



Le Protactinium en solution aqueuse par chimie quantique

Siboulet B., Vitorge P., Marsden C.

Le Protactinium, mal connu en solution aqueuse



Difficultés expérimentales

- Sorption
- Formation de multimères
- Évolutions irréversibles
- Forte radioactivité
- Cribler les espèces possibles

Des modélisations qui intègrent peu à peu le solvant:

- Publication anciennes très fondamentales
- Toraishi 2006
- Nos travaux : encore plus intégrer le milieu

Que peut apporter la modélisation quantique ?

- Complémentaire à l'expérimentation
 - Cribler les espèces possibles
- Partout vérifier la cohérence

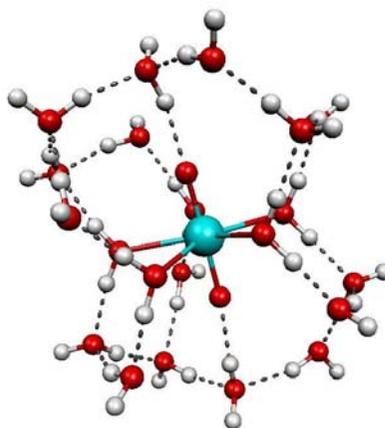
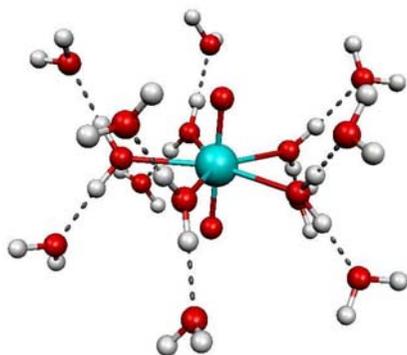
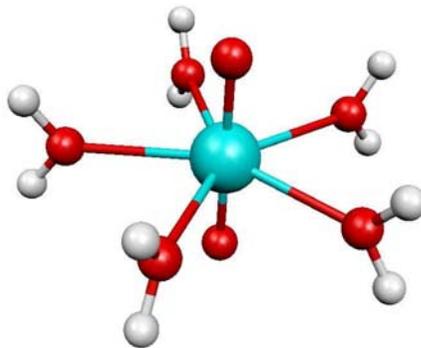
L'outil quantique B3LYP et les autres



- La fonctionnelle B3LYP
 - 1993 : DFT III, The role of exact exchange, A.B.Becke
 - Inclut les termes de corrélation et d'échange
 - LDA corrigé par le gradient de la densité
 - Un terme d'échange exact
 - Pseudopotentiels Stuttgart sur U
 - Performance structure, IR : excellentes
- Diverses modélisations intégrant le milieu :
 - Dynamique classique
 - un modèle à **une sphère quantique**
 - complété par **PCM** (fréquent)
 - ou par des **molécules « non quantiques »** (plus rare)
 - ou par des **molécules quantiques + PCM** (cette présentation)
 - **CPMD** (plusieurs publications sur l'Uranyle)

Modèles à deux sphères : *Uranyle aquo*

cea



- Plusieurs types de complexité
 - Vers les méthodes quantiques
 - DFT/CAS/MP2/4 composantes
 - Vers la modélisation du milieu
 - 0, 1, 2 sphères
 - PCM

- Résultats sur Uranyle 2 sphères
 - Distances écart 1%
 - IR écart 1%
- L'idéal sera une dynamique quantique, mais :
 - Taille minimale
 - Durée minimale
 - Précision

Prévoir l'espèce : par la structure ou l'énergie



- Quelle est la coordination de l'uranyle ?
 - Sur la base de la distance équatoriale
 - Coordination

NC4	NC5	exp
-----	-----	-----
 - Distance équatoriale moyenne

236	242	242
-----	-----	-----
- La distance donne l'espèce : d'autres An et Ln
 - De nombreux exemples
 - PaF_7^{2-} (cet exposé)
 - UF_6 +0.9 pm (Vallet V. 2006)
 - UF_6 +0.4 % , NpF_6 +0.5%, PuF_6 +0.1% (Han Y.K. 2000)
 - Np(VII) divers <1% (Bolvin H. 2001)
 - $\text{UO}_2^{2+}/\text{AcO}$, $\text{UO}_2^{2+}/\text{Chlore}$, $\text{UO}_2^{2+}/4\text{xF}^-$ etc
- Détermination énergétiques

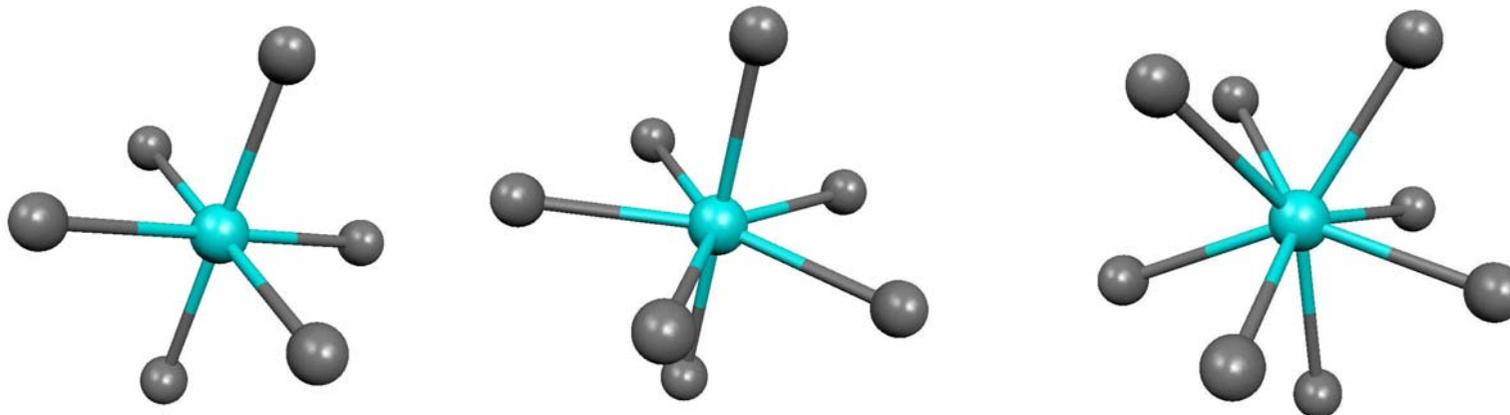
Données expérimentales sur le Protactinium aquo



- Des indices sur le Protactinium en milieu aqueux
 - Une espèce de charge +1
 - Qui n'est pas PaO_2^+
 - Pa(V) diffère de U, Np, Pu(V)
 - Des espèces de charge +3 et +2 en milieu très acide

Série des PaF_n^{5-n} : le meilleur accord expérimental

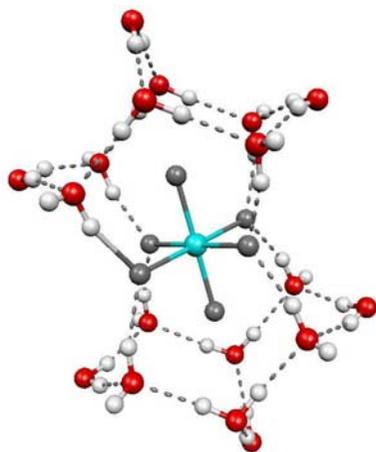
cea



EXAFS : 216 pm (Le Naour 2005)
 PaF_6^- PaF_7^{2-} PaF_8^{3-}
212 pm 219 pm 226 pm
Calcul à une sphère : meilleur accord avec PaF_7^{2-}

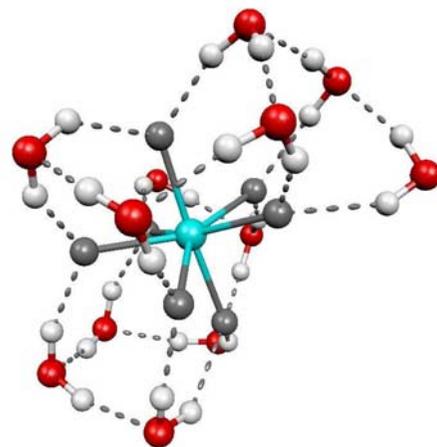
Effet de la deuxième sphère sur PaF_n^{5-n}

cea



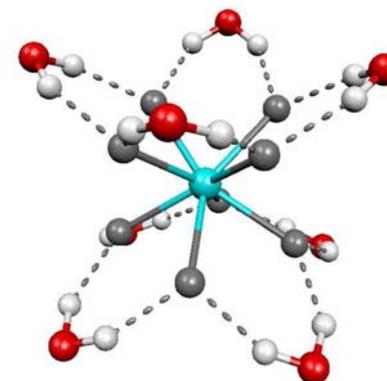
212 pm

EXAFS :



218 pm

216 pm



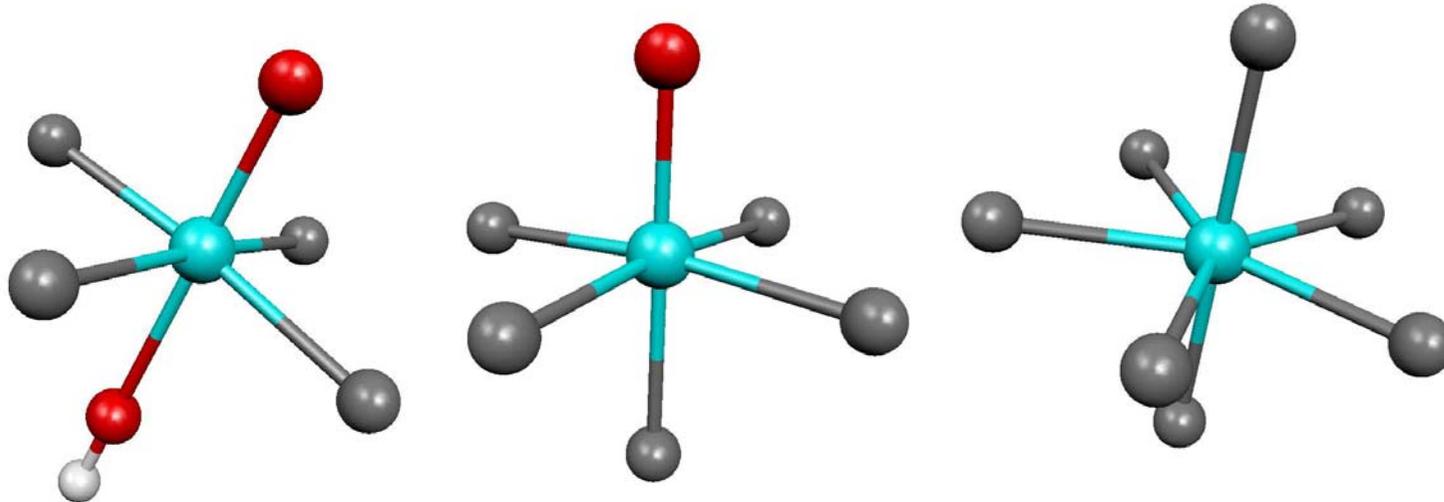
224 pm

Calcul à deux sphères : meilleur accord avec PaF_7^{2-}
Effet faible par rapport aux effets sur l'eau.

La structure donne l'espèce.

Série Pa(V) charge -2: meilleur accord expérimental

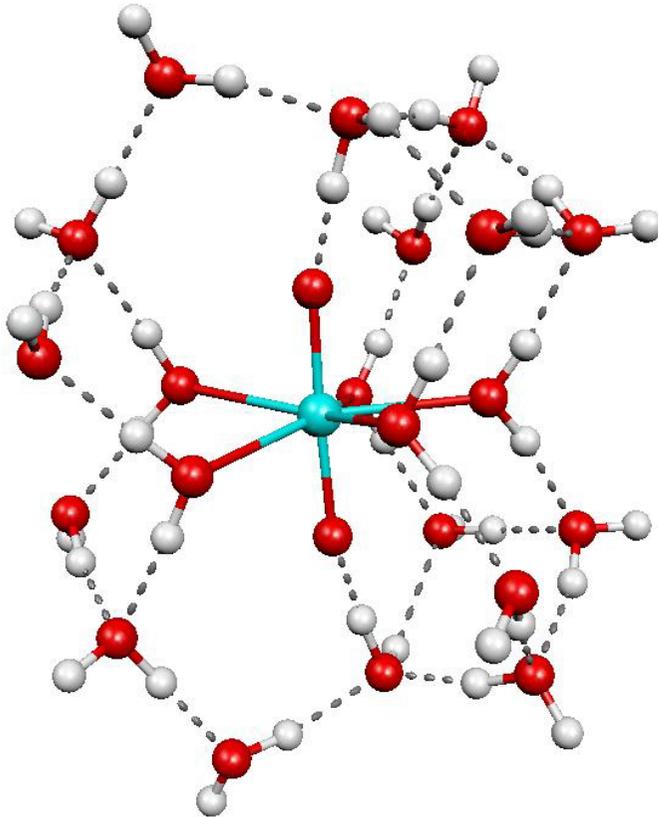
cea



- Quel est le meilleur accord expérimental pour les distances ?
 - PaOOH/5F²⁻ : 225/190/221
 - PaOF/4F²⁻ : 224/219/190
 - PaF₇²⁻ : 217/220
- La structure donne l'espèce.

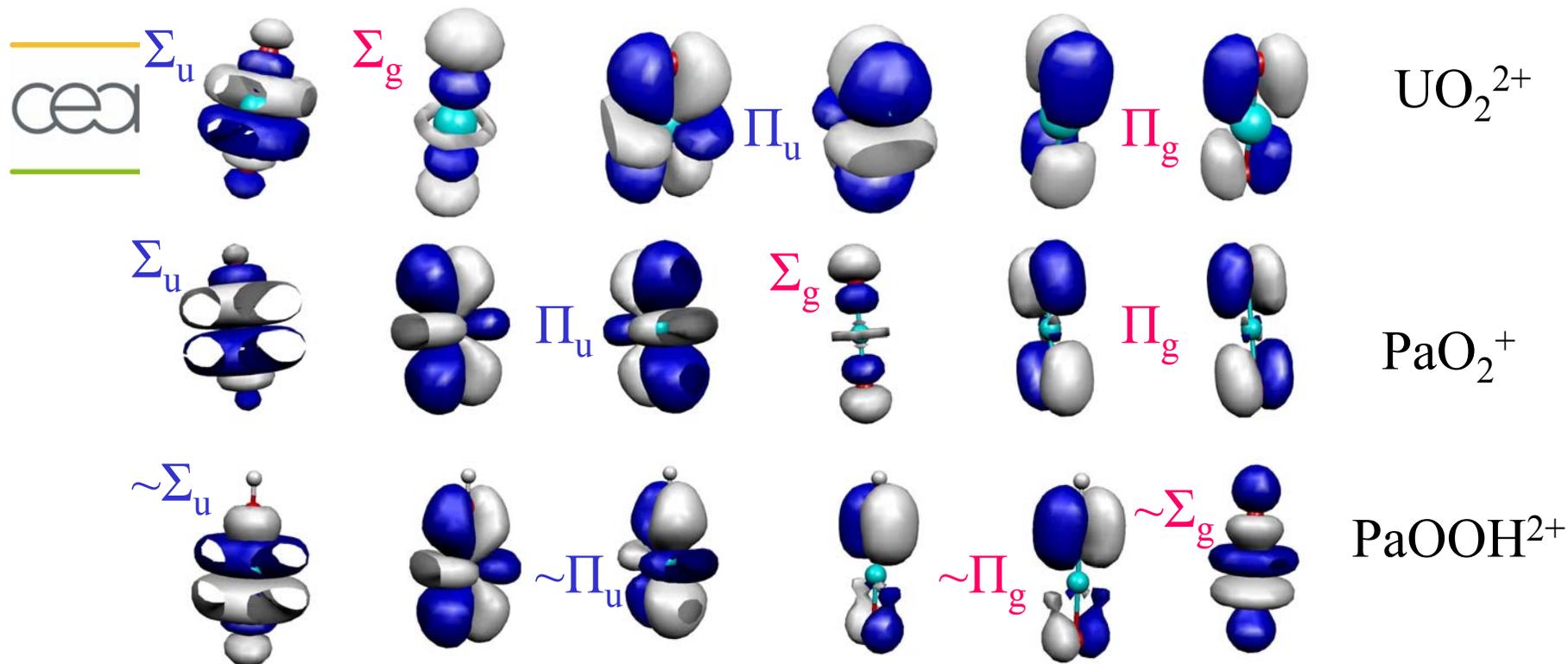
Structure de PaO_2^+

cea



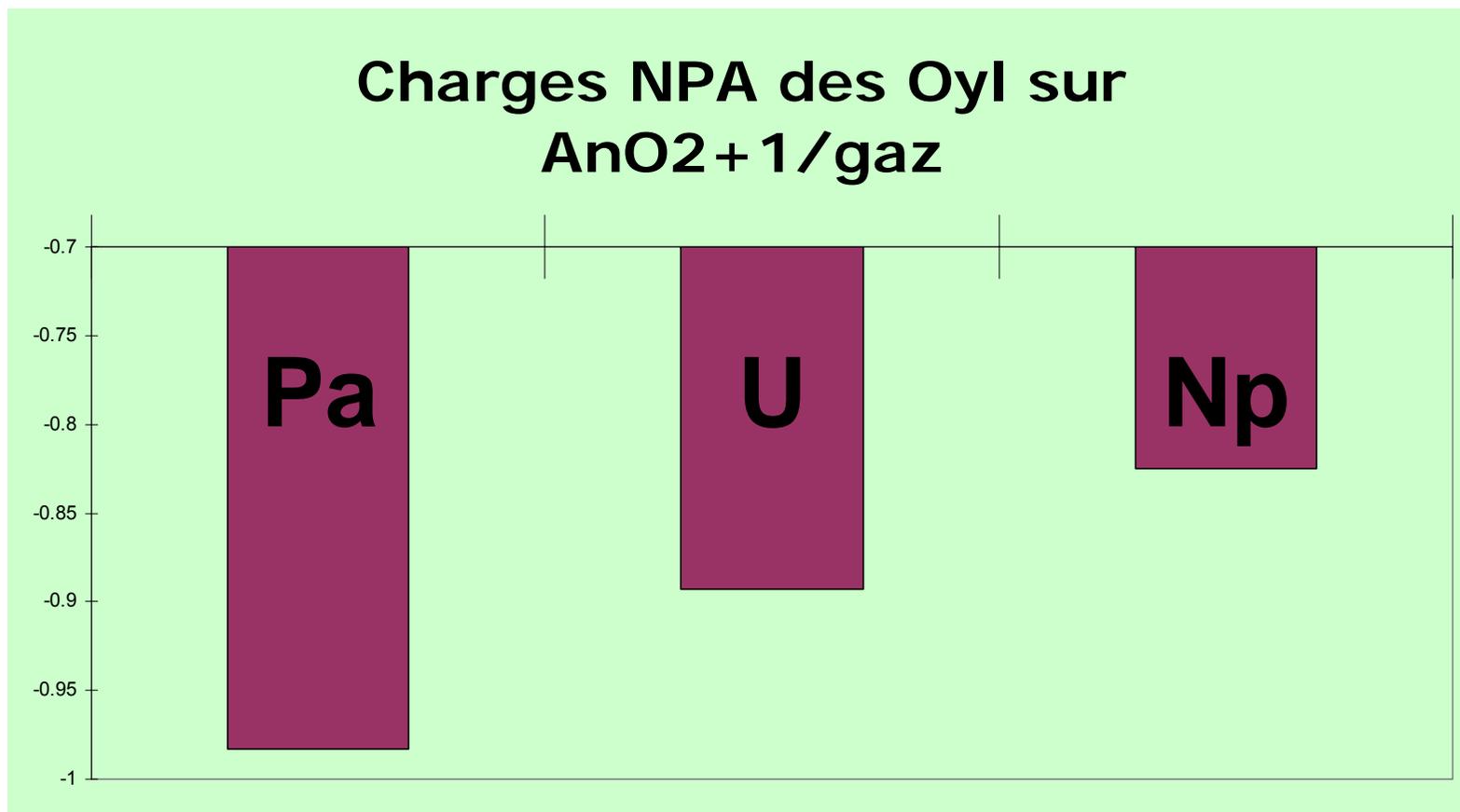
- PaO_2^+
 - Distances (pm)
écarts calcul/mesure
 - équatoriales 1% (253/256)
 - axiales 1% (189/187)
 - (mesures extrapolées)
 - Apicales 155 pm

Comparaison de la structure électronique / UO_2^{2+}



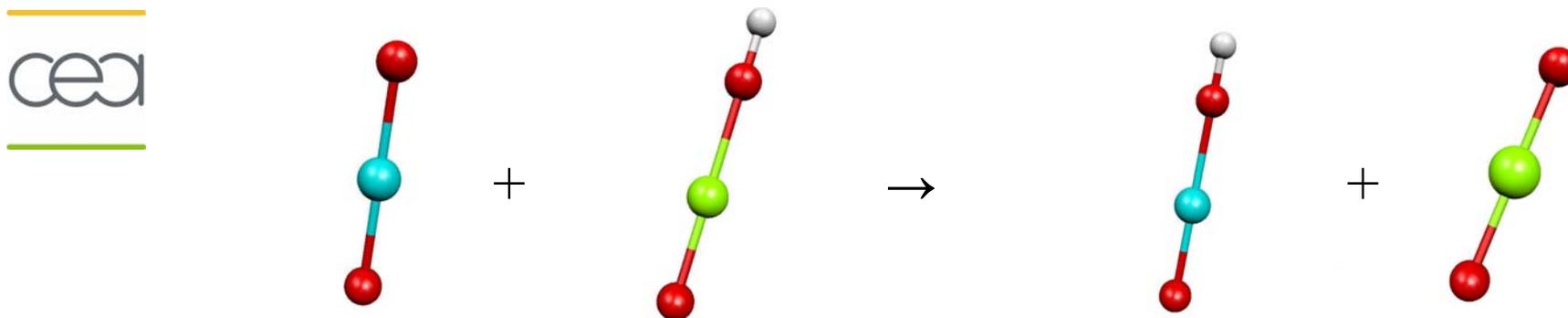
Comparaison / UO_2^{2+} : 6 orbitales = 2 triple-liaisons
 HO/LUMO ~ 0.2 u.a. HO-6/HO-7 ~ 0.3 u.a.
 Les structures électroniques sont voisines.

Différence PaO_2^+ UO_2^+ NpO_2^+ : la polarisation



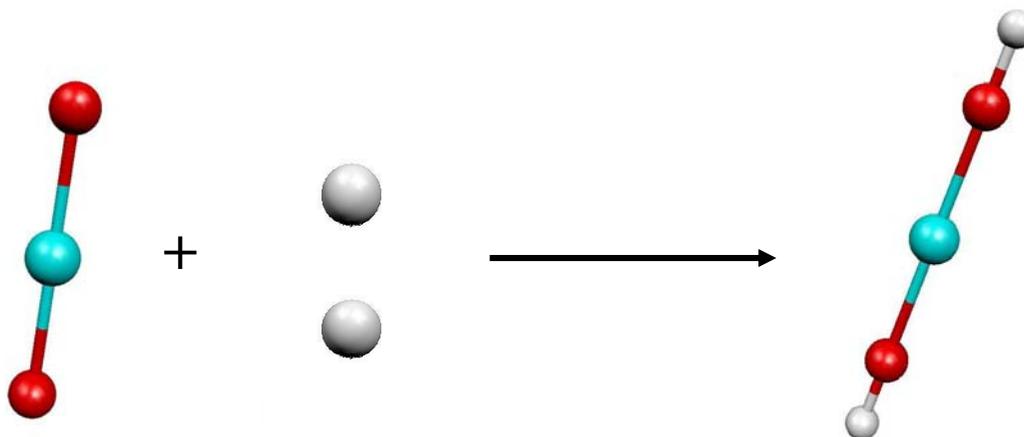
Différence PaO_2^+ UO_2^+ NpO_2^+ : la protonation

- Echange d'un proton



(Spin orbit inclus, ADF ZORA)

Diprotonation du Protactinyle



$\Delta_r G = -10 RT \ln 10$, point d'équivalence $\text{pH}=5$

Expérience : point d'équivalence mono/dication $\text{pH}=1.44$

PaO_2^+ ne peut être le monocation de Pa(V)

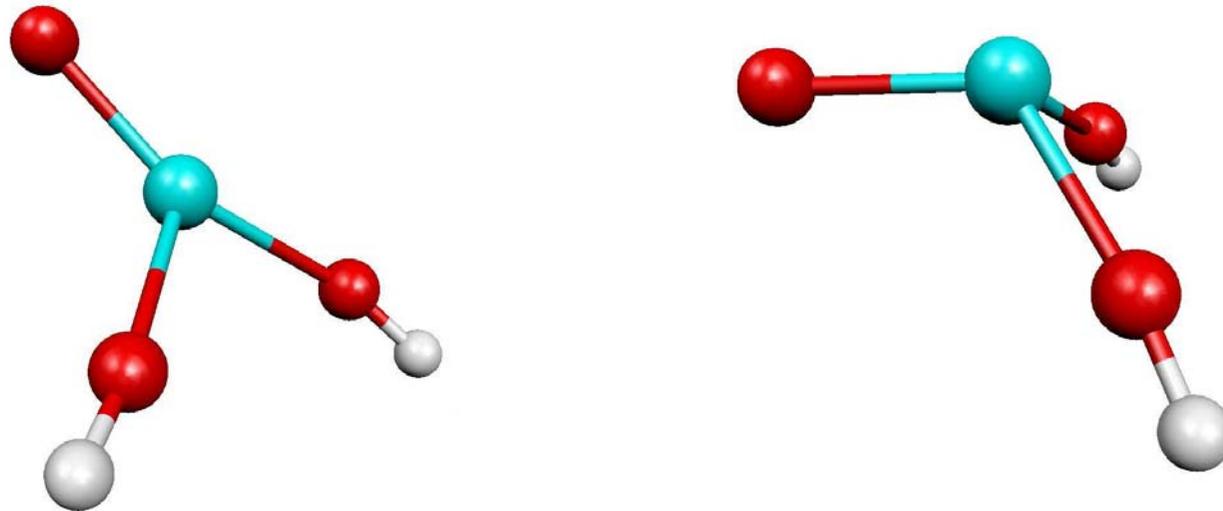
Pa(OH)_2^{3+} doit s'hydrolyser (charge de Pa)

Cohérence avec la monoprotection de NpO_2^+

Les autres monocations de Pa(V) (1)

- Comment faire un monocation avec PaO_2^+ et UNE molécule l'eau ?
- Deux variantes du monocation préféré de la littérature

cea



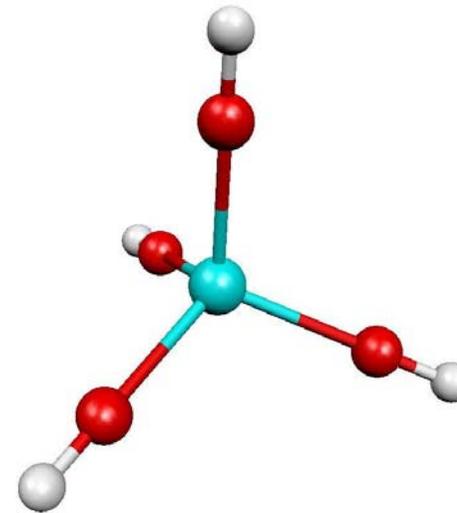
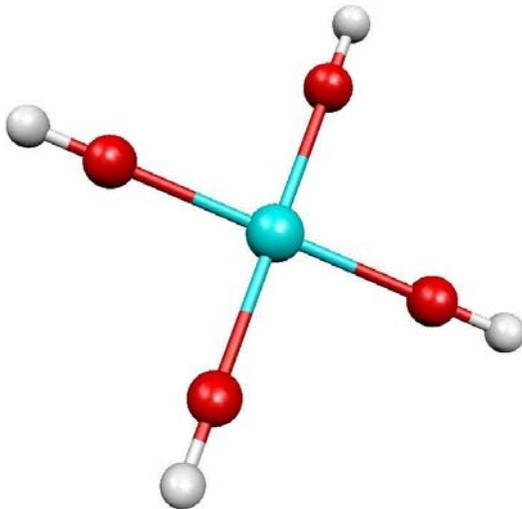
Moins stable que PaO_2^+ de 5,5 RTln10

Conclusion pour le monocation ?

Les autres monocations de Pa(V) (suite et fin)

- Comment faire un monocation avec PaO_2^+ et DEUX molécule l'eau ?
- Deux variantes

cea



Dans le vide, T_d est plus stable que D_{4H} de 13 $RT \ln 10$.

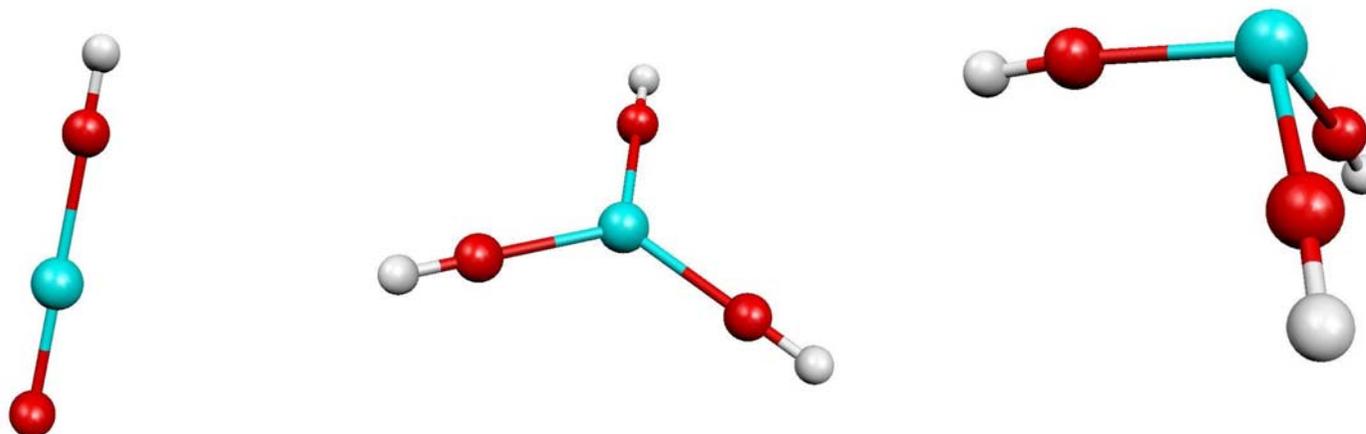
Hydraté, D_{4H} est moins stable que PaO_2^+ de 9.5 $RT \ln 10$.

Conclusion : $T_d\text{-Pa(OH)}_4^+$ semble le monocation stable.

Les complexes de charge +2

- PaOOH²⁺ ou en y ajoutant une molécule d'eau

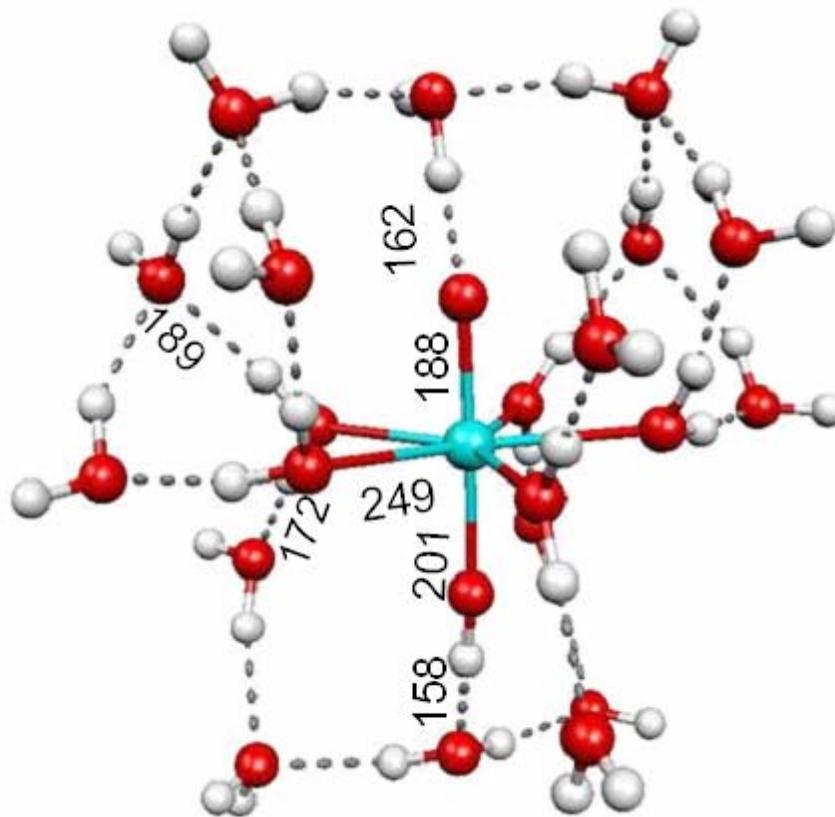
cea



PaOOH²⁺ est plus stable de $6RT \ln 10$

Structure pour Pa(V) aquo charge +2

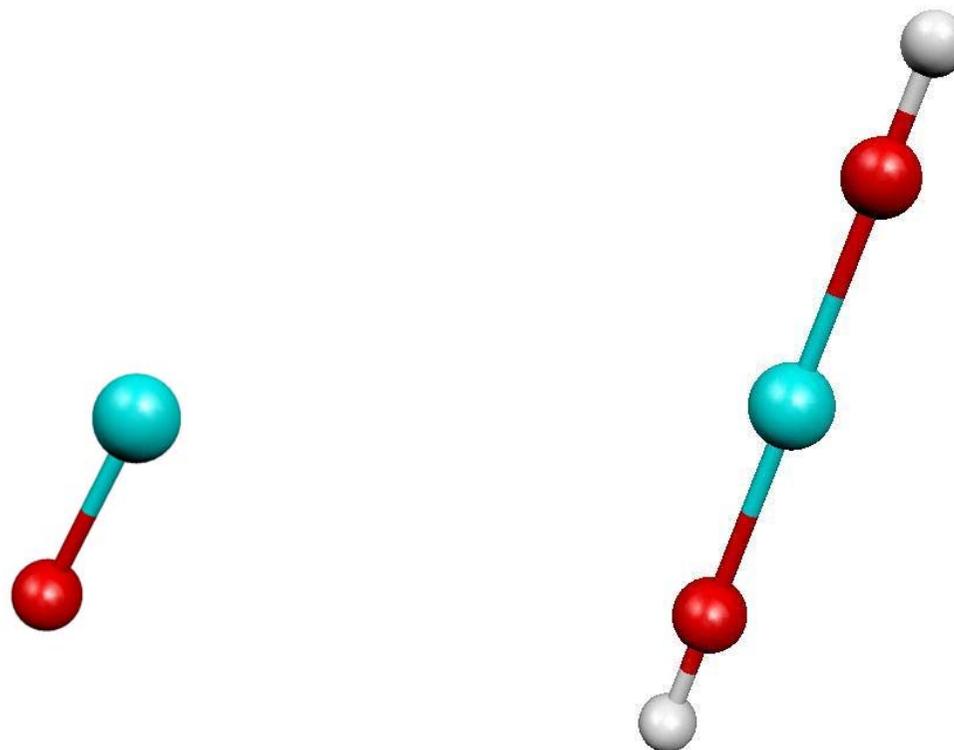
- A considérer en milieu non complexant, pH < 1.4
- Construction à base de Pa/O/OH/H₂O, charge +2, squelette linéaire
- Pseudo actinide VI



Les trications de Pa(V)

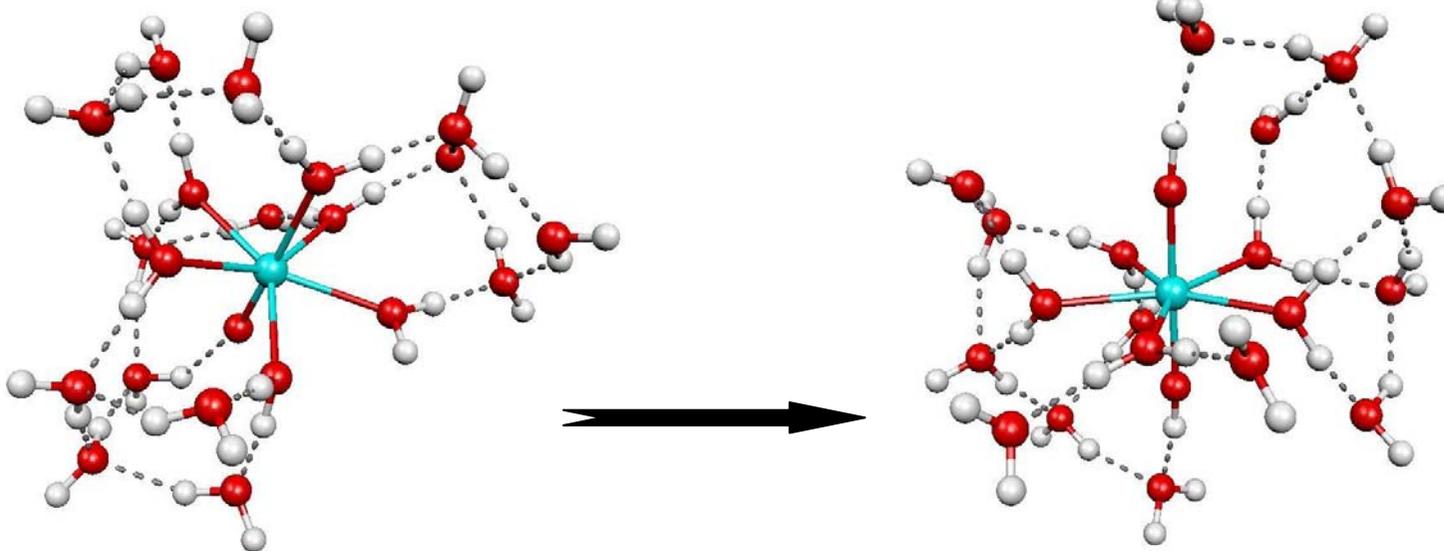
- Deux formes possibles

cea



Quelle structure pour le trication de Pa(V)

cea

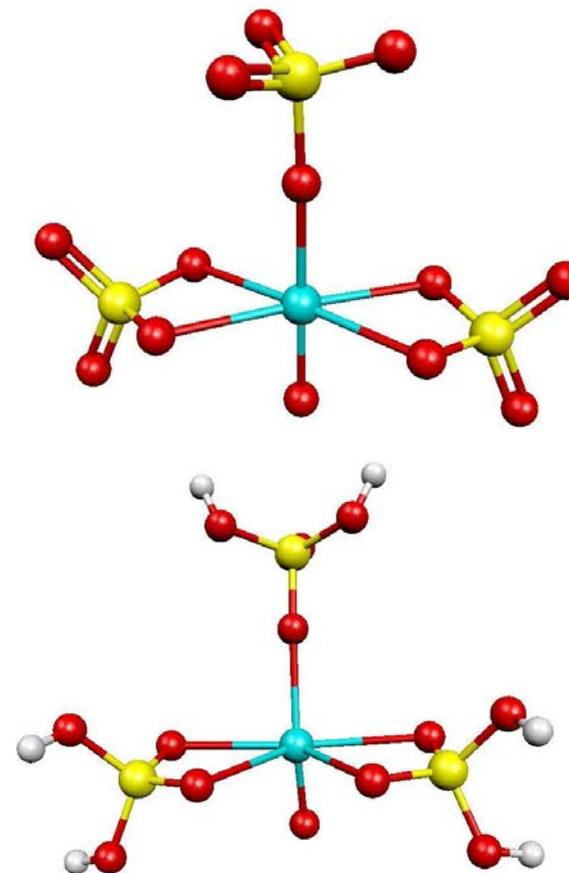
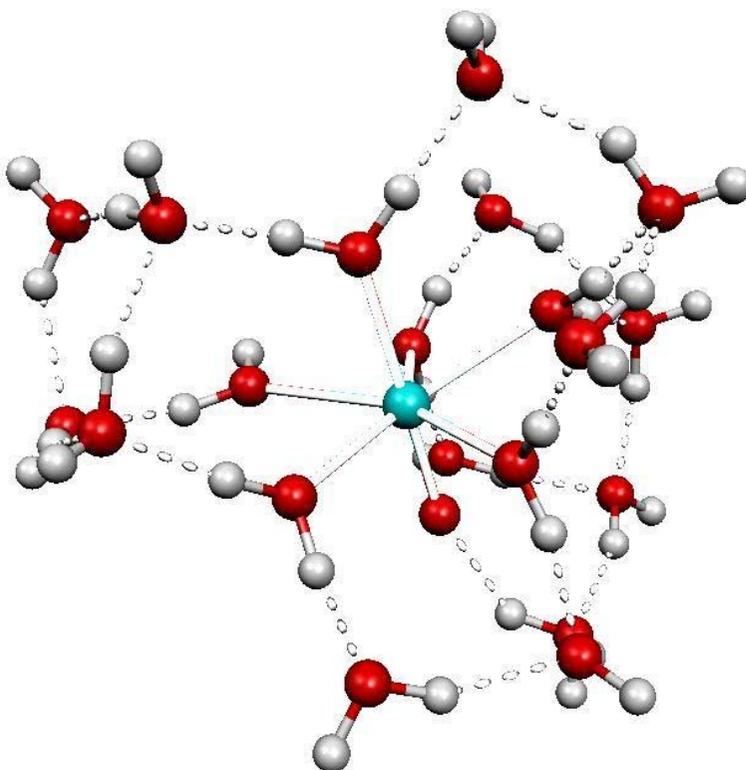


$$\Delta_r G = -RT \ln 10, \text{ non significatif}$$

Structures pour Pa(V) charge +3

- Distance Pa-O = 183 pm (aquo), 185 (sulfate), 177 (dihydrogénosulfate), EXAFS donnent ~180 pm en milieu sulfate

cea



Conclusions Pa(V)



- Les écarts sur la série de AnO_2^+ sont justifiés.
 - Corrélés à la variation de polarisation sur la série.
- La forme stable du monocation plus probable est $Pa(OH)_4^+$.
 - Il n'existe pas d'autre exemple d'actinide de ce type.
- La forme stable du dication aquo plus probable est $PaOOH^{2+}$.
- La forme stable du trication en milieu sulfate est PaO^{3+} .
- « What Can Quantum Chemistry Tell Us about Pa(V) Hydration and Hydrolysis ? », New Journal of Chemistry, novembre 2008, publié en avance sur internet