

Le Protactinium par chimie quantique en solution aqueuse

Siboulet B.,^a Marsden C.J. ^b and Vitorge P. ^c

^a Laboratoire de Conception des Architectures Moléculaires CEA, DEN, Marcoule, DRCP/SCPS, F-30207, Bagnols-sur-Cèze cedex, France

^b Laboratoire de Physique Quantique, Université P. Sabatier, CNRS-UMR 5626, 118 route de Narbonne, F-31062, Toulouse cedex 4, France

^c Laboratoire de Spéciation des Radionucléides et Molécules, CEA, DEN, SaclayUMR 8587DPC/SECR, F-91191, Gif-sur-Yvette cedex, France

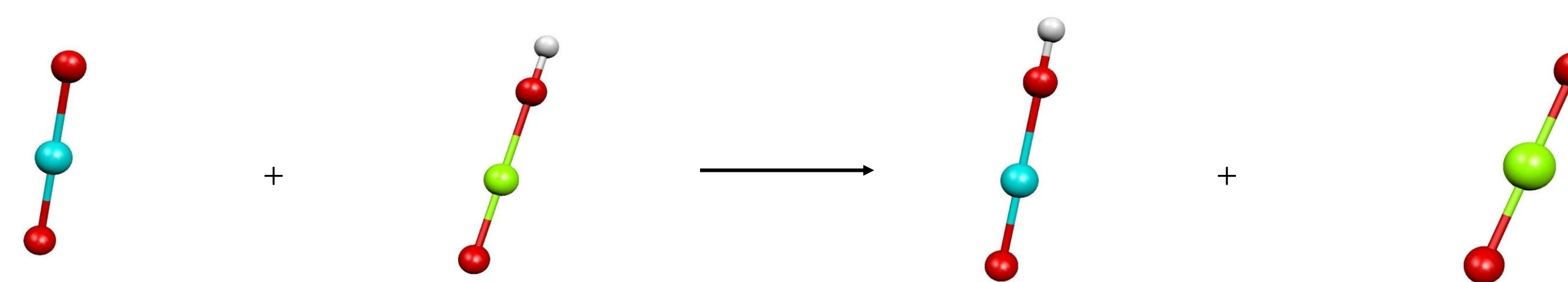
Un élément qui pose de grandes difficultés expérimentales

Le Protactinium présente de nombreuses difficultés expérimentales : multimérisation à très faibles concentrations, évolution irréversibles, sorption sur les parois, forte radioactivité.

Un élément qui se prête à la modélisation

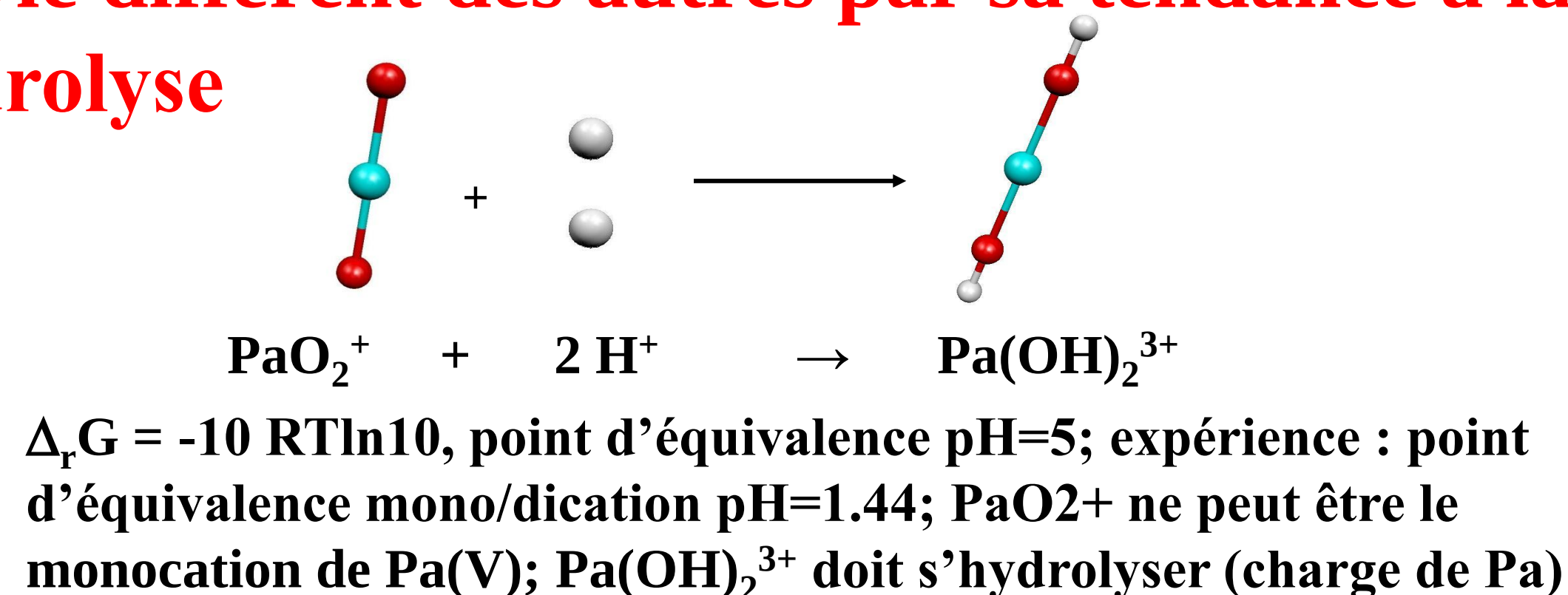
parce que le degré d'oxydation dominant est à couche fermée.

Nous utilisons Gaussian, DFT B3LYP, pseudo de Stuttgart. Les calculs d'énergie incluent le milieu explicitement en première sphère et par PCM au delà.



(Spin orbit inclus, ADF ZORA)

Un actinyle différent des autres par sa tendance à la protonation et à l'hydrolyse



Le Protactinium(V) en solution fluorhydrique

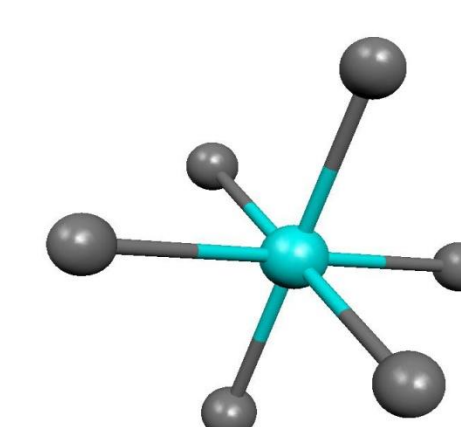
Il existe des données expérimentales en solution fluorhydrique.

La modélisation complète très efficacement les résultats EXAFS en donnant 7 pour le nombre de coordination, en meilleur accord avec la distance expérimentale, alors que le nombre de coordination est mal déterminé par EXAFS. Ce nombre de coordination est attendu dans un large domaine de concentration et de pH.

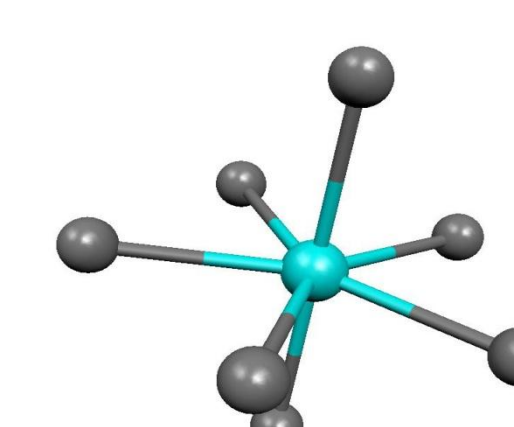
L'introduction du milieu change un peu la structure calculée. Le meilleur fit revient alors nettement à la structure à 2 sphères.

Les espèces chimiquement acceptables dans un milieu données sont en nombre limitées. Il est possible, en général, de les modéliser toutes et de les cribler par comparaison avec l'expérimentation EXAFS. C'est une méthode particulièrement efficace, *a priori* applicable conjointement à la plupart de ces expérimentations. Elle les complète, entre autres, pour le nombre de coordination.

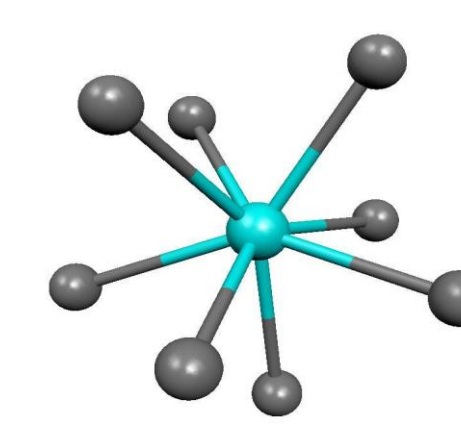
Nous avons montré par exemple que la présence d'une molécule d'eau en première sphère est exclue.



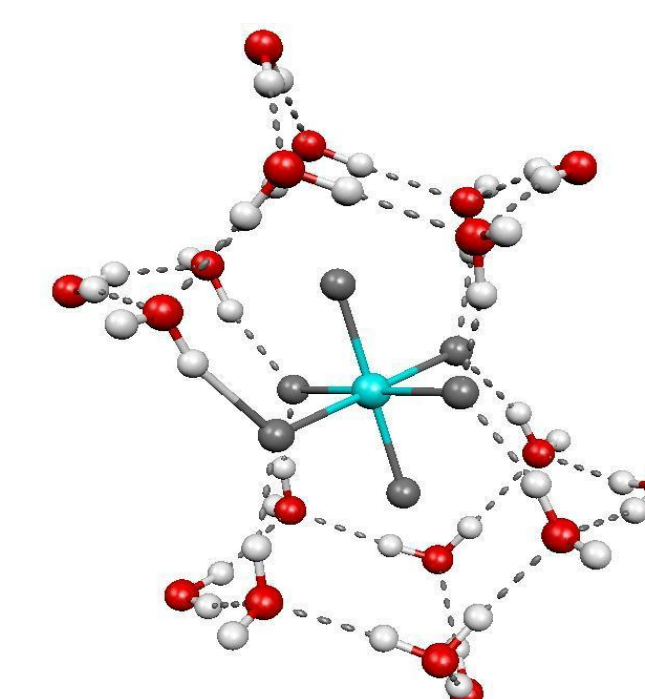
PaF_6^-
212 pm



PaF_7^{2-}
219 pm



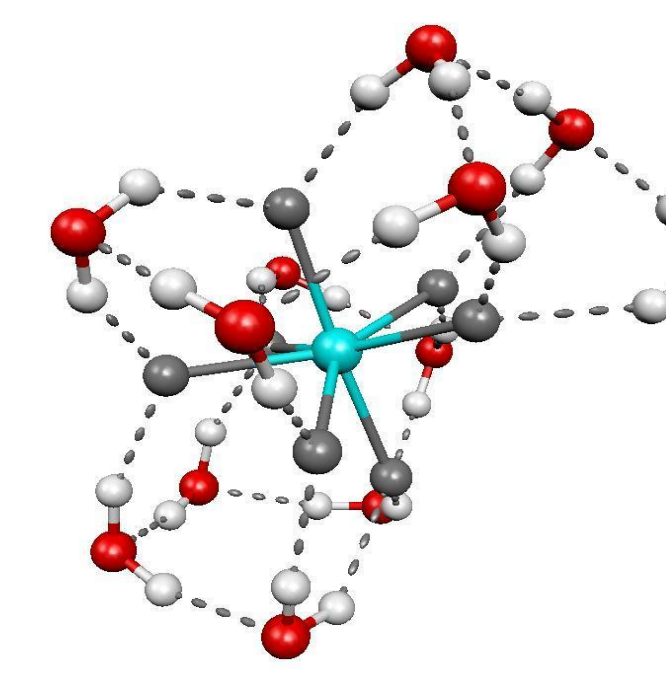
PaF_8^{3-}
226 pm



PaF_6^-
212 pm

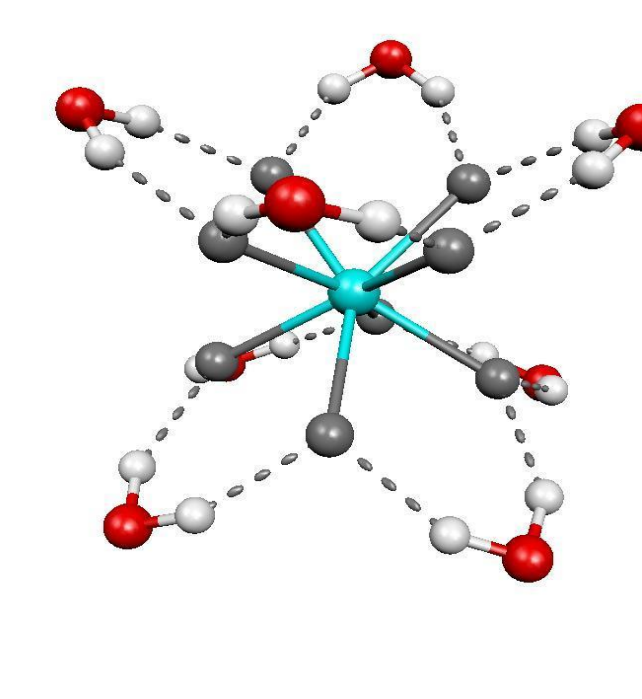
EXAFS :

Calcul à deux sphères : meilleur accord avec PaF_7^{2-}



PaF_7^{2-}
218 pm

216 pm (Le Naour 2005)



PaF_8^{3-}
224 pm

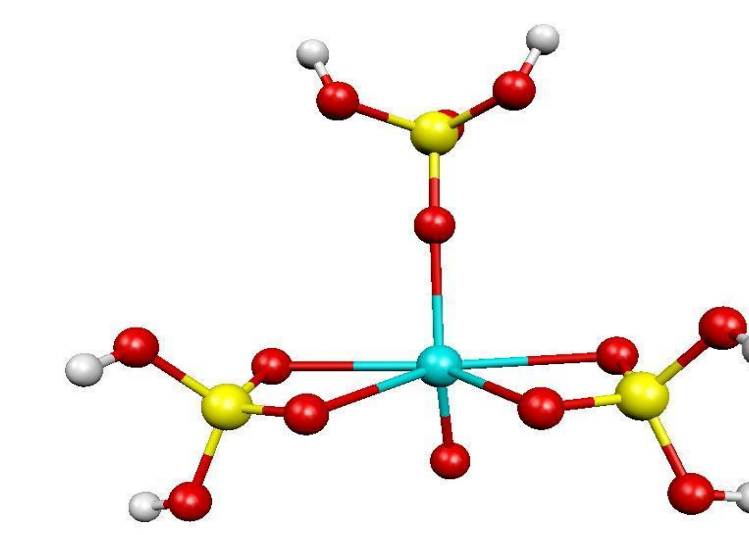
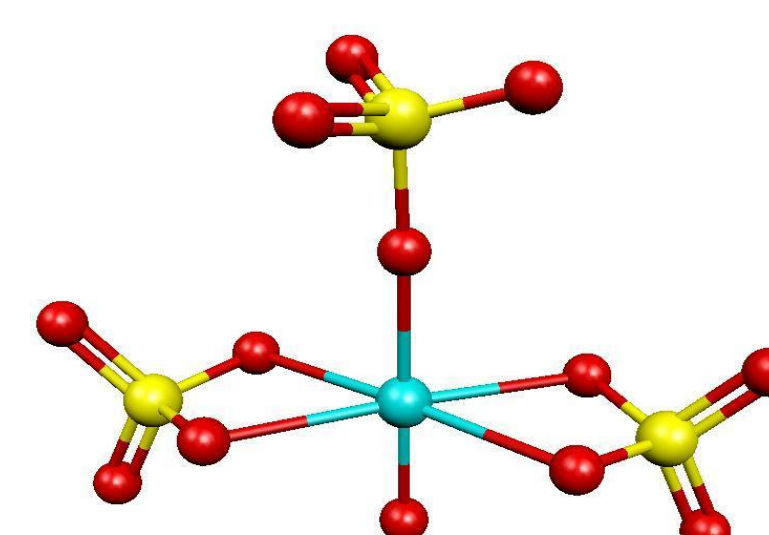
Structure du Protactinium en solution sulfurique concentré 13M

La modélisation indique plusieurs résultats

la distance PaO est proche de 180 pm, ce qui est en excellent accord avec l'expérience,

le nombre de sulfates coordonnés est inférieur à 4,

la structure observée n'est pas Pa(OH)_3^+ , par simple comparaison des distances PaO expérimentales et mesurées



Deux cas limites de coordination du sulfate (à concentration de 13M, la dissociation totale est problématique). La distance PaO est peu sensible 185/177 pm.

Criblage des mono-, di et Trications en solution non complexante

Criblage des monocations

Toutes les espèces de charge +1, en solution non complexante. Elles peuvent être criblées car elles sont en nombre limité. La structure Td-Pa(OH)_4^+ apparaît parmi les espèces les plus stables.

Criblage des dications

Toutes les espèces de charge +2, en solution non complexante. Les estimations d'énergie libre donnent PaOOH^{2+} plus stable, de 6RTLn(10).

Criblage des trications

Toutes les espèces de charge +3 en solution non complexante. Les valeurs d'énergie sont très proches.

Références

- 1 What Can Quantum Chemistry Tell Us about Pa(V) Hydration and Hydrolysis?, in NJC 32, 10, 008
- 2 First structural characterization of a protactinium(V) single oxo bond in aqueous media, Inorg.Chem 44, 25, 2005