

Chimie d'éléments f pour l'industrie nucléaire

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



Pierre Vitorge

CEA Saclay DEN/DANS/DPC/SECR

Laboratoire de Radiolyse et de la Matière Organique

Responsable du Groupe de Travail Modélisation
du Département de Physico-Chimie (DPC)

Objectif industriel (contexte) : **Progresser en simulation**
des différentes étapes du cycle du combustible nucléaire, pour
en diminuer le coût,
en améliorer la maîtrise et la fiabilité,
donner confiance en la gestion à long terme de ses déchets.

Moyens (objet du séminaire) : **Modélisation multi-échelle.**
Sujets de recherche (bases possibles de partenariats).

Sujets : Comportement géochimique, retraitement, analyse, remédiation
Comprendre, trouver, utiliser un réactif spécifique d'ions f.

Démarche : Microscopique (**calculs quantiques**).
Macroscopique (**thermodynamique** notamment pour changer
d'échelle... et permettre une approche pluridisciplinaire).

Simulation du transport réactif

Chimie ↑ Hydrodynamique
↑ Géométrie

Tableau (/ base) de données $\Delta_r G$ (K) mesurées
Thermodynamique
(solution liquide, solide...)

Simulation par dynamique moléculaire (ou gros grain)
Physique statistique ↑ Forces ← -- -- -- → Données
Modèle classique

Mécanique classique

Mécanique quantique

Atomes, électrons

Température,
écart à l'idéalité

Corrélations (semi-)empiriques

Réactivité chimique (effets électrostatiques, dureté, covalence...)

Liaisons chimiques (Molécules) et autres interactions

Gas

Solution

Qualitative picture
trends

Hydration
and hydrolysis

Reactivity

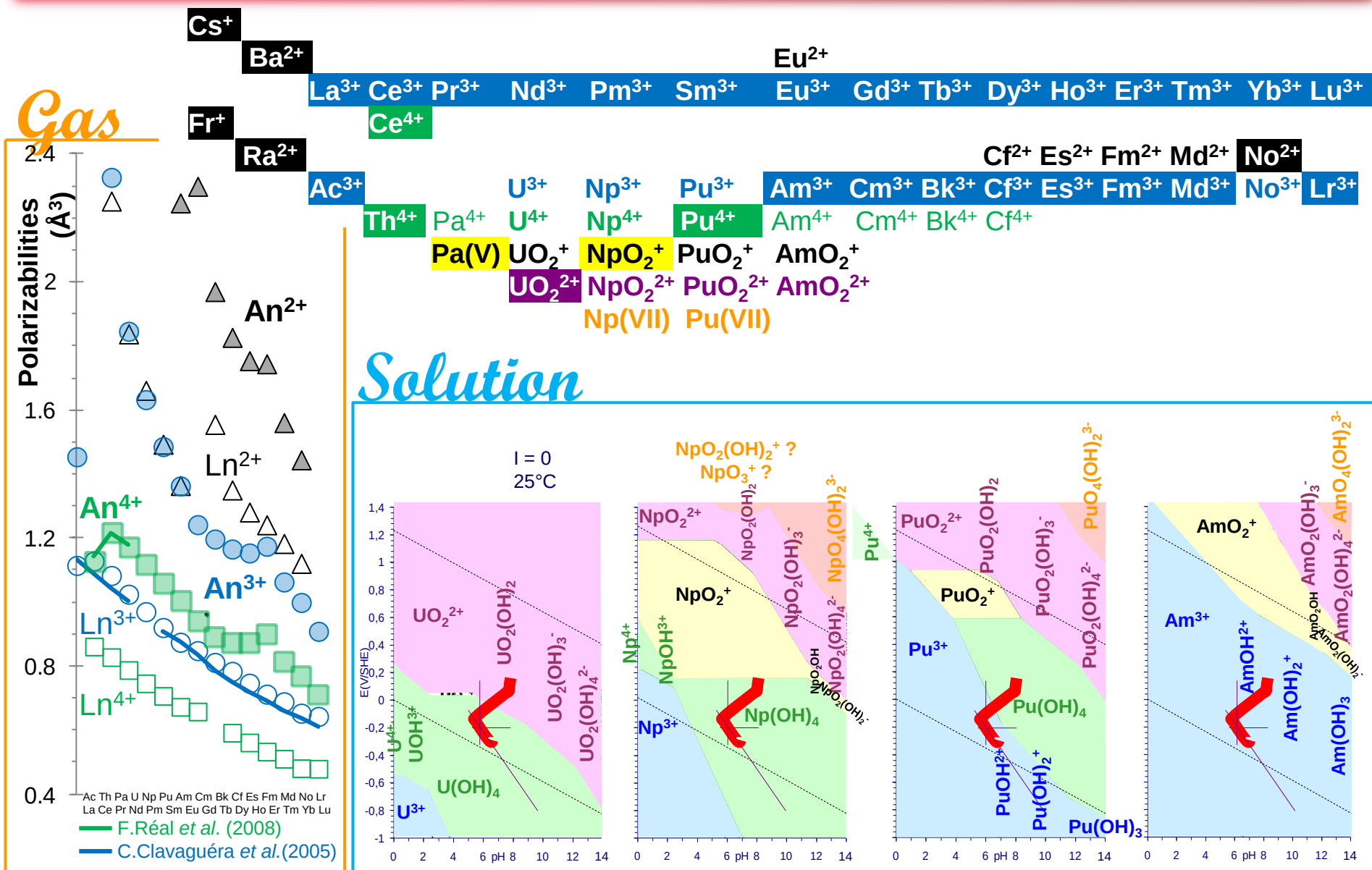
Complexation

$E \rightarrow \Delta_r G_i \rightarrow K_i \rightarrow P_{1/2}$

$pK_a = pH_{1/2}$

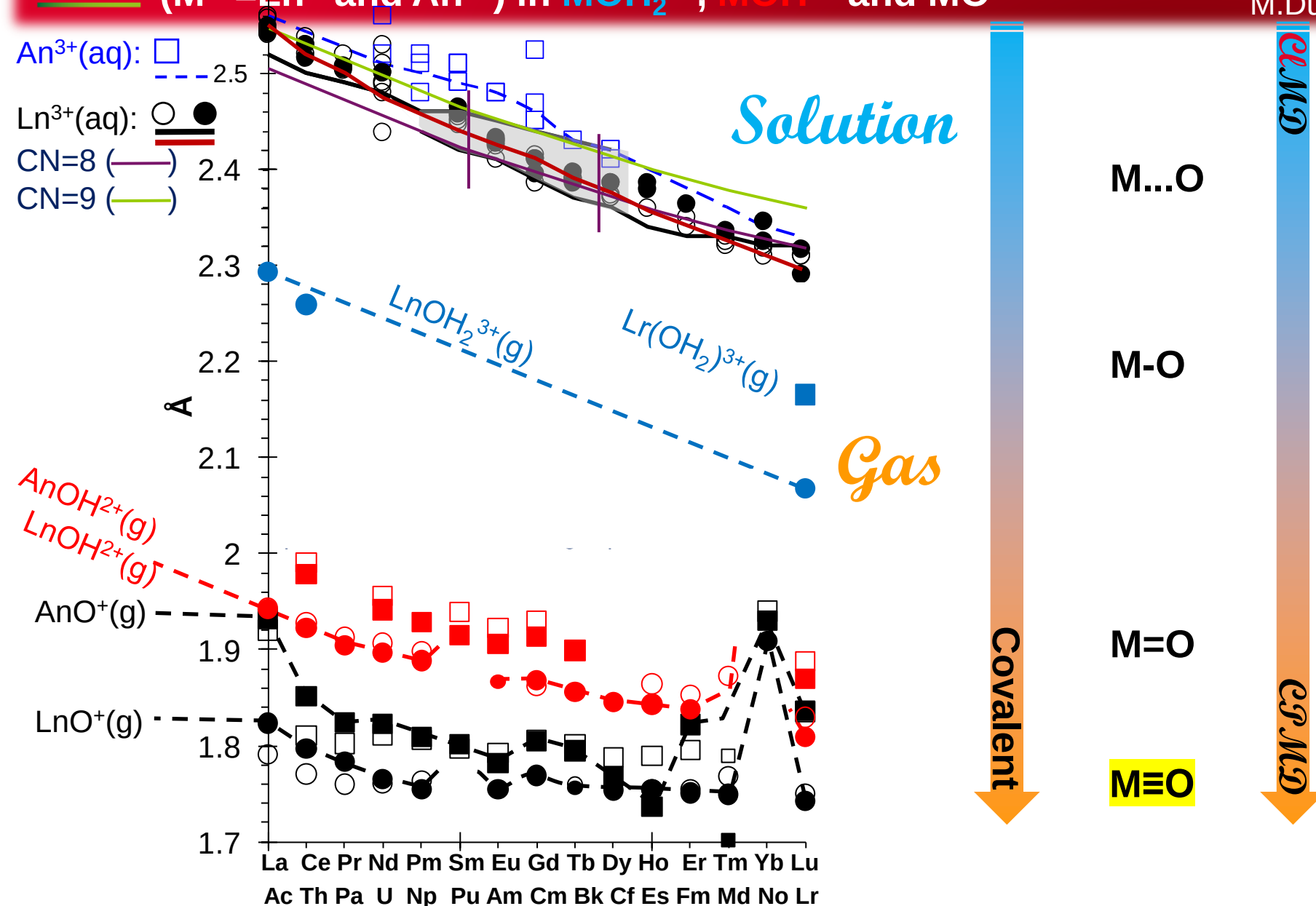
Intégration
thermodynamique

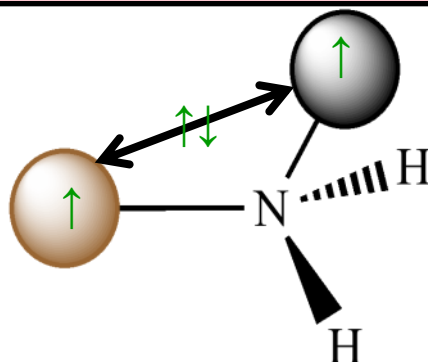
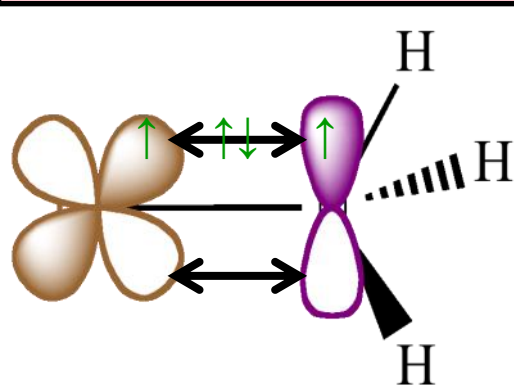
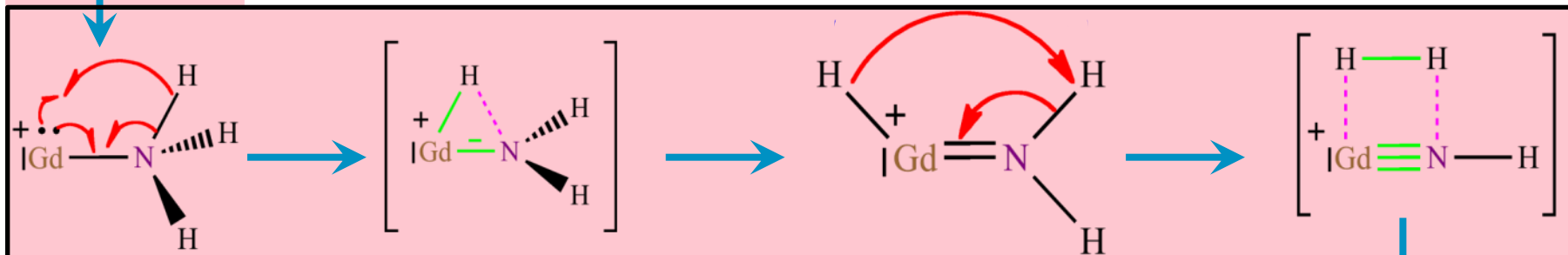
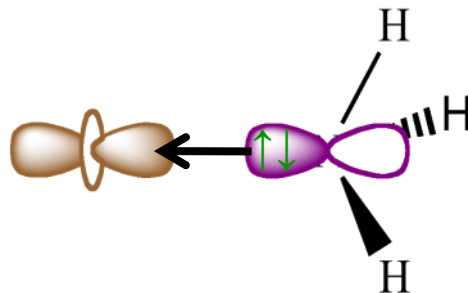
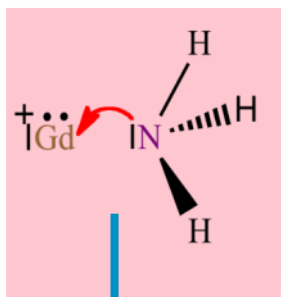
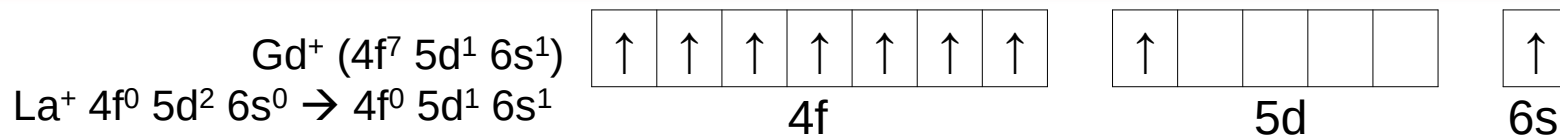
Qualitative picture of Actinoid and Lanthanoid chemistries: analogues, hardness, contraction...



Hydration and hydrolysis: trend in M-O distances ($M^{3+} = \text{Ln}^{3+}$ and An^{3+}) in MOH_2^{3+} , MOH^{2+} and MO^+

M. Duvail

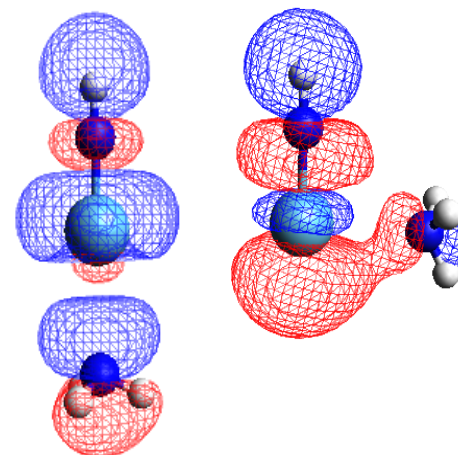




A. Quémet *et al.* [Eur.J.Inorg.Chem.](https://doi.org/10.1002/ejic.201200455) (2012) 3551 [doi:10.1002/ejic.201200455](https://doi.org/10.1002/ejic.201200455)
 A. Quémet *et al.* [Int.J.Mass Spectrom.](https://doi.org/10.1016/j.ijms.2012.10.005) (2012) 27 [doi:10.1016/j.ijms.2012.10.005](https://doi.org/10.1016/j.ijms.2012.10.005)



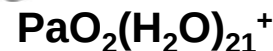
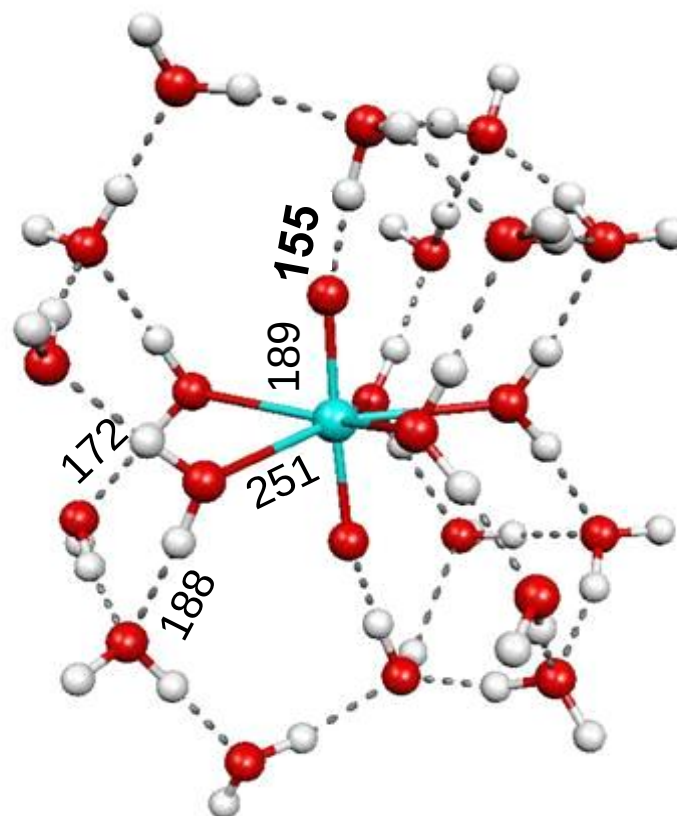
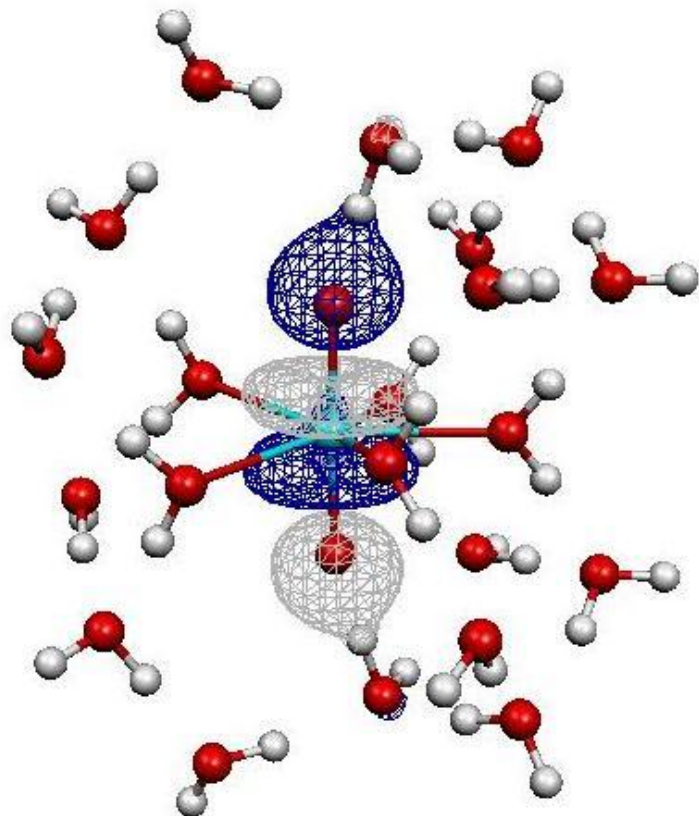
$i-1 \rightarrow i$	$\text{P}(\text{NH}_3)_{1/2} \text{ (atm)}$
$0 \rightarrow 1$	10^{-20}
$1 \rightarrow 2$	10^{-19}
$2 \rightarrow 3$	10^{-13}
$3 \rightarrow 4$	10^{-10}
$4 \rightarrow 5$	10^{-8}
	$10^{-5} \approx \text{P}_{\text{cel}}$
$5 \rightarrow 6$	10^{-2}



$$K_i = \frac{\text{P}_{\text{LaNH}(\text{NH}_3)_i^+}}{\text{P}_{\text{LaNH}(\text{NH}_3)_{i-1}^+} \text{P}_{\text{NH}_3}} = \frac{1}{(\text{P}_{\text{NH}_3})_{1/2}}$$

$$\Delta_r \text{G}_i = -R T \ln(K_i)$$

...autres ligands azotés



Siboulet *et al.*

New.J.Chem. (2008) 2080

$(\text{OPaO}\dots\text{OH}_2)^+$ "short" hydrogen bond has been evidenced by Siboulet *et al.* (*New.J.Chem.* (2008) 2080). It was confirmed by means of (CPMD) quantum dynamics (Spezia *et al.* *J.Phys.Chem.B* (2011) 3560) from which $d(\text{Pa}-\text{O}_{\text{yl}}) = 1.93 \text{ \AA}$ was extracted.

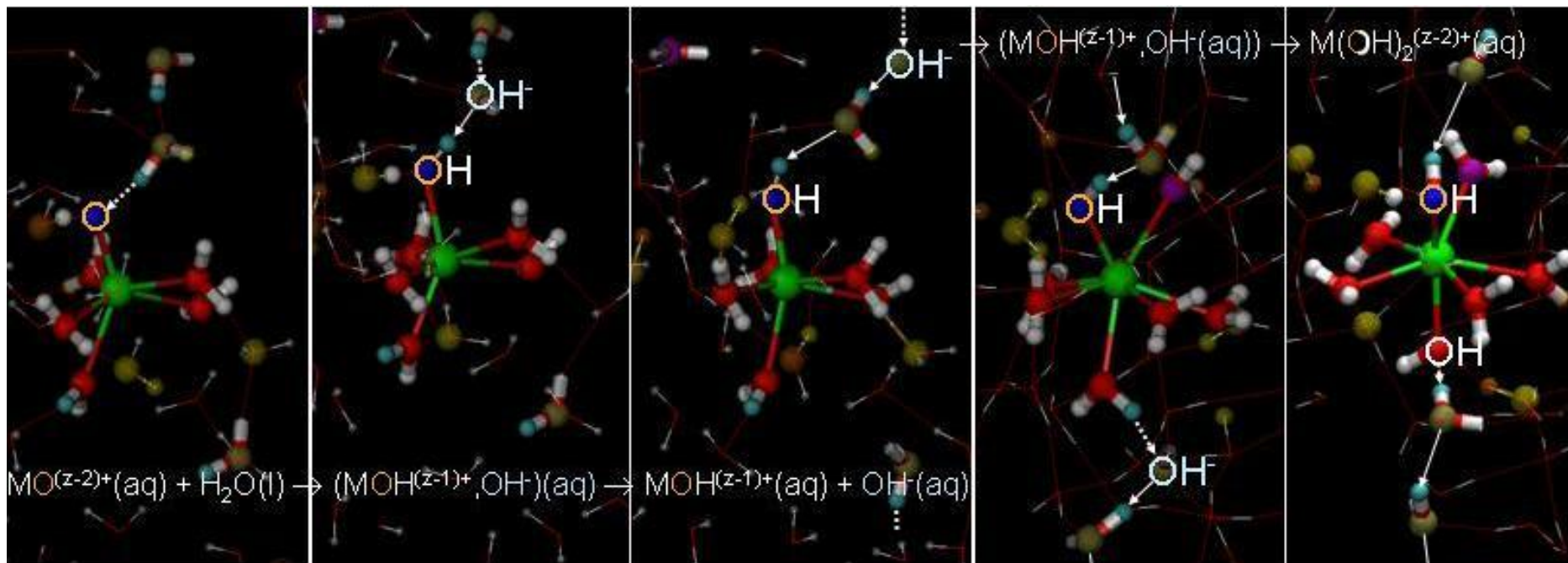
LaO^+

$\text{LaOH}^{2+}, \text{HO}^-_{\text{cis}}$

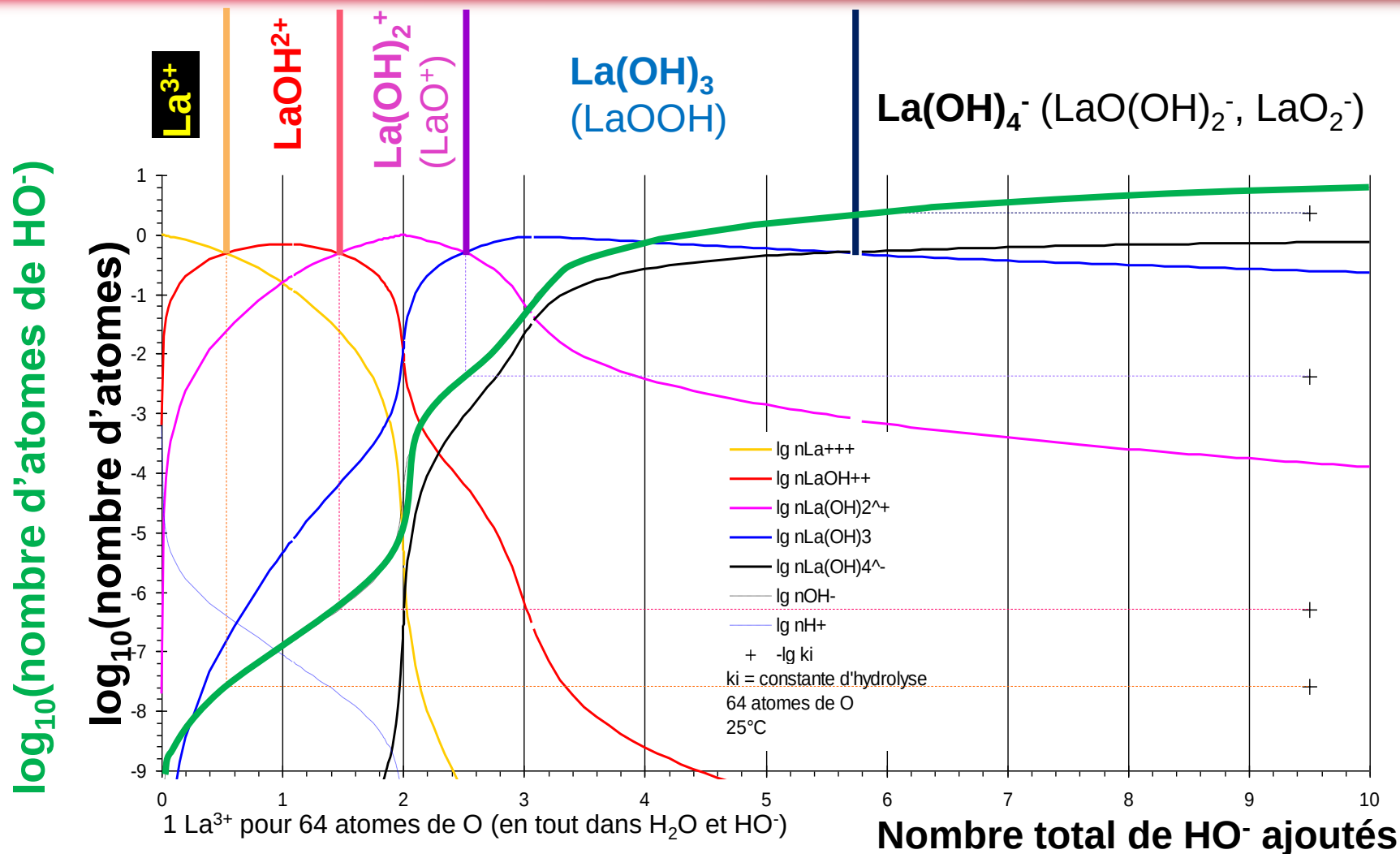
$\text{LaOH}^{2+} + \text{HO}^-$

$\text{LaOH}^{2+}, \text{HO}^-_{\text{trans}}$

$\text{La}(\text{OH})_2^+_{\text{trans}}$

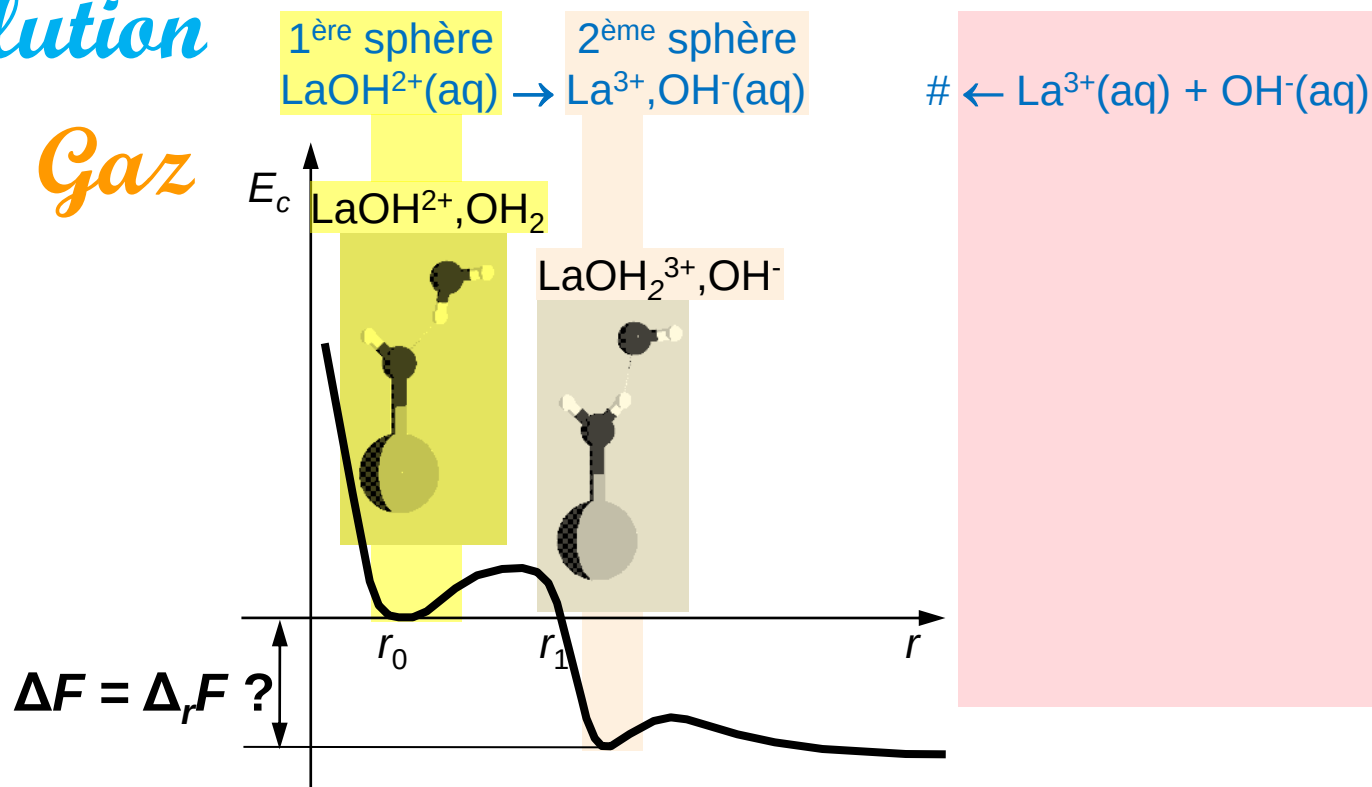


emass = 150, la protonation de O n'est pas observée avec emass = 300



Solution

Gaz



M.Bühl, R.Diss, G.Wipff, JACS, 2005,13506,

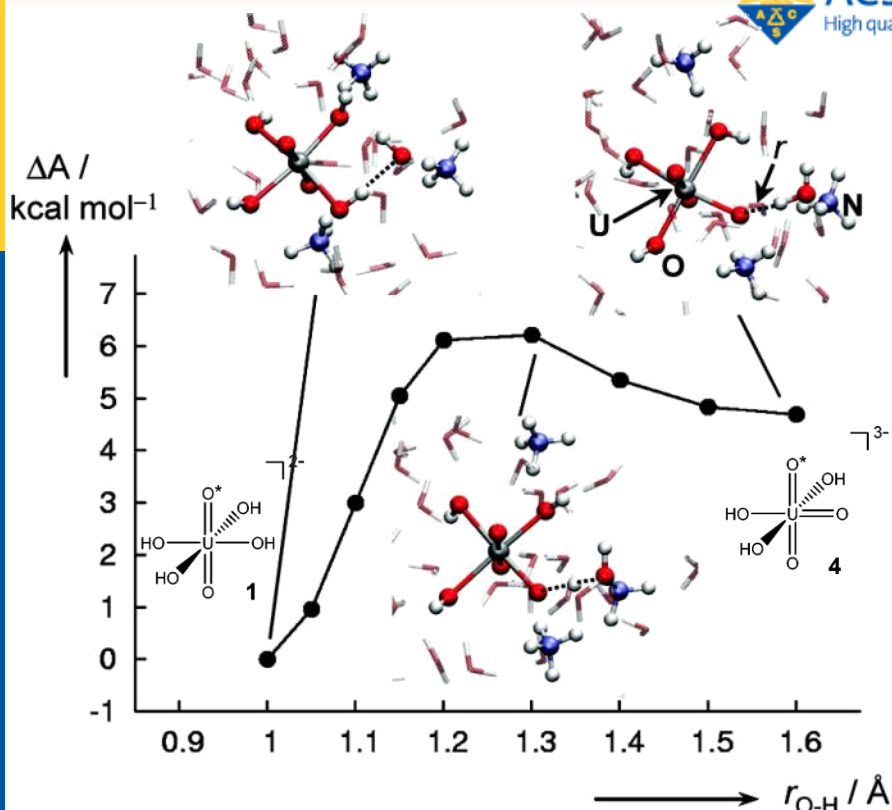
pKa relatifs :

Acidity constants from vertical energy gaps: Density functional theory based molecular dynamics implementation.

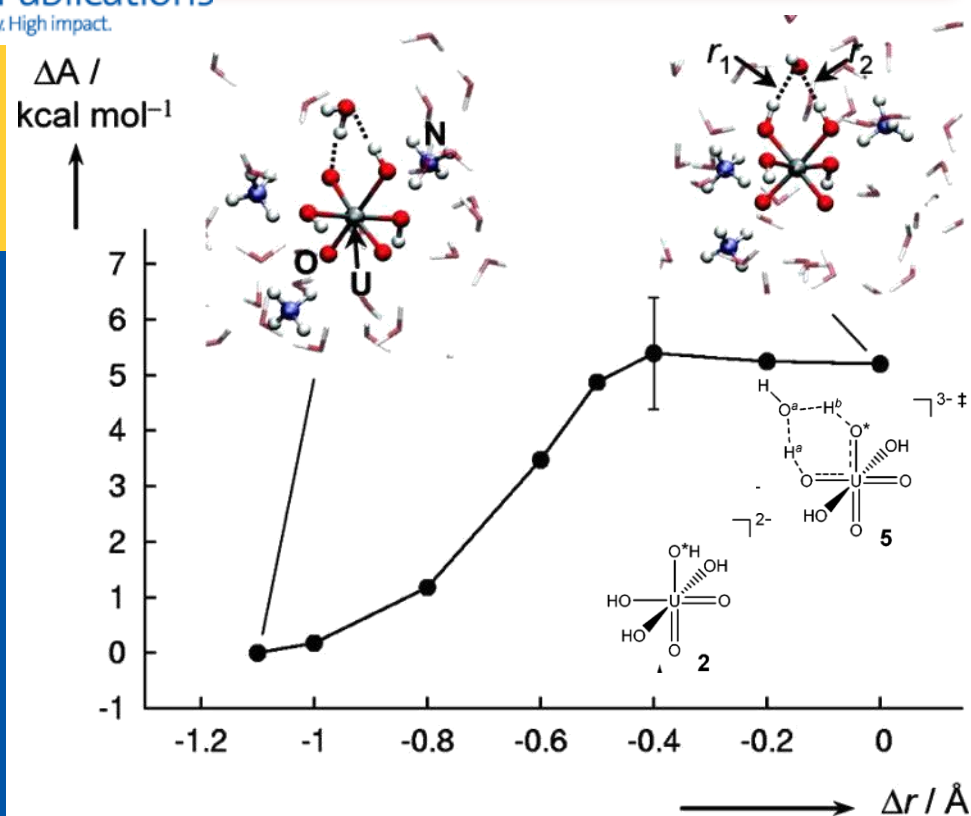
M.Sulpizi, M.Sprink, Phys. Chem. Chem. Phys., 5238 (2008)

M.Sprink, G.Ciccotti, J.Chem.Phys. 1998, 7737

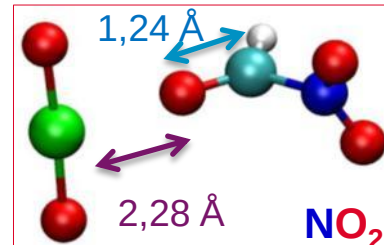
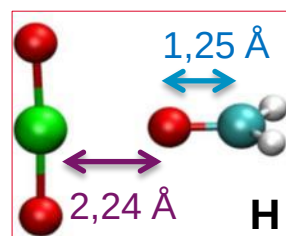
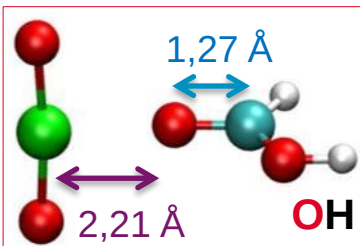
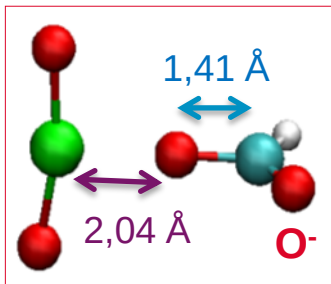
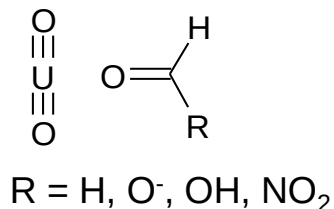
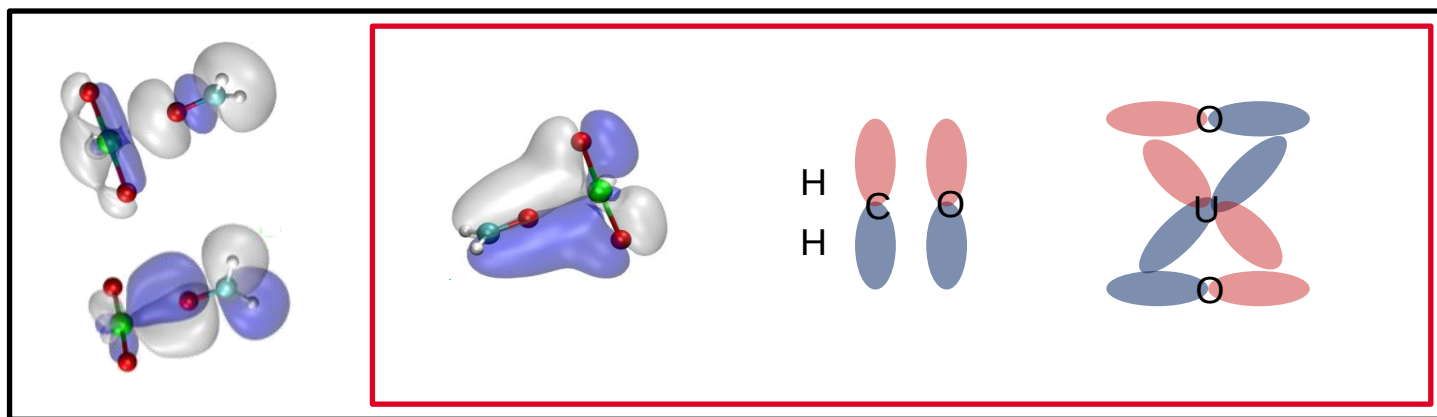
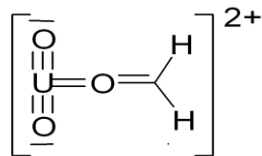
Coordonnée de réaction : r ...ou autre



CPMD/BLYP simulated free-energy profile from **1**·OH⁻ (left) to **4** (right) at 320 K, using a UO...H distance as a reaction coordinate.

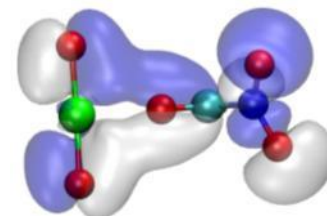
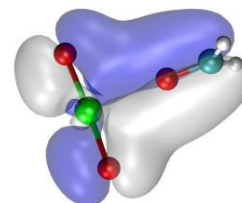
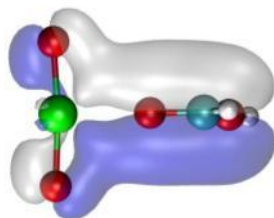
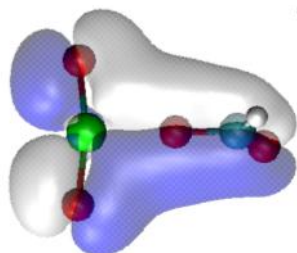


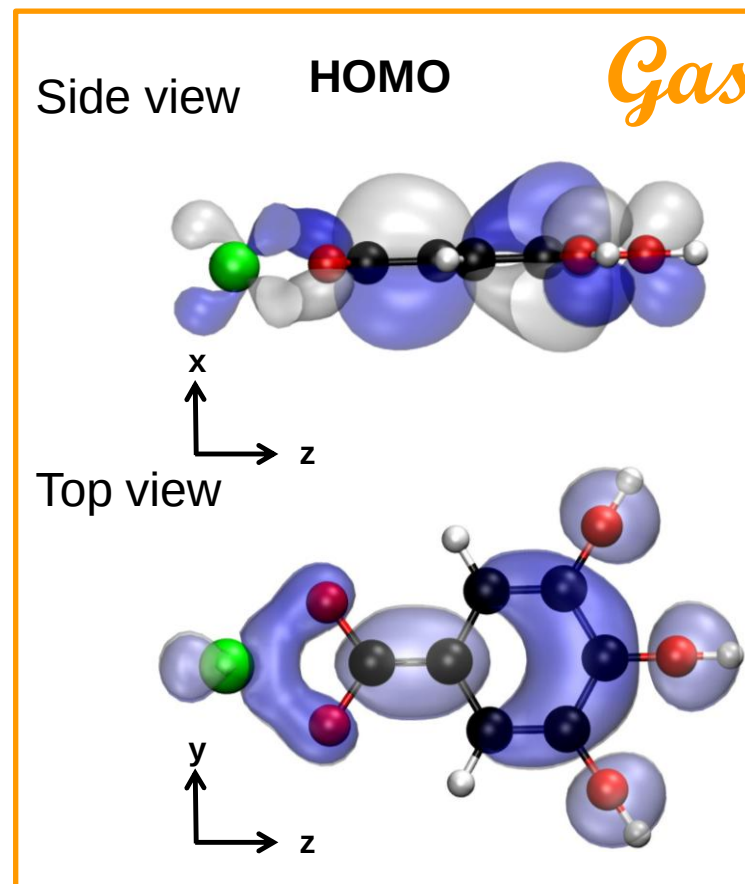
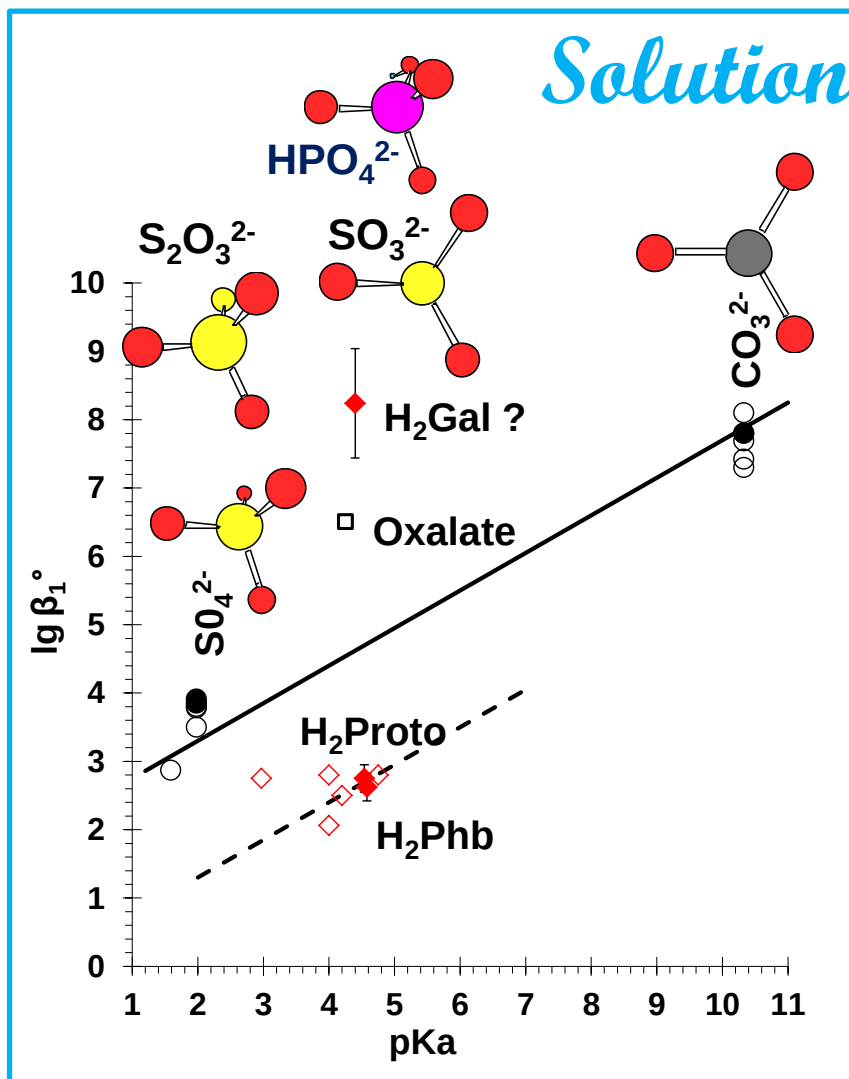
CPMD/BLYP simulated free-energy profile from **4**·H₂O (left) to **5** (or rather, **2**·OH⁻, right) at 320 K, using the difference in the designated O...H distances r_1 and r_2 as a reaction coordinate

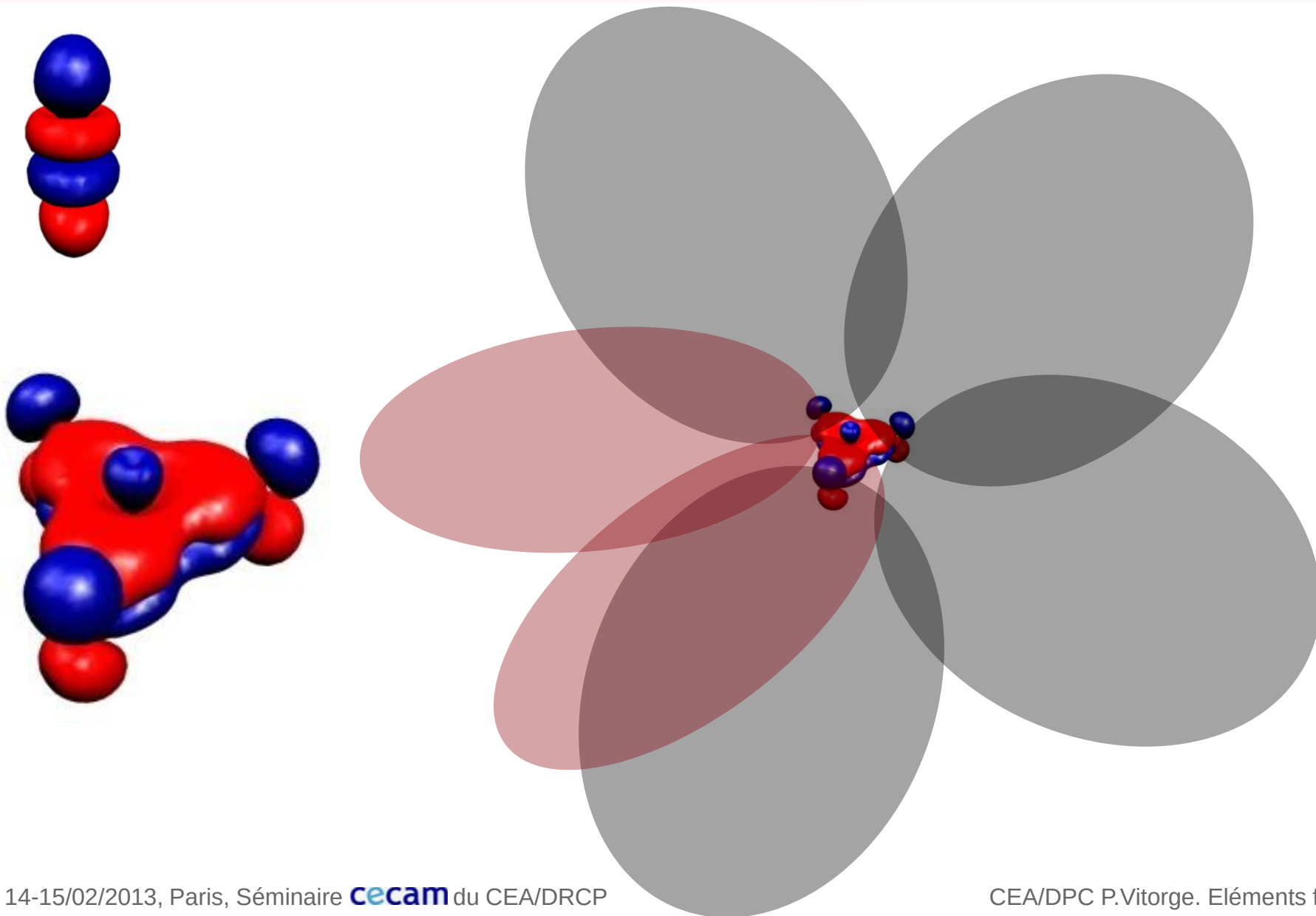


Effet donneur

Effet attracteur







Chimie quantique

covalence dans des complexes d'éléments f
réactivité en phase gazeuse d'ions f (pour la spectrométrie de masse)
réactivité de ligands (complexants et extractants)
comprendre celle de ceux actuellement utilisés
qu'on souhaite améliorer (sélectivité, stabilité...)

Modélisation par dynamique moléculaire et gros grain

Solvatation de complexes extraits (minéral d'uranium, retraitement)

(Aide à la) **détermination de constantes d'équilibre** (par dynamique moléculaire)
système où on peut observer des échanges assez nombreux
augmenter la durée des simulations
idem à haute température (simuler l'eau liquide jusqu'au point critique)
Intégration thermodynamique (coordonnée de réaction adaptée)
validation sur des systèmes connus (*chemia in silico*)

Influence de la température

Coefficients d'activité / complexation de surface

Thèses M.Duvail
A.Quémet
P.Moreau
S.Pasquier
Stage A.Cadi

C.Marsden	LPQ Toulouse
R.Vuilleumier	ENS
D.Borgis	
M.Masella	CEA DSV Saclay
B.Siboulet	ICSM Marcoule
R.Spezia	LAMBE
J.Tortajada	
J.-Y.Salpin	
Y.Jeanvoine	
D.You	CEA DEN, DPC Saclay
F.Chartier	
R.Brennetot	