

Radiochimie fondamentale :  
Recherche transversale amont guidée par les calculs

Claire Le Naour, Melody Maloubier, Julie Champion et Rémi Maurice

Prospectives IN2P3 – Séminaire thématique du GT11

Strasbourg, 5 février 2019



- 1 Contexte et positionnement
- 2 Les calculs en aval des expériences : généralités et morceaux choisis
- 3 Les calculs en amont des expériences : preuve de concept
- 4 Prospectives de radiochimie fondamentale

# Introduction générale :

- La chimie des éléments radioactifs :

- ➔ demeure mal connue et exploitée pour les éléments les plus rares
- ➔ pourtant, elle est partout : environnement, énergie, santé, ...
- ➔ avec les calculs théoriques actuels → prédictions ⇒ ruptures

- De la nécessité d'une radiochimie fondamentale forte :

- ➔ précisions :
  - la démarche 'fondamentale', rigoureuse, vise la compréhension
  - la distinction fondamental/appliqué n'est pas lié aux objets !
- ➔ les applications nécessitent connaissances et intuition :
  - éléments plutôt connus → capitaliser sur ce qu'on connaît déjà
  - éléments rares (e.g. Po, Pa, etc.) → on est vite limité !
- ➔ piloter les études de chimie fond. par les calculs → MP RCT

# Le MP “Radiochimie théorique” (RCT) :

- Théories pour l'expérience et expériences de référence :

→ mise au point de méthodologies de calcul :

- approche “statique” → structure électronique + environnement
- approche “dynamique” → propag. des pos. des noyaux avec  $t$
- couplages “statique” ↔ “dynamique”

⇒ validation par la théorie (niveau supérieur) ou l'expérience

→ expériences de référence :

- doivent correspondre à un processus fond. bien identifié
- les erreurs expérimentales doivent rester au pire “raisonnables”

→ réalisation de calculs prédictifs :

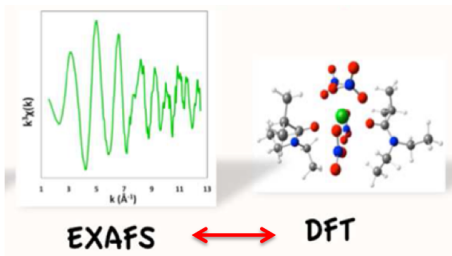
- expériences de type “premières mondiales” ⇒ impact
- preuves de concept ⇒ justifier la nécessité de projets d'ampleur

# Expériences emblématiques en radiochimie (1/3) :

- Spectroscopies d'absorption :

→ rayons X (SOLEIL ou ESRF) :

- XANES → nombres d'oxydation, symétries locale, *etc.*
- EXAFS → sphères de coordination (natures et positions des at.)
- on a besoin d'une structure de départ pour la raffiner ↔ calculs

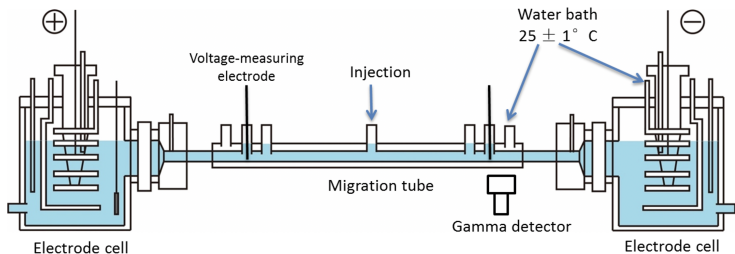


→ UV-Vis → les calculs nous informent sur la nature des trans. el.

## Expériences emblématiques en radiochimie (2/3) :

- Migration d'espèces sous champ électrique :

- électrophorèse capillaire
- appareil dédié d'électromigration :



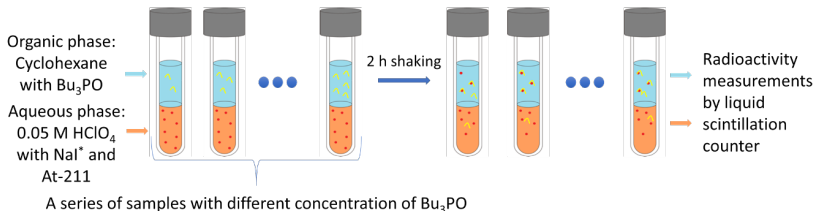
- charges moléculaires (au moins leurs natures: +, neutre ou -)
- mobilités relatives voire absolues  $\leftrightarrow$  calculs

## Expériences emblématiques en radiochimie (3/3) :

- Méthodes de compétition entre deux phases :

→ solide/liquide

→ liquide/liquide :



→ mise en évidence de changements de spéciation

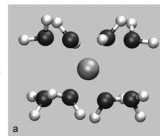
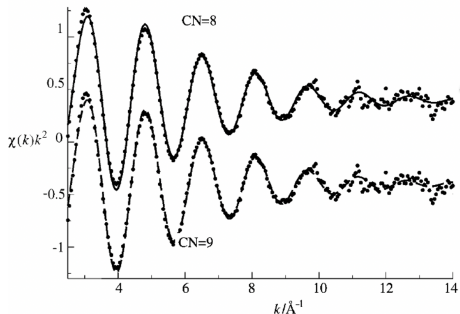
→ nombres d'équivalent (sauf pour  $\text{H}_2\text{O}$  dans l'eau !)  $\leftrightarrow$  calculs

⇒ souvent, l'interprétation sans les calculs n'est pas suffisante !

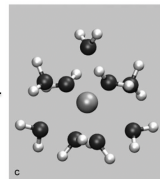
# La sphère d'hydratation du Cf(III) (1/2)<sup>1</sup>



- Interprétation sur la base d'une seule structure :



Antiprisme carré



Prisme trigonal tricappé

⇒ deux possibilités distinctes peuvent expliquer les mêmes données !

<sup>1</sup>E. Galbis *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 3811 (2010).



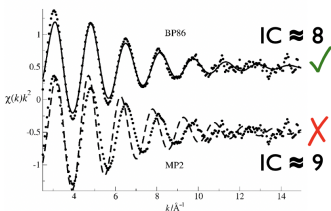
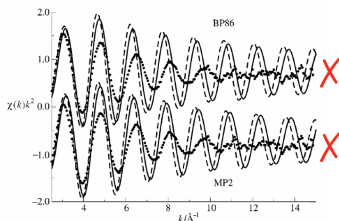
# La sphère d'hydratation du Cf(III) (2/2)<sup>1</sup>

- Interprétation sur la base d'une vs. plusieurs structure :

→ deux niveaux de calculs de départ :

- BP86 (DFT) → IC = 8
- MP2 (fonction d'onde) → IC = 9

→ champs de force déterminés à partir des deux niveaux + MC :



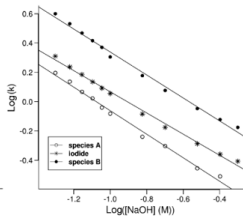
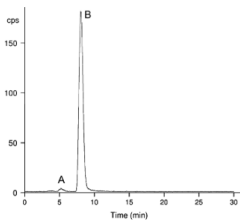
⇒ un ensemble de structures peut être requis pour expliquer les données !

<sup>1</sup>E. Galbis *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 3811 (2010).

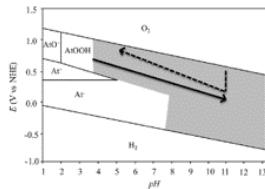
# L'identification d'espèces aux "ultra-traces" (1/2) :

## • Le diagramme $E$ -pH de l'astate :

→ chromatographie ionique :



Astate  
**85**  
**At**  
[210]

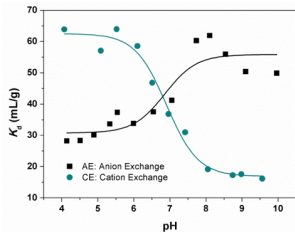


→ compétition solide/liquide :

–  $\text{AtO}(\text{OH}) \rightarrow \text{B}$ : 1  $\text{H}^+$  impliqué

$\Rightarrow [\text{AtO}_2]^-$  ou  $[\text{AtO}(\text{OH})_2]^-$ ?

–  $\log K = -6.9 \pm 0.2$

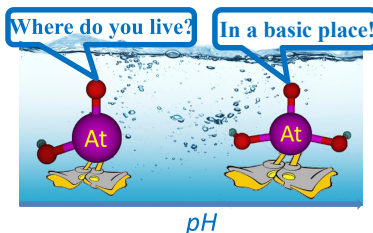


## L'identification d'espèces aux “ultra-traces” (2/2) :

- Valeurs calculées :

| log $K$                       | modèle 1 | modèle 2 | exp.           |
|-------------------------------|----------|----------|----------------|
| $[\text{AtO}_2]^-$            | -14.1    | NC       | $-6.9 \pm 0.2$ |
| $[\text{AtO}(\text{OH})_2]^-$ | -9.1     | -7.1     |                |

- Conclusion:  $\text{AtO}(\text{OH})$  s'est fait un nouvel ami !



# Preuve de concept – Calculs $\Rightarrow$ expériences $(1/3)^1$ :

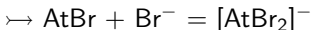
- À la recherche de  $[\text{IAtBr}]^-$  :

- $\rightarrow$  après un premier essai, les expérimentateurs n'y croyaient plus...
  - $\Rightarrow$  je leur ai proposé de recommencer, mais en visant mieux !

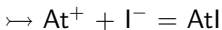
- Équilibres connus et équilibre à caractériser :



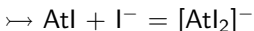
$$\log K_1(\text{Br}^-) = 3.0^2$$



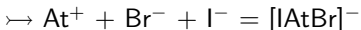
$$\log K_2(\text{Br}^-) = 1.1^2$$



$$\log K_1(\text{I}^-) = 6.0^3$$



$$\log K_2(\text{I}^-) = 3.2^3$$



$$\log K = ?$$

$\Rightarrow$  prediction théorique  $\rightarrow \log K = 6.9$

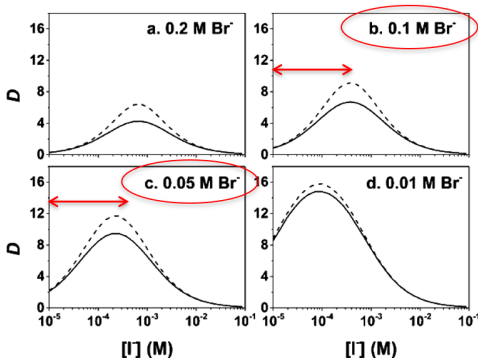
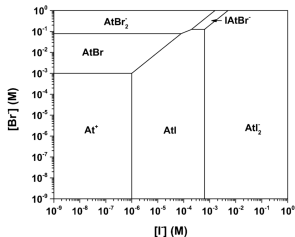
<sup>1</sup>Guo *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 15393 (2016).

<sup>2</sup>Champion *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 14984 (2011).

<sup>3</sup>Ludwig *et al.*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **134**, 141 (1989).

# Preuve de concept – Calculs $\Rightarrow$ expériences $(2/3)^1$ :

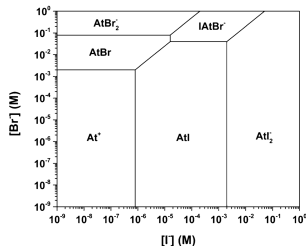
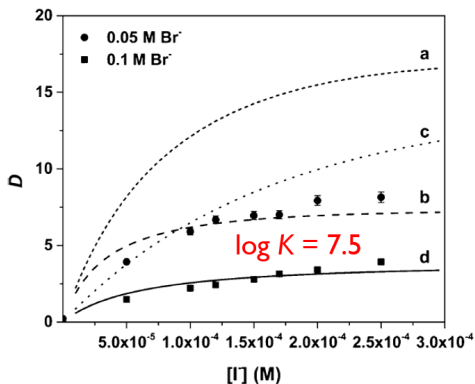
- Prédiction et domaine :



<sup>1</sup>Guo *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 15393 (2016).

# Preuve de concept – Calculs $\Rightarrow$ expériences (3/3)<sup>1</sup> :

- Courbes expérimentales finales:



<sup>1</sup>Guo *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 15393 (2016).

# Focus sur le protactinium (1/3) :



- Motivation(s) :

- son isotope 231 découle de l'uranium-235  $\Rightarrow$  élément naturel
- son isotope 233 apparaît dans la filière "thorium"  $\Rightarrow$  anthropique
- chimiquement, son comportement est singulier :
  - dans la série des actinides : "métal de transition"  $\leftrightarrow$  "actinide"
  - le protactinium est en fait au carrefour<sup>1</sup> : ni l'un ni l'autre ! $\Rightarrow$  élément parfait pour un *tour de force* !

- Objectifs globaux :

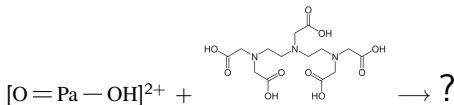
- développer des approches pour prédire la chimie du protactinium :
  - nature et propriétés des espèces chimiques ; spectroscopies
- interpréter les données publiées et réaliser au moins une *première*

<sup>1</sup>Wilson *et al.*, *Nat. Commun.*, **9**, 622 (2018).

## Focus sur le protactinium (2/3) :

- Un peu de chimie...

→ en solution,  $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$  réagit avec des complexants ( $\text{DTPA}^1$ ) :



→ grande question : quelle est la stabilité de la liaison  $\text{Pa}=\text{O}$  ?

→ impossible d'y répondre sur la seule base d'expériences !

- Objectifs détaillés :

→ mise au point de méthodes de calcul :

- calcul des constantes de complexation pour les ligands connus

- comparaison à l'expérience et optimisation → cohérence

→ prédictions et validation par l'expérience

<sup>1</sup>Mendes *et al.*, *Inorg. Chem.*, **52**, 7497 (2013).



## Focus sur le protactinium (3/3) :

- Un consortium de théoriciens et d'expérimentateurs de confiance :

➤ théoriciens :

- Nantes : R. Maurice (Subatech) & E. Renault (CEISAM, INC)
- Lille : V. Vallet, F. Réal & A. S. P. Gomes (PhLAM, INP)
- Bruyères-le-Châtel : B. Siberchicot (DAM-DIF, CEA)
- Orsay : J. Roques (IPNO → FLUO)

➤ expérimentateurs :

- Orsay : C. Le Naour & M. Maloubier (IPNO → FLUO)
- Bruyères-le-Châtel : J. Aupiais (DAM-DIF, CEA)
- Nantes : J. Champion (Subatech)

➤ premières actions :

- premiers calculs + réponses à des AAPs (post-doc 1 an acquis)

## Autres prospectives :

- Quelques mots sur le polonium :



- c'est un très bon poison !
- pas de solution viable pour faire face à une injection non désirée...
- de même que pour faire un DGT, la conception d'un antidote :
  - nécessite de trouver un agent chim. spécifique du polonium !
  - on en revient donc (encore) à un problème de chimie !
- ⇒ relancer les études sur le polonium en se basant sur la théorie

- Les transuraniens :

- cristallisation possible :

|                                       |                                       |                                       |                                    |                                       |   |
|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|---|
| Neptunium<br>93<br><b>Np</b><br>[237] | Plutonium<br>94<br><b>Pu</b><br>[244] | Américium<br>95<br><b>Am</b><br>[243] | Curium<br>96<br><b>Cm</b><br>[247] | Berkélium<br>97<br><b>Bk</b><br>[247] | Californium<br>98<br><b>Cf</b><br>[251] |
|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|---|

- à nouveau, beaucoup de chimie reste à découvrir :
  - chimie fondamentale
  - séparation des actinides (aval du cycle)