent que la fonction d'onde de l'état fondamental du Gadolinium est majoritairement  $^8S_{7/2}$  (>97%), alors que celle du Curium ne provient qu'à 79% du  $^8S_{7/2}$ . La distribution électronique du lanthanide étant de symétrie sphérique, une levée de dégénérescence quasi nulle est attendue en présence d'un champ cristallin. La relaxation électronique sera donc lente. Au contraire, la levée de dégénérescence créée par un champ cristallin sera plus importante pour l'ion actinide (dont la distribution électronique est moins sphérique). La relaxation électronique de  $Cm^{3+}$  sera plus rapide et la relaxivité sera plus faible que pour  $Gd^{3+}$ . Un poids non négligeable d'un état de symétrie sphérique ( $S$  pour un atome,  $\Sigma$  pour une molécule linéaire) pourrait donc expliquer des disparités dans les valeurs de relaxivité d'ions isoélectroniques. Ainsi une hypothèse envisageable expliquant les valeurs élevées de relaxivité mesurées pour  $NpO_2^+$ ,  $PuO_2^{2+}$  est la contribution d'un état de symétrie  $\Sigma$  dans la fonction d'onde de l'état fondamental. Cette hypothèse a donc été examinée en calculant par des méthodes ab initio les spectres électroniques de  $NpO_2^+$ ,  $PuO_2^{2+}$  et  $U^{4+}$  en phases gazeuse et aqueuse.

## 4. Informations apportées par les calculs de Chimie Quantique

### 4.1. Nature de l'état fondamental

Les spectres calculés en phase gazeuse ont confirmé les études précédentes : l'état fondamental de ces trois systèmes est associé à un nombre quantique cinétique total égal à 4, dont la contribution principale vient de l'état  ${}^3H_4$ . Aucun état de symétrie  $\Sigma$  ou  $S$  ne peut se mélanger. Les règles de couplage entre états imposées par la théorie des groupes n'autorisent que les interactions entre états appartenant à la même représentation irréductible. Dans un atome ou une molécule linéaire, seuls les états ayant le même nombre quantique total peuvent se coupler. Or, les trois composantes du triplet  ${}^3H_g$  sont  $\Omega = 4, 5, 6$  et celles de l'état  ${}^3\Sigma_g^-$  sont  $\Omega = 0^+, 1$ , ces deux termes ne peuvent donc pas se mélanger. L'évocation de l'état  ${}^3\Sigma_g^-$  dans la fonction d'onde de l'état fondamental résulte d'un malentendu entre théoriciens et expérimentateurs. En 1995, Craw et al. (Craw et al., 1995) ont trouvé que l'état fondamental du Plutonyle(VI) était le triplet  ${}^3\Sigma_g^-$ , ce qui fut contredit par la suite par différents groupes prédisant un état fondamental  ${}^3H_g$  respectant la règle de Hund pour  $NpO_2^+$  (Matsika et Pitzer, 2000) (Danilo et al., To be submitted) et  $PuO_2^{2+}$  (Ismail et al., 1999) (Maron et al., 1999) (Clavaguéra-Sarrio et al., 2004) (Infante et al., 2006) (Danilo et al., To be submitted). Cependant comme certaines études mentionnaient que la fonction d'onde de l'état fondamental n'avait pas un poids de 100% sur l'état  ${}^3H_g$ , une confusion est née quant à l'intervention possible de l'état  ${}^3\Sigma_g^-$  dans la fonction d'onde de l'état fondamental. Ismail et al. (Ismail et al., 1999) ont effectivement indiqué que le  ${}^3H_g$  obtenu par les méthodes HF et DFT n'était pas purement  ${}^3H_g$ , l'intention des auteurs étant de pointer du doigt une faiblesse de ces méthodes qui sont intrinsèquement incapables de décrire un état multiréférentiel (tel que  ${}^3H_g$ ) et non pas de signifier que l'état fondamental n'était pas purement  ${}^3H_g$ , d'autant plus que le raisonnement était basé sur des calculs n'incluant pas les effets spin-orbite (un mélange entre états ne pouvait donc être qu'artificiel). Les calculs de Matsika et al. sur le Neptunyle(V) (Matsika et Pitzer, 2000) prenant en compte les effets spin-orbite ont abouti à une fonction d'onde de l'état fondamental venant à 84% de  ${}^3H_{4g}$  ; ne précisant pas de quel(s) état(s) venaient les 16% restant, la question de l'éventuelle participation de l'état  ${}^3\Sigma_g^-$  est restée ouverte (Desreux 2004) ce qui, en raison des règles de couplage, aurait impliqué une structure géométrique non linéaire.

Cette première hypothèse invalidée, l'intérêt s'est porté sur la détermination du spectre des ions hydratés de façon à pouvoir quantifier l'effet du champ cristallin dans les trois systèmes.

#### 4.2. Zero Field Splitting

| Contributions des états SO d' $U^{4+}$ | $\Delta E$ |
|--|------------|
| 46% $^3H_4$                            | 0          |
| 46% $^3H_4$                            | 210        |
| 44% $^3H_4$                            | 309        |
| 44% $^3H_4$                            | 316        |
| 43% $^3H_4$                            | 1277       |
| 44% $^3H_4$                            | 1345       |
| 45% $^3H_4$                            | 1464       |
| 33% $^3F_2$ + 13% $^3H_5$              | 5114       |
| 20% $^3F_2$ + 29% $^3H_5$              | 5286       |
| 37% $^3F_2$ + 9% $^3H_5$               | 5325       |
| 30% $^3F_2$ + 16% $^3H_5$              | 5428       |

**Tableau 1 .** Énergies de transition d' $[U(H_2O)_8]^{4+}$  en phase gazeuse.

| Contributions des états de $NpO_2^+$  | $\Delta E$ |
|---|------------|
| 83% $^3H_4$   | 0          |
| 50% $^3\Sigma_{0+}^-$ + 9% $^3\Pi_{0+}$ + 9% $^3\Pi_{0-}$ + 15% $^1\Sigma_{0+}^+$ | 2326       |
| 28% $^3\Sigma_{-1}^-$ + 36% $^3\Pi_1$ + 17% $^1\Pi_1$                             | 4243       |

**Tableau 2 .** Énergies de transition d' $[NpO_2(H_2O)_5]^{2+}$  en phase gazeuse.

Bien que l'état fondamental de  $NpO_2^+$  et  $PuO_2^{2+}$  ne contienne aucune contribution d'un état  $\Sigma$ , l'effet du champ cristallin des molécules d'eau est bien plus faible dans ces deux ions actinyles<sup>1</sup> que pour l'ion  $U^{4+}$  (cf. Tableau 2). La dégénérescence du niveau fondamental de  $NpO_2^+$  n'est pas levée par la présence des 5 molécules d'eau et est levée très partiellement dans  $PuO_2^{2+}$  (environ  $1 \text{ cm}^{-1}$ ). Par contre, l'effet des molécules d'eau est bien plus important pour  $U^{4+}$ . La levée de dégénérescence du niveau fondamental entraîne l'apparition de 7 niveaux situés de 210 à  $1464 \text{ cm}^{-1}$  (cf. Tableau 1). L'éclatement des niveaux électroniques lié au champ cristallin des molécules d'eau pourrait donc être responsable d'un temps de relaxation électronique plus faible dans  $U^{4+}$  par rapport aux actinyles  $NpO_2^+$  et  $PuO_2^{2+}$  et ainsi expliquer la relaxivité plus faible d' $U^{4+}$ . Le conditionnel est employé car il règne un flou artistique dans la théorie de la relaxation RMN quant à la signification du paramètre  $\Delta$  (cf. eq [1]). intervenant dans la relation donnant le temps de relaxation électronique.

<sup>1</sup>. Seul le spectre électronique de  $NpO_2^+$  figure dans cet article. Celui de  $PuO_2^{2+}$  ne présente pas de particularité par rapport à celui de  $NpO_2^+$ .

## 5. Ce qu'on sait des autres expériences

Avant de conclure sur la raison expliquant une éventuelle différence des temps de relaxation électronique des composés étudiés, il convient de s'assurer que la différence de relaxivité ne peut être due à un autre paramètre intervenant dans le temps de corrélation global, soit le temps d'échange des molécules d'eau et le temps de corrélation rotationnel.

### 5.1. $U^{4+}$

| $U^{4+}$ | (Kiener et al., 1976) |            | (Farkas et al., 1976)   |
|----------|-----------------------|------------|-------------------------|
|          | T                     | -5 à 40 °C | 40 à 95 °C              |
| $\tau_S$ | $10^{13}$             | ...        | ...                     |
| $\tau_R$ | ...                   | ...        | ...                     |
| $\tau_M$ | 0.15                  | 0.01 à 1   | $\sim 2 \times 10^{-7}$ |

**Tableau 3.** Valeurs expérimentales des temps de relaxation électronique ( $\tau_S$ ), rotationnel ( $\tau_R$ ) et d'échange ( $\tau_M$ ) de solutions d' $U^{4+}$ .

Kiener et al. (Kiener et al., 1976) ont étudié par résonance magnétique nucléaire des complexes aquo d'Uranium(IV) en milieu acide entre -5 et 95 °C. Entre 40 °C et 95°C, ils attribuent l'augmentation de la relaxivité avec la température au mécanisme d'échange bien qu'ils évaluent le temps de vie d'une molécule d'eau dans la première sphère de coordination entre 10 ms et 1 s. Entre -5 et 40°C, la relaxivité varie très peu avec la température. Dans cette gamme de température, le temps de relaxation électronique est estimé à  $10^{-13}$  s. Entre 20 et 95°C,  $\tau_M$  varie de 0.15 à 0.02 s, "Ainsi les coordinats restent fixés à l'ion  $U^{4+}$  un temps suffisamment long pour subir la relaxation par l'Uranium(IV) avant que l'échange ait lieu". Dans cette gamme de température le paramètre déterminant est le temps de relaxation électronique et le processus d'échange des molécules d'eau ne peut donc être, selon nous, responsable de l'augmentation de la relaxivité. Il est intéressant de constater que les auteurs n'ont pas pris en compte l'influence du temps de corrélation rotationnel sur les valeurs de relaxivité. D'une part les valeurs élevées de  $\tau_M$  laissent supposer que la relaxivité n'est au contraire pas influencée par l'échange des molécules d'eau ; d'autre part seule la dépendance de la relaxivité au temps de relaxation électronique peut expliquer l'augmentation de la relaxivité avec la température.

Farkas et al. (Farkas et al., 2000) ont évalué le temps d'échange des molécules d'eau dans une gamme de température allant de -18 °C à 54 °C à différents champs magnétiques (9.4, 11.7 et 18.8 T) à partir de la largeur des pics et des valeurs des taux de relaxation transversale et longitudinale. Seules les données expérimentales acquises

aux valeurs les plus hautes du champ magnétique ont été utilisées pour estimer la constante de temps du processus d'échange de molécules d'eau. L'incertitude augmentant avec la température, les valeurs les plus fiables sont obtenues pour une température inférieure à 305 K. L'ajustement des valeurs à 11.7 et 18.8 T a permis d'évaluer la constante de temps,  $k_{ex}$ , entre  $5 \times 10^6$  et  $6.1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  pour une température variant de 255 à 305 K. Ces valeurs de constante de temps correspondent à une valeur de temps d'échange autour de 0.2  $\mu\text{s}$ , ce qui semble beaucoup plus réaliste que l'estimation de Kiener et al..

## 5.2. $\text{NpO}_2^+$ et $\text{PuO}_2^{2+}$

|          | $\text{NpO}_2^+$<br>(Glebov et al, 1976) | $\text{PuO}_2^{2+}$<br>(Glebov 1981) | $\text{PuO}_2^{2+}$<br>(Bardin et al, 1998) |
|----------|--|--------------------------------------|---|
| T        | 27 °C                                    | 27 °C                                | 25°C  |
| $\tau_S$ | $4.5 \times 10^{-10}$                    | $2.0 \times 10^{-10}$                | ...   |
| $\tau_R$ | $8.9 \times 10^{-11}$                    | $8.0 \times 10^{-11}$                | ...   |
| $\tau_M$ | 0.15                                     | "échange rapide"                     | $2-5 \times 10^{-5}$                        |

**Tableau 4** . Valeurs expérimentales des temps de relaxation électronique ( $\tau_S$ ), rotationnel ( $\tau_R$ ) et d'échange ( $\tau_M$ ) de solutions de  $\text{NpO}_2^+$  ou de  $\text{PuO}_2^{2+}$ .

Glebov et al. (Glebov et al., 1976) ont mesuré la dépendance du temps de relaxation longitudinale d'une solution contenant  $\text{NpO}_2^+$  dans l'intervalle de température 280 K - 391 K. Contrairement au cas d' $\text{U}^{4+}$ , une diminution de la relaxivité avec la température est observée. Ceci indique que le temps de corrélation global est déterminé par le temps d'échange des molécules d'eau ou par le temps de corrélation rotationnel. Les valeurs des différents paramètres suggèrent que cette dernière option est correcte à 300 K. Les courbes de dépendance en température des trois paramètres (temps) déterminant le temps de corrélation global indiquent qu'à basse température (263 K = -10 °C), le temps de relaxation électronique devient inférieur au temps de corrélation rotationnel, et est alors le paramètre déterminant pour la relaxivité. Par la suite Glebov et Tikhonov (Glebov et Tikhonov, 1981) réalisèrent la même étude sur l'ion  $\text{PuO}_2^{2+}$  et observèrent une diminution du taux de relaxation avec la température. Tout comme pour  $\text{NpO}_2^+$ , les paramètres essentiels sont le temps de corrélation rotationnel et le temps de relaxation électronique respectivement à haute et basse température, avec la limite haute/basse température située à 270 K. Bardin et al. (Bardin et al., 1998) ont évalué la constante de temps du processus d'échange de molécule d'eau autour de l'ion  $\text{PuO}_2^{2+}$  à 203 et 298 K mais précisent que l'incertitude sur leurs résultats est importante, à 298 K le temps de vie d'une molécule d'eau dans la première sphère de coordination varie entre 2 et  $5 \times 10^{-5}$  s. Desreux (Desreux 2004) observe également une diminution de la relaxivité avec la température pour les ions  $\text{PuO}_2^{2+}$  et  $\text{NpO}_2^+$  de 260 à 360 K.

## 6. Conclusion et ouverture

Les diverses expériences réalisées jusqu'à présent laissent supposer que les relaxivités différentes observées à température ambiante pour  $\text{NpO}_2^+$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$  et  $\text{U}^{4+}$  sont dues à des processus différents dans les ions actinyles et l'Uranium(IV). Selon la température à laquelle est réalisée l'expérience de NMRD (Nuclear Magnetic Relaxation Dispersion), le paramètre prépondérant est soit le temps de relaxation électronique (à basse température,  $< -3$  °C), soit le temps de corrélation rotationnel (à haute température). Pour  $\text{U}^{4+}$ , il semble que le paramètre principal demeure le temps de relaxation électronique (dans la gamme de température examinée). La confirmation de cette hypothèse nécessiterait de disposer de valeurs du temps de corrélation rotationnel pour l'ion  $\text{U}^{4+}$  et impliquerait d'obtenir une valeur plus élevée que celle du temps de relaxation électronique.

## Bibliographie

- Bardin N., Rubini P. and Madic C., *Radiochim. Acta* 83, 189 (1998).
- Clavaguéra-Sarrio C., Vallet V., Maynau D. and Marsden C. J., *J. Chem. Phys.* 121, 5312 (2004).
- Craw J. S., Vincent M. A., Hillier I. H. and Wallwork A. L., *J. Phys. Chem.* 99, 10181 (1995).
- Danilo C., Vallet V., Flament J.-P. and Wahlgren U., « Effets of the first hydration sphere and the bulk solvent on the spectra of the  $f^2$  isoelectronic actinide compounds : $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{NpO}_2^+$ , and  $\text{PuO}_2^{2+}$  »  
*To be submitted*
- Desreux J.-F., *Adv. Inorg. Chem.*, **57**, 381, 2004
- Farkas I., Grenthe I. and Bányai I., *J. Phys. Chem. A.* 104, 1201 (2000).
- Glebov V. A., Nikitina T. M. and Tikhonov M. F., *Koordinatsionnaya Khimiya* 2(9) (1976).
- Glebov V. A. and Tikhonov M. F., *Koordinatsionnaya Khimiya* 7(12) (1981).
- Infante I., Pereira Gomes A. S. and Visscher L., *J. Chem. Phys.* 125, 074301 (2006).
- Ismail N., Heully J.-L., Saue T., Daudey J.-P. and Marsden C. J., *Chem. Phys. Lett.* 300, 296 (1999).
- Kiener C., Folcher G., Rigny P. and Virlet J., *Can. J. Chem.* 54, 303 (1976).
- Maron L., Leininger T., Schimmelpfennig B., Vallet V., Heully J.-L., Teichteil C., Gropen O. and Wahlgren U., *Chem. Phys.* 244, 195 (1999).
- Matsika S. and Pitzer R. M., *J. Phys. Chem. A* 104, 4064 (2000).