

Étude théorique de la fluorescence du protactinium (IV) en solution aqueuse

Gwenhael Duplaix-Rata

Université de Rennes, CNRS
Institut des Sciences Chimiques de Rennes
Rennes, France
gwenhael.duplaix-rata@univ-rennes.fr

Rémi Maurice

Université de Rennes, CNRS
Institut des Sciences Chimiques de Rennes
Rennes, France
remi.maurice@univ-rennes.fr

Boris Le Guennic

Université de Rennes, CNRS
Institut des Sciences Chimiques de Rennes
Rennes, France
boris.leguennic@univ-rennes.fr

Résumé— La fluorescence du protactinium en solution aqueuse a été étudiée à l'aide d'outils de chimie quantique. Cette étude a mis en évidence le rôle déterminant des effets de solvation sur la géométrie de l'état excité d'intérêt ainsi qu'un changement de coordinence à cet état par rapport à l'état fondamental. Les spectres calculés sont globalement en accord avec l'expérience et ont aussi pu mettre en évidence une deuxième transition non observée. La suite de ce travail consistera à élucider la nature de cette nouvelle transition et expliquer pourquoi elle n'avait pas été observée expérimentalement, ainsi qu'à améliorer les modèles de solvant et la précision des spectres calculés.

I. INTRODUCTION

Les actinides représentent les atomes les plus lourds naturellement présents dans la croûte terrestre. Néanmoins, la recherche sur la chimie de ces éléments reste relativement limitée par rapport à l'ensemble des connaissances existantes pour les autres éléments. Ce phénomène peut être attribué à leurs concentrations relativement faibles dans la croûte terrestre, à l'exception des atomes de thorium et d'uranium, qui présentent une teneur analogue à celle des lanthanides [1]. Néanmoins, malgré plus d'un siècle de recherches expérimentales et théoriques, la chimie des actinides est loin d'avoir livré tous ses secrets, en particulier en ce qui concerne leurs états d'oxydation et leur spéciation en relation avec leur environnement [2-4]. Les raisons de cette complexité sont attribuées à la radioactivité expérimentale de ces éléments, et donc à la difficulté engendrée pour les étudier. Théoriquement, les études de structure électronique sont aussi rendues complexes par la corrélation électronique et les effets relativistes, ce qui explique que peu d'équipes sont spécialisées dans ce domaine.

L'étude des propriétés chimiques des actinides est essentielle non seulement pour le traitement efficace des déchets radioactifs, mais aussi pour la valorisation des déchets non radioactifs. De plus, une meilleure compréhension de ces propriétés est importante pour la gestion de leur contamination environnementale, en particulier pour prédire leurs comportements dans divers environnements chimiques. Dans ce contexte, l'étude des propriétés de luminescence offre un outil analytique précieux. Elle peut faciliter la caractérisation et la surveillance des déchets radioactifs, contribuer à l'avancement de la valorisation des actinides par des processus photochimiques et aider à évaluer la dispersion environnementale.

Dans le secteur de l'énergie nucléaire, le combustible principal utilisé actuellement est l'uranium enrichi. Cependant, l'uranium est une ressource non renouvelable dont la disponibilité dans la lithosphère est limitée. L'uranium naturel se compose d'environ 0,72 % de ^{235}U (isotope fissile), et de 99,27 % de ^{238}U (isotope fertile) [5, 6]. En raison de la nature

limitée de cette ressource et de la consommation croissante d'énergie, le développement de combustibles nucléaires alternatifs devient de plus en plus important. L'une de ces alternatives est le thorium, qui peut être utilisé pour produire l'isotope fissile ^{233}U , par irradiation neutronique, ce qui constitue la base du cycle au thorium. Il convient de noter que le ^{232}Th représente 99,98% du thorium naturel et est environ quatre fois plus abondant dans la croûte terrestre que l'uranium [7, 8]. Par conséquent, cette réaction peut produire du combustible sans passer par le processus conventionnel d'enrichissement de l'uranium et peut être utilisée dans certains réacteurs nucléaires spécifiques [9, 10].

Dans le cycle au thorium, le protactinium est un élément intermédiaire. Étant donné que cet élément est rare dans la croûte terrestre et qu'il peut être généré artificiellement pour les applications, il est essentiel de comprendre ses propriétés chimiques. Dans cette étude, nous nous sommes concentrés sur ses propriétés de luminescence via une approche théorique, propriétés qui n'ont pour l'instant pas été étudiées de façon théorique pour cet élément. À ce jour, seuls des spectres expérimentaux ont été rapportés, obtenus dans diverses concentrations et type d'acides [11-13]. Ces résultats n'ont pour l'instant pas suffi à expliquer ou à rationaliser pleinement le phénomène de luminescence. Par conséquent, l'objectif de cette étude est de comprendre ce processus, en mettant particulièrement l'accent sur l'émission. Ce choix s'explique par le fait qu'une première étude sur l'absorption est en cours de finalisation et que ce travail s'inscrit dans la continuité de celle-ci.

II. MÉTHODOLOGIE

Les optimisations de géométrie à l'état fondamental ont été réalisées à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [14] dans le formalisme dit non restreint (uDFT), tandis que celles de l'état excité d'intérêt ont été effectuées à l'aide de la DFT dépendante du temps (TD-DFT) [15]. La fonctionnelle hybride PBE0 [16] a été utilisée avec le jeu de bases def2-TZVP [17] pour les atomes d'oxygène et d'hydrogène. Pour l'atome de protactinium, le pseudopotentiel relativiste de Stuttgart-Cologne avec un jeu segmenté de bases a été utilisé (ECP60MWB_SEG) [18, 19]. Ces optimisations ont été réalisées à l'aide du logiciel Gaussian 16 [20] en phase gazeuse, avec un modèle de solvation implicite (PCM) et avec un modèle de solvant explicite. Pour les calculs PCM, le modèle Conductor-like PCM (C-PCM) [21] a été retenu, en utilisant des paramètres conformes à ceux rapportés dans une étude précédente [22]. Pour le modèle de solvation explicite, celui-ci, a été construit à l'aide du module SOLVATOR du logiciel ORCA 6 [23] pour disposer 60 molécules d'eau autour du cluster $[\text{Pa}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$. Après chaque placement, une optimisation structurale a été effectuée

au niveau GFN2-xTB [24]. À partir de la structure solvatée obtenue, la deuxième et une partie de la troisième sphère de solvation ont été sélectionnées, produisant un système final contenant 42 molécules d'eau autour du cluster. Cette structure a ensuite été directement réoptimisée en phase gazeuse.

Les calculs SA-CASSCF/CASPT2/SOC [25-27] ont été faits à géométries fixes, en utilisant la base ANO-RCC-VTZP [28] pour tous les atomes. Les effets relativistes scalaires ont été pris en compte à l'aide de l'hamiltonien de Douglas-Kroll-Hess au second ordre [29]. L'espace actif a été systématiquement construit pour inclure les orbitales $5f$ et $6d$ de l'actinide (1 électron dans 12 orbitales). Tous les calculs ont été effectués en phase gazeuse à l'aide du logiciel OpenMolcas 19 [30].

La notation utilisée pour les différents systèmes correspond aux environnements spécifiques du complexe de protactinium. Le système **1** représente le complexe en phase gazeuse. Le système **2** inclut le modèle de solvant implicite et le système **3** comprend l'environnement de solvant explicite (le complexe plus les 42 molécules d'eau précédemment mentionnées). Ce schéma de notation s'applique aux calculs à l'état fondamental. Pour les systèmes à l'état excité, un astérisque est ajouté à la dénomination du système correspondant.

III. RÉSULTATS ET DISCUSSION

A. Géométrie de l'état fondamental

En nous appuyant sur deux études précédentes utilisant des approches statiques et dynamiques [13, 31], nous avons considéré la coordination de neuf molécules d'eau autour de l'actinide en milieu non complexant. Sur la base de considérations de symétrie, deux géométries de coordination idéalisées ont été examinées : la géométrie antiprismatique carrée capée (symétrie D_{3h}) et la géométrie prismatique trigonale tricapée (symétrie C_{4v}). Afin de déterminer la géométrie la plus stable à l'état fondamental, des optimisations géométriques des deux motifs structuraux ont été réalisées en phase gazeuse, en utilisant différents placements initiaux pour les atomes d'hydrogène. Les résultats ont montré que toutes les structures ont convergé soit vers la conformation D_{3h} , soit vers une structure sans aucun élément de symétrie, correspondant au groupe ponctuel C_1 (analyse de symétrie excluant les atomes d'hydrogène). Ces résultats indiquent que seule la structure D_{3h} représente une géométrie stable en phase gazeuse à l'état fondamental.

TABLEAU I – Distance moyenne Pa-O pour différents systèmes et approches. L'incertitude est donnée par l'écart type de la distribution pour les neuf distances ou par l'incertitude expérimentale.

Systèmes	Cette étude		
	1	2	3
$d(\text{Pa-O}) / \text{\AA}$	2.477 ± 0.012	2.428 ± 0.010	2.440 ± 0.045
Systèmes	Autres études		
	Statique [13]	Dynamique [31]	Exp. [13]
$d(\text{Pa-O}) / \text{\AA}$	2.471 ± 0.045	2.45 ± 0.034	2.43 ± 0.02

Suite à cela, des optimisations géométriques ont été réalisées avec plusieurs niveaux de modèles de solvant. Les

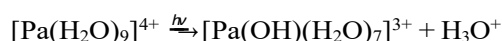
distances moyennes des liaisons Pa-O pour chaque système sont re- groupé dans le Tableau I. Comme prévu, la prise en compte des effets de solvation entraîne une contraction de la longueur moyenne des liaisons Pa-O, ce qui rapproche les valeurs calculées des mesures expérimentales. De plus, l'incertitude de la distance moyenne Pa-O est d'environ 0.01 Å pour les systèmes ayant des environnements isotropes (systèmes 1 et 2), tandis qu'elle augmente d'environ 0.04 Å dans le modèle de solvant explicite. Cette variation est attribuée à la nature anisotrope de l'enveloppe de solvation explicite.

Afin d'étudier les états excités du système, des calculs SA-CASSCF/CASPT2/SOC ont été effectués sur chaque cluster $[\text{Pa}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$. Par ces résultats, nous avons identifié les doublets de Kramers (KD) par les termes spectroscopiques avec lesquels ils corrént, notamment vis-à-vis des couches électroniques $5f$ et $6d$. Plus précisément, KD1, KD2 et KD3 sont associés au terme $^2F_{5/2}$ (6 énergies dégénérées deux à deux, soit trois niveaux d'énergie), tandis que KD4 à KD7 correspondent au multiplet $^2F_{7/2}$ (8 énergies dégénérées deux à deux, soit quatre niveaux d'énergie). Les deux niveaux suivants, KD8 et KD9, corrént avec $^2D_{3/2}$, et les trois derniers (KD10, KD11 et KD12) avec $^2D_{5/2}$.

CASSCF/CASPT2/SOC ont été effectués sur chaque cluster $[\text{Pa}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$. Par ces résultats, nous avons identifié les doublets de Kramers (KD) par les termes spectroscopiques avec lesquels ils corrént, notamment vis-à-vis des couches électroniques $5f$ et $6d$. Plus précisément, KD1, KD2 et KD3 sont associés au terme $^2F_{5/2}$ (6 énergies dégénérées deux à deux, soit trois niveaux d'énergie), tandis que KD4 à KD7 correspondent au multiplet $^2F_{7/2}$ (8 énergies dégénérées deux à deux, soit quatre niveaux d'énergie). Les deux niveaux suivants, KD8 et KD9, corrént avec $^2D_{3/2}$, et les trois derniers (KD10, KD11 et KD12) avec $^2D_{5/2}$.

B. Du changement de coordinence à l'état excité

À la suite de l'analyse des états excités à la géométrie de l'état fondamental, nous avons identifié KD8, le premier état excité ayant un électron $6d$, comme l'état responsable de l'émission observée expérimentalement. Par conséquent, des optimisations géométriques ont été effectuées pour cette racine à l'aide de la méthode TD-DFT. Ces optimisations ont révélé des différences significatives en fonction de l'environnement considéré. Dans le modèle en phase gazeuse (système **1***), l'optimisation a conduit à la dissociation d'une molécule d'eau de la sphère de coordination. Au cours de ce processus, un transfert de proton s'est produit entre une molécule d'eau coordonnée et celle dissociée, entraînant la formation d'un ion oxonium. Cet ion a ensuite été libéré du complexe, quittant ainsi le système moléculaire. Ce résultat peut être écrit sous la forme de la réaction suivante :

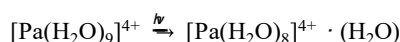


Une telle réaction est toutefois peu probable en solution aqueuse. Pour tester cette hypothèse, des optimisations à l'état excité ont été réalisées en incorporant les effets de solvation (systèmes **2*** et **3***). Pour le premier cas, la dissociation d'une molécule d'eau a de nouveau été observée, mais sans transfert de protons. Le ligand dissocié est resté confiné dans la deuxième

sphère de coordination. En revanche, le modèle de solvation explicite a initialement suivi une voie de dissociation similaire, mais la structure s'est finalement stabilisée par un transfert de protons amenant à la formation d'un ion oxonium, contrairement au modèle implicite, mettant en évidence une influence des modèles de solvation sur la spéciation à l'état excité.

Afin de valider ou d'écarter la formation et le départ d'un ions oxonium, des géométries ont été sélectionnées pour faire des calculs avec la méthode SA-CASSCF/CASPT2/SOC, plus précise que l'approche TD-DFT. Les résultats de ces calculs ont montré que, pour le système **2***, l'état KD8 suit qualitativement la même trajectoire dissociative. En revanche, pour le système **3***, un minimum de l'énergie apparaît en cours de trajectoire. Au-delà de ce point, l'inclusion du couplage spin-orbite entraîne une déstabilisation de l'état excité. Cependant, lorsque le couplage spin-orbite est omis, la stabilisation se poursuit jusqu'au transfert de proton. Le couplage spin-orbite est donc ici non-innocent vis-à-vis de la spéciation.

Les résultats et interprétations présentés ci-dessus corroborent l'hypothèse initiale selon laquelle les effets du solvant jouent un rôle essentiel dans la modulation du transfert de protons pendant la relaxation. Plus précisément, l'optimisation géométrique de l'état KD8 indique qu'une molécule d'eau coordonnée est déplacée dans la deuxième sphère de coordination. Ce changement structural est cohérent avec les observations faites pour un système analogue : la structure à l'état excité du Ce(III), qui a la même configuration de valence dans la couche 4f[32]. Le processus de relaxation de l'état KD8 peut donc être modélisé par la réaction suivante :



Une analyse structurale a ensuite été réalisée sur les géométries optimisées obtenues dans l'état excité KD8. La première étape consistait à évaluer la symétrie des structures relaxées. Lorsque les atomes d'hydrogène et la molécule d'eau dissociée étaient exclus de l'analyse, tous les systèmes ont convergé vers une géométrie compatible avec le groupe ponctuel D_{4d} . Cela indique que, malgré la perte d'un ligand, le cœur de l'environnement de coordination conserve un degré élevé de symétrie dans l'état excité. Dans un deuxième temps, une analyse géométrique quantitative a été effectuée, dont les résultats sont résumés dans le Tableau II. Comme prévu, le départ d'une molécule d'eau coordonnée entraîne une contraction globale de la longueur moyenne de la liaison Pa-O.

TABLEAU II – Distance moyenne Pa-O pour trois systèmes considérés à l'état excité. L'incertitude est donnée par l'écart type de la distribution pour les huit distances. Les valeurs $d_{\text{CS}2}$ correspondent à la distance avec la molécule d'eau dissociée.

Systèmes	1*	2*	3*
$d_{\text{Cluster}}(\text{Pa-O}) / \text{\AA}$	2.421 ± 0.190	2.349 ± 0.037	2.359 ± 0.023
$d_{\text{CS}2}(\text{Pa-O}) / \text{\AA}$	$+\infty$	4.162	3.386

C. Calcul de spectres d'émission théoriques

L'évaluation des propriétés optiques de l'état excité a été faite au niveau SA-CASSCF/CASPT2/SOC. Cependant, le

système **1*** a été exclu de cette partie de l'étude en raison de la dissociation non chimique de l'ion oxonium. Les spectres de fluorescence correspondant aux deux systèmes solvatés sont présentés dans la Figure I. Dans les deux systèmes, le pic d'émission dominant provient de la transition KD8 $\rightarrow$ KD1. Cependant, la transition KD8 $\rightarrow$ KD2 contribue également de manière significative à la forme spectrale globale. La présence de cette transition secondaire introduit une asymétrie dans la bande d'émission correspondant à la transition $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$, ce qui est conforme aux observations expérimentales.

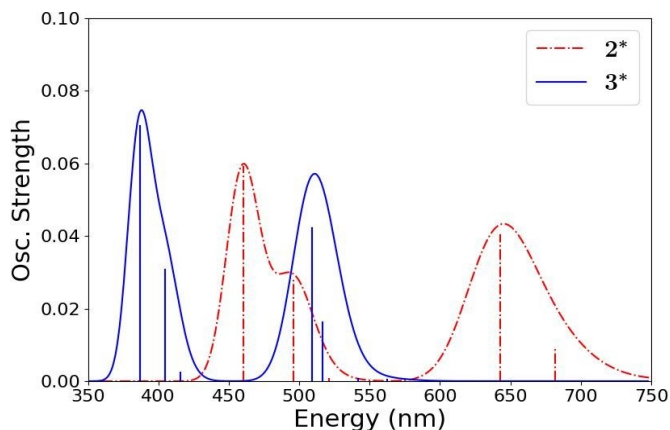


FIGURE I – Spectre de fluorescence du cluster $[\text{Pa}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+} \cdot (\text{H}_2\text{O})$ pour les systèmes **2*** et **3***. Les différents pics verticaux correspondent aux forces d'oscillateur pondérées par la population de Boltzmann, et les courbes sont générées par ajustement gaussien de cette dernière avec un paramètre d'élargissement de 0.1 eV.

Les deux spectres présentent une transition active du terme $^2D_{3/2}$ au terme $^2F_{7/2}$ — formellement interdite par les règles de sélection des dipôles électriques en raison du changement requis du moment cinétique total ($\Delta J = +2$). Nous travaillons actuellement à expliquer l'intensité de cette transition par une analyse fine des fonctions d'onde d'intérêt, à partir de l'utilisation du programme NewMag, développé en collaboration avec D.-C. Sergentu de l'Université Alexandru Ioan Cuza de Iasi.

IV. CONCLUSION

La fluorescence du protactinium peut être étudiée par des outils théoriques, en faisant très attention au niveau de calcul et au modèle de solvant. Des travaux sont en cours pour élucider l'origine de la deuxième transition obtenue dans les calculs et d'expliquer pourquoi elle n'avait pas été observée expérimentalement, ainsi que pour améliorer et mieux décomposer les différents couplages entre les modèles de solvant, la structure électronique et la spéciation du protactinium(IV) à l'état excité d'intérêt.

V. FINANCEMENT

Ce travail est soutenu en partie par le programme "PHC Brancusi" (numéro de projet : 51686YA), financé par le ministère de l'Europe et des Affaires étrangères (MEAE) et le ministère chargé de l'Enseignement supérieur et de la Recherche (MESR) et par l'Agence nationale de la recherche (ANR) au titre du projet ANR-21-CE29-0027. Le programme D.-C. Sergentu est soutenu en partie par le programme "PHC Brancusi" (numéro de projet : PN-IV-P8-8.3-PM-RO-FR-

VI. CONFLIT D'INTÉRÊTS

Les auteurs déclarent n'avoir aucun lien d'intérêt en relation avec cet article.

RÉFÉRENCES

- [1] OJOVAN, M.; LEE, W. in *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation (Second Edition)*, OJOVAN, M., LEE, W., éd., Second Edition; Elsevier : Oxford, 2014, p. 21-30.
- [2] NATRAJAN, L. S.; SWINBURNE, A. N.; ANDREWS, M. B.; RANDALL, S.; HEATH, S. L. *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, 266-267, Recent Developments in the Chemistry of the Actinide (5f) Elements, 171-193.
- [3] MURPHY, W. M.; SHOCK, E. L. in *Mineralogy, Geochemistry, and the Environment*, BURNS, P. C., FINCH, R. J., éd.; De Gruyter : Berlin, Boston, 1999, p. 221-254.
- [4] MAHER, K.; BARGAR, J. R.; BROWN, G. E. J. *Inorganic Chemistry* **2013**, 52, PMID : 23137032, 3510-3532.
- [5] SRIVASTAVA, R. R.; PATHAK, P.; PERWEEN, M. in *Uranium in Plants and the Environment*, GUPTA, D.K., WALTHER, C., éd.; Springer International Publishing : Cham, 2020, p. 69-89.
- [6] GRENTHE, I.; DROŹDŹYŃSKI, J.; FUJINO, T.; BUCK, E. C.; ALBRECHT-SCHMITT, T. E.; WOLF, S. F. in *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, MORSS, L. R., EDELSTEIN, N. M., FUGER, J., éd.; Springer Netherlands : Dordrecht, 2006, p. 253-698.
- [7] MYASOEDOV, B. F.; KIRBY, H. W.; TANANAEV, I. G. in *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, MORSS, L. R., EDELSTEIN, N. M., FUGER, J., éd.; Springer Netherlands : Dordrecht, 2006, p. 161-252.
- [8] KURNIAWAN, T. A.; OTHMAN, M. H. D.; SINGH, D.; AVTAR, R.; HWANG, G. H.; SETIADI, T.; LO, W.-h. *Annals of Nuclear Energy* **2022**, 166, 108736.
- [9] CHRONEOS, A.; GOULATIS, I.; DASKALOPULU, A.; TSOUKALAS, L. H. *Progress in Nuclear Energy* **2023**, 164, 104839.
- [10] DAVIS, V.; HITT, G. W.; RICHARDS, S.; GARIAZZO, C.; GODDARD, B. *Nuclear Engineering and Technology* **2025**, 57, 103266.
- [11] MITSUJI, T. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2006**, 40, 2091-2095.
- [12] MARQUARDT, C. M.; PANAK, P. J.; APOSTOLIDIS, C.; MORGENSTERN, A.; WALTHER, C.; KLENZE, R.; FANGHÄNEL, T. *Radiochimica Acta* **2004**, 92, 445-447.
- [13] BANIK, N. I.; VALLET, V.; RÉAL, F.; BELMECHERI, R. M.; SCHIMMELPFENNIG, B.; ROTHE, J.; MARSAC, R.; LINDQVIST-REIS, P.; WALTHER, C.; DENECKE, M. A.; MARQUARDT, C. M. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 453-457.
- [14] COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. *Chemical Reviews* **2012**, 112, PMID : 22191548, 289-320.
- [15] CASIDA, M.; HUIX-ROTLLANT, M. *Annual Review of Physical Chemistry* **2012**, 63, 287-323.
- [16] ADAMO, C.; BARONE, V. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, 110, 6158-6170.
- [17] WEIGEND, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057-1065.
- [18] KÜCHLE, W.; DOLG, M.; STOLL, H.; PREUSS, H. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, 100, 7535-7542.
- [19] CAO, X.; DOLG, M. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM* **2004**, 673, 203-209.
- [20] FRISCH, M. J. et al. *Gaussian-16 Revision C.01*, Gaussian Inc. Wallingford CT, 2016.
- [21] BARONE, V.; COSSI, M. *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, 102, 1995-2001.
- [22] OHER, H.; DELAFOULHOUZE, J.; RENAULT, E.; VALLET, V.; MAURICE, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, 25, 10033-10041.
- [23] NEESE, F. *WIREs Computational Molecular Science* **2025**, 15, e70019 CMS-1186.R1, e70019.
- [24] BANNWARTH, C.; EHLERT, S.; GRIMME, S. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2019**, 15, PMID : 30741547, 1652-1671.
- [25] ROOS, B. O. in *Advances in Chemical Physics*; John Wiley & Sons, Ltd : 1987, p. 399-445.
- [26] ANDERSSON, K.; MALMQVIST, P. A.; ROOS, B. O.; SADLEJ, A. J.; WOLINSKI, K. *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, 94, 5483-5488.
- [27] MALMQVIST, P. Å.; ROOS, B. O.; SCHIMMELPFENNIG, B. *Chemical Physics Letters* **2002**, 357, 230-240.
- [28] ROOS, B. O.; LINDH, R.; MALMQVIST, P.-Å.; VERYAZOV, V.; WIDMARK, P.-O. *Chemical Physics Letters* **2005**, 409, 295-299.
- [29] NAKAJIMA, T.; HIRAO, K. *Chemical Reviews* **2012**, 112, PMID : 21678899, 385-402.
- [30] FDEZ. GALVAN, I. et al. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2019**, 15, PMID : 31509407, 5925-5964.
- [31] ACHER, E.; MASELLA, M.; VALLET, V.; REAL, F. *Phys. Chem.* **2020**, 22, 2343-2350.
- [32] LINDQVIST-REIS, P.; RÉAL, F.; JANICKI, R.; VALLET, V. *Inorganic Chemistry* **2018**, 57, PMID : 30091594, 10111-10121.