

FROM RESEARCH TO INDUSTRY

cea

www.cea.fr

Stabilité des fluorures de protactinium en solution acide :
étude par Dynamique Moléculaire Quantique

Bruno Siberchicot

CEA /DAM/DIF

Jean Aupiais (DASE) et Claire Le Naour (IPN Orsay)

25^e Congrès Général
de la Société Française
de Physique 



Quid de l'existence et de la stabilité de l'ion **PaF₄⁺** en solution?

PaF₈³⁻ , **PaF₇⁻²** , **PaF₆⁻¹** , **PaF₅,...** **PaF₄⁺**, **PaOF₅²⁻** ... **PaO₂F,...**

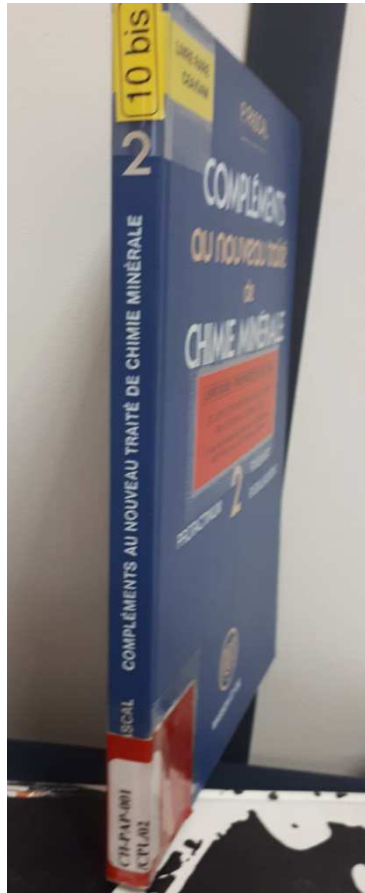
De la physique du solide à la chimie des solutions

→ **Dynamique Moléculaire Quantique à 298 K**

possibilité d'évolution libre du système

géométrie, Hydratation.....

170 pages



Pa: premier actinide avec électron f $5f^26d^7s^2$
 colonne de Nb et Ta (et Db) propriétés proches

1913: K. F. Fajans et O.H. Göhring

1918: O. Hahn et L. Meitner

Milieu naturel: sol, roches, eaux (0,1 pCi/g)

Toxicité $Pa^{231} > Pu^{238}$

en solution un seul degré d'oxydation stable Pa(V)

solutions complexantes: oxo ou hydroxo

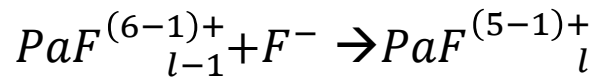
→ Mélanges d'espèces plus ou moins complexés et hydrolysées

★ 58 140.12 3699 3,1 1071 6,78 Ce [Xe]4f ^{5d} 6s ² Cérium	59 140.9077 3785 3,4 1204 6,77 Pr [Xe]4f ^{5d} 6s ² Praseodymium	60 144.24 3341 3 1289 7,00 Nd [Xe]4f ^{6d} 6s ² Nodymium	61 (145) 3 3785 1204 6,475 Pm [Xe]4f ^{6s} Prométhium	62 150. 2064 3,2 1345 7,54 Sm [Xe]4f ^{6s} Samarium	63 151.96 1870 3,2 1090 5,26 Eu [Xe]4f ^{6s} Europium	64 157,25 3496 3 1630 7,99 Gd [Xe]4f ^{6d} 6s ² Gadolinium	65 158.9254 3496 3,4 1630 8,27 Tb [Xe]4f ^{6s} Terbium	66 162.50 2966 3 1682 8,80 Dy [Xe]4f ^{6s} Dysprosium	67 164.9304 2966 3 1743 9,05 Ho [Xe]4f ^{6s} Holmium	68 167.26 3196 3 1818 9,33 Er [Xe]4f ^{6s} Erbium	69 168.9342 2220 3,2 1618 9,33 Tm [Xe]4f ^{6s} Thulium	70 173.04 1467 3,2 1097 6,88 Yb [Xe]4f ^{6s} Ytterbium	71 174.967 3668 3 1936 9,84 Lu [Xe] 4f ¹⁴ 6d ¹ 6s ² Lutetium
★ 90 232.0381 5061 2028 11,7 Th [Rn]6d ^{7s} Thorium	91 231.0369 5,4 4407 18,90 Pa [Rn]5f ^{6d} 7s ² Protactinium	92 238.0289 5,4 4407 20,4 U [Rn]5f ^{6d} 7s ² Lutetium	93 237.0482 6,5,4,3 3503 19,8 Np [Rn]5f ^{6d} 7s ² Neptunium	94 (244) 6,5,4,3 3503 19,8 Pu [Rn]5f ^{7s} Plutonium	95 (243) 6,5,4,3 2880 13,6 Am [Rn]5f ^{7s} Americium	96 (247) 6,5,4,3 3440 13,511 Cm [Rn]5f ^{6d} 7s ² Curium	97 (247) 4,3 900 Bk [Rn]5f ^{7s} Berkelium	98 (251) 3 900 Cf [Rn]5f ^{7s} Californium	99 (252) 3 Eis [Rn]5f ^{7s} Einsteinium	100 (257) 3 Fm [Rn]5f ^{7s} Fermium	101 (258) 3 Md [Rn]5f ^{7s} Mendelevium	102 (259) 3 No [Rn]5f ^{7s} Nobelium	103 (260) 3 Lr [Rn]5f ^{6d} 7s ² Lawrencium

Milieu fluorhydrique $10^{-3}M < HF < 6-8 M \rightarrow PaF_7^{2-}$
 $> 8 \rightarrow PaF_8^{3-}$

$< 10^{-3}M \rightarrow$ oxo-fluoro ou
hydroxo-fluoro

domaines de stabilités étroits



2 fluorocomplexes purs stables: PaF_8^{3-} , PaF_7^{2-}

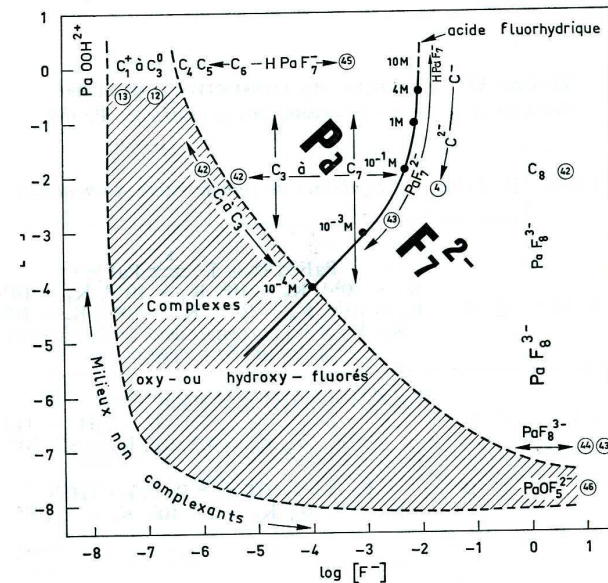
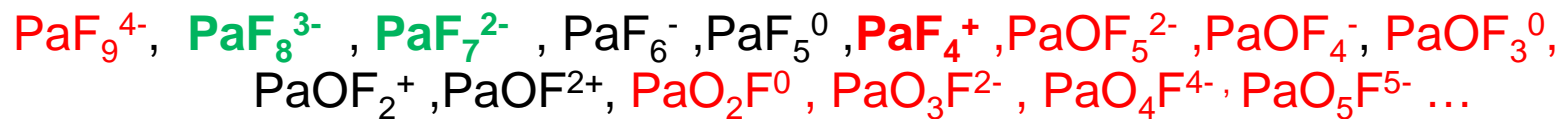


FIG. 15. — Ensemble des espèces de Pa(V) proposées pour expliquer le comportement du protactinium pentavalent en milieux fluorhydriques. Les références sont indiquées par les nombres inscrits dans un cercle (HF , $pK \sim 4$, $[HF_2^-]/[HF][F^-] = 4$) (d'après R. GUILLAUMONT et al. (1)).

→ Série



Code ABINIT DFT-GGA

Formalisme: ondes planes PAW

Échange-corrélation: PBE

Effets scalaires relativistes + CSO

Relaxation: à 0K → H dissociation

Dynamique: 298K, d=1 → H formation

Solvatation: 96 molécules d'eau

→ > 2^{ème} sphère d'hydratation

Ions chargés: corrections électrostatiques

$$E^\infty = E(L) + \frac{1}{2} \frac{\alpha q^2}{\epsilon L \cdot 4\pi}$$

→ 5000/7000 pas $\Delta t=0,48$ fs

STRUCTURES À 0 K, DISSOCIATION

$$\Delta H_{\text{diss}} = H(\text{PaO}_n\text{F}_m) - H(\text{Pa}) - 1/2n H(\text{O}_2) - mH(\text{F})$$

→ Exp: PaF_5 : $\Delta H_{\text{diss}} = -741 \text{ kcal/mol}$

→ 3 séries:

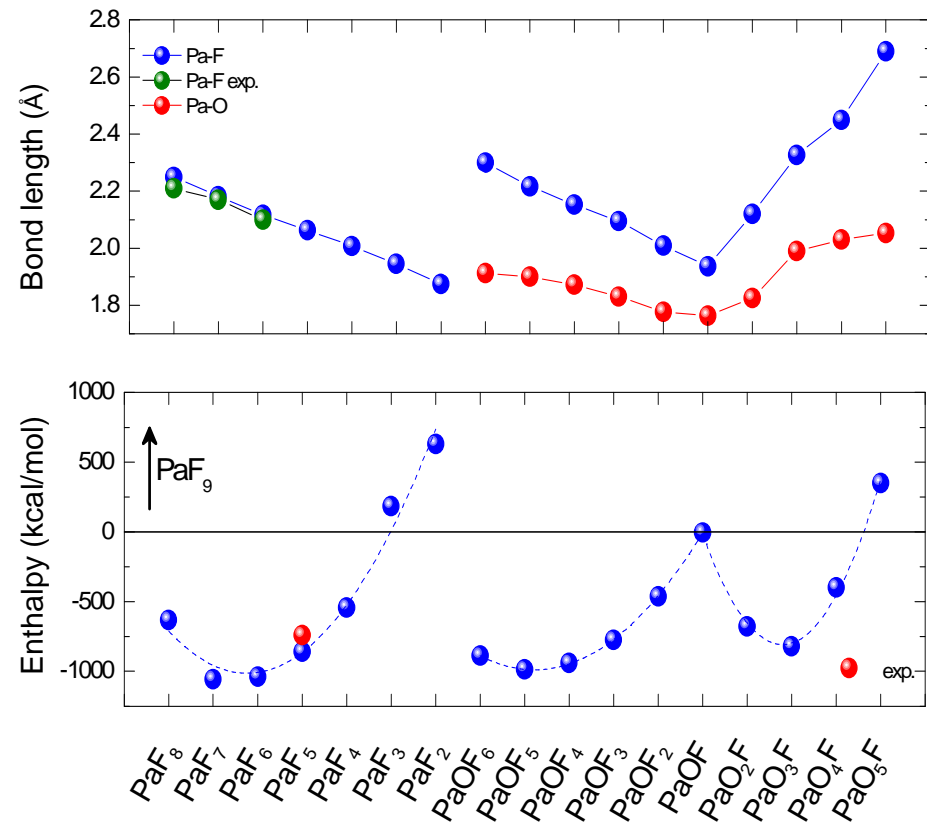
PaF_8 , PaF_7 , PaF_6 , PaF_5 , PaF_4
 PaOF_5 , PaOF_4 , PaOF_3 , PaOF_2 , PaOF
 PaO_2F , PaO_3F ...

PaF_9 $\Delta H_{\text{diss}} > 0$ instable

→ Longueurs de liaisons d ↓ pour $\Delta H_{\text{diss}} \uparrow$
 Série: + d court → - stable

minimum pour PaOF $\Delta H_{\text{diss}} = -4 \text{ kcal/mol}$

Accords calculs ADF D. Guyaumont (2009)



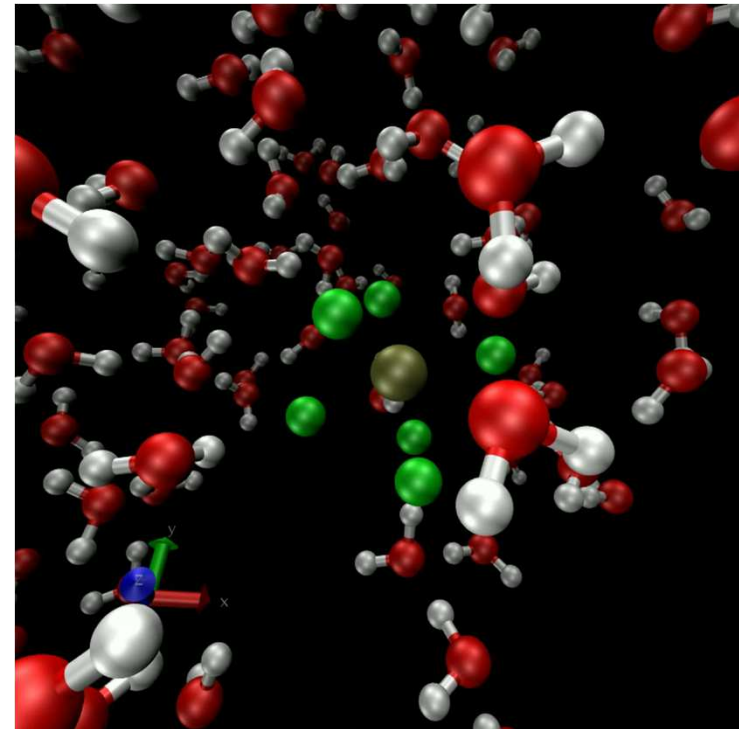
Pa^{V} → coordinance 8 dans l'eau
max pour les ions

Sphère de coordination: fluor, oxygène et H_2O

$D^1 (\text{Pa}-\text{OH}_2) \approx 2,41 \text{ \AA}$, $D^2 (\text{Pa}-\text{OH}_2) \approx 4,6 \text{ \AA}$

PaF_6 , H_2O

	N	ΔH^L
PaF_8^{-3}	8	
PaF_7^{-2}	7	
$\text{PaF}_6^{-1} \rightarrow 1 \text{ H}_2\text{O}$	7	
$\text{PaF}_5^0 \rightarrow 1 \text{ H}_2\text{O}$	6	-62
$\text{PaF}_4^{+1} \rightarrow 3 \text{ H}_2\text{O}$	7	
$\text{PaOF}_5^{-2} \rightarrow 1 \text{ H}_2\text{O}$	7	
$\text{PaOF}_4^{-1} \rightarrow 1 \text{ H}_2\text{O}$	6	
$\text{PaOF}_3^0 \rightarrow 3 \text{ H}_2\text{O}$	7	
$\text{PaOF}_2^{+1} \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$	5	
$\text{PaOF}^{+2} \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$	4	
$\text{PaO}_2\text{F}^0 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$	5	-52
$\text{PaO}_3\text{F}^{-2} \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$	6	



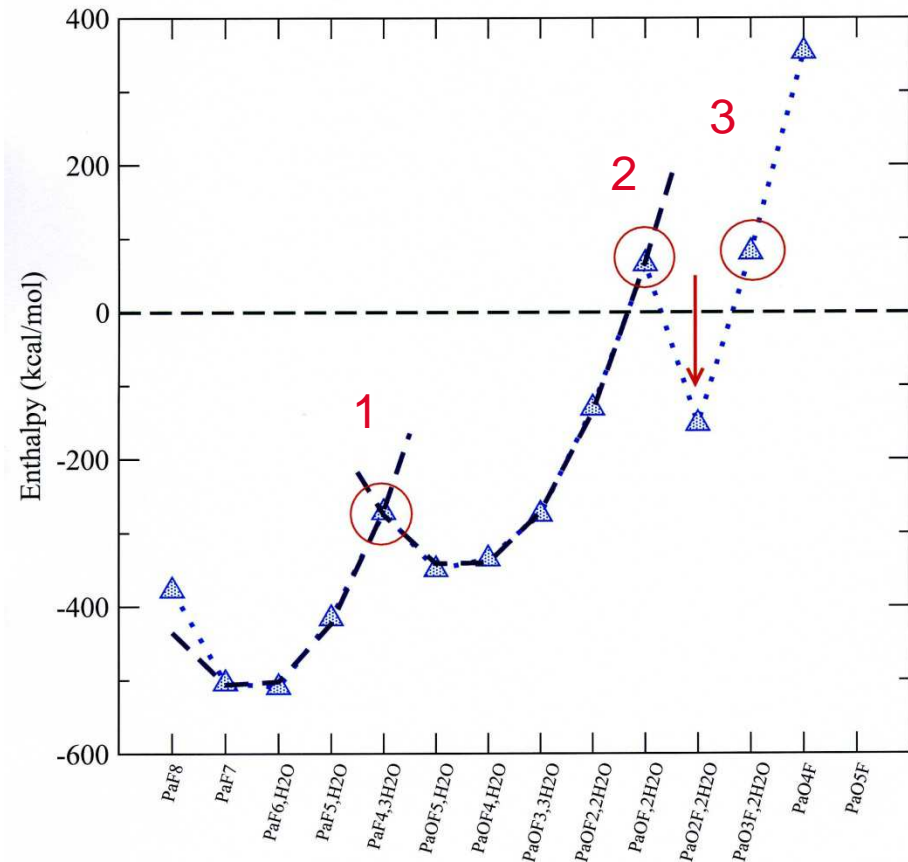
$$\Delta H_F = H(\text{PaO}_n\text{F}_m) - H(\text{Pa}^{\text{mét}}) - 1/2 H(\text{O}_2^g) - H(\text{F}^g) \quad (P=0, T=298 \text{ K})$$

- 1- $\text{PaF}_4^{+1}, 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PaF}_4\text{OH}^0, 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$
→ réponse à la question initiale
- 2- $\text{PaOF}^{+2}, 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PaOFOH}^{+1}, \text{H}_3\text{O}^+$
 $\text{PaOFOH}^{+1} \rightarrow \text{PaO}_2\text{F}^0 + \text{H}_3\text{O}^+$
- 3- $\text{PaO}_3\text{F}^{-2} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{PaO}_2\text{F}^0, 2\text{H}_2\text{O}$
→ hydroxydes

PaF_7 ; $\text{PaF}_6, \text{H}_2\text{O}$; $\text{PaF}_5, \text{H}_2\text{O}$

$\text{PaOF}_5, \text{H}_2\text{O}$; $\text{PaOF}_4, \text{H}_2\text{O}$; $\text{PaOF}_3, \text{H}_2\text{O}$; $\text{PaOF}_2, 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{PaOF}, 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{PaO}_2\text{F}, 2\text{H}_2\text{O}$ et PaF_4OH^0



Actinyls

$(\text{UO}_2^{2+}, \text{NpO}_2^+, \dots) \rightarrow$ ions dioxo
 PaO_2^+ n'existe pas \rightarrow seul ion oxo PaO^{3+}

liaison <i>trans</i> UO^{4+}		PaO^{3+}	
HOMO U $5f z_{(5z^2-4r^2)}, 6d_z^2, 7s, 7p$	+ O $2p_z$	Pa $5f z_{(5z^2-4r^2)}, 6d_z^2, 7s$	+ O $2p_z$
HOMO 1 U $5f$	+ O $2p_y$	Pa $5f, 6d_{yz}$	+ O $2p_y$
HOMO 2 U $5f$	+ O $2p_x$	Pa $5f, 6d_{xz}$	+ O $2p_x$

\rightarrow Orbitale anti-liante Pa $6d_{xz}$ + O $2p_x \rightarrow$ **déstabilisation du dioxo**

Hypothèse $\text{PaO}_2\text{F}, 2\text{H}_2\text{O}$: Fluor en position *cis* modifie la liaison chimique
 \rightarrow Pa $6d_{xz}$ **n'intervient plus dans la liaison Pa – O**
 \rightarrow DOS