

radiochimie et chimie sous rayonnement

rayonnements ionisants et radioéléments

La radiochimie théorique

De l'interprétation à la prédiction des expériences

Résumé La radiochimie moléculaire se développe pour différents champs d'application, tels que la chimie fondamentale, l'environnement, la sûreté nucléaire ou encore la santé. Les calculs de structures électroniques ou de dynamique moléculaire permettent une compréhension fine des phénomènes physico-chimiques sous-jacents et s'ajoutent le plus souvent aux données expérimentales. Cet article présente des exemples récents de la communauté scientifique française, afin de montrer les enjeux et difficultés des études théoriques, ainsi que les principaux verrous à lever pour les prochaines années.

Mots-clés Radiochimie, théorie, méthodes, structure électronique, dynamique moléculaire.

Abstract Theoretical radiochemistry: from the interpretation to the prediction of experiments

Molecular radiochemistry is being developed for different fields of application, such as fundamental chemistry, environment, nuclear safety, and even health. Electronic structure and/or molecular dynamics calculations allow a detailed understanding of the underlying physico-chemical phenomena, and are most often added to experimental data. This article presents recent examples from the French scientific community to show the issues and difficulties of the theoretical studies, as well as the main challenges for the coming years.

Keywords Radiochemistry, theory, methods, electronic structure, molecular dynamics.

La radioactivité se cache dans de nombreux domaines d'application. La chimie de la matière nucléaire, ou radiochimie, se trouve donc naturellement aussi dans des champs d'application variés : chimie fondamentale, énergie nucléaire, santé... La communauté scientifique française de la radiochimie est disséminée dans différents organismes, parmi lesquels le CEA, le CNRS et les universités forment le cœur académique. La recherche en radiochimie moléculaire se développe au travers d'expériences souvent compliquées à mettre en œuvre (conditions de radioprotection, disponibilité des composés, cinétiques de désintégration, radiolyse...), voire impossibles à réaliser pour nombre de composés radioactifs. Bien que tous les éléments possèdent des isotopes instables, nous nous focaliserons ici sur les radioéléments qui ne présentent par définition aucun isotope stable (voir *figure 1*), en excluant les éléments superlourds ($Z \geq 104$) pour lesquels les études de chimie demeurent marginales, et sans prendre en compte les effets des radiations ionisantes émises par ces mêmes éléments.

Tant pour des questions fondamentales que pour des questions à buts plus finalisés, il peut être nécessaire d'acquiescer une compréhension des phénomènes physico-chimiques à l'échelle moléculaire. Il en résulte un intérêt particulier pour la modélisation moléculaire, c'est-à-dire pour une « radiochimie théorique », applicable en amont, en parallèle ou a posteriori des expériences. Quel que soit le domaine d'application, des chimistes théoriciens et modélisateurs s'investissent pour utiliser leurs compétences disciplinaires et apporter leur éclairage sur des questions souvent pluridisciplinaires. Leurs outils : l'ensemble des méthodes de la chimie théorique et de la modélisation moléculaire, tout en prenant en compte certaines spécificités propres aux radioéléments lourds, qui rendent leurs simulations numériques particulièrement complexes et coûteuses en termes de temps de calcul, certaines nécessitant la puissance des dernières générations de supercalculateurs tels que ceux mis à disposition par GENCI (Grand Équipement National de Calcul Intensif).

On peut distinguer en première approche deux grands types de méthodes :

- Les méthodes statiques, qui ne font pas intervenir explicitement la variable temps (t) dans leurs équations principales. C'est dans cette famille que l'on trouve toutes les méthodes standards de la « structure électronique », l'idée de ces méthodes étant de déterminer le nuage électronique quantique d'une molécule ou d'un solide, soit en travaillant sur la fonction d'onde (résolution numérique de l'équation de Schrödinger, $H\Psi = E\Psi$, ou de sa variante relativiste, l'équation de Dirac), soit sur la densité électronique (méthodes dites de la fonctionnelle de la densité). Cependant, l'intrication des effets de la relativité et des interactions électroniques complexifie l'application des méthodes de la chimie quantique aux radioéléments, en particulier pour les plus lourds en raison de leur grand nombre d'électrons de valence.

- Les méthodes dynamiques, qui font intervenir explicitement le temps, à partir des équations de la mécanique classique (propagation de la position des noyaux selon la seconde loi de Newton) ou quantique (équation maîtresse dépendante du temps pour les électrons et les noyaux). Dans le premier cas, cela suppose de déterminer le potentiel auquel est soumis chaque atome, ion ou molécule, à partir d'un champ de force (équations classiques) ou d'un calcul de structure électronique. Sachant qu'un champ de force peut être aussi déterminé à partir de calculs de la structure électronique, il est évident que des liens sont possibles entre les différentes échelles d'espace, de temps et de modélisation, c'est-à-dire qu'il y a une place pour l'approche « multi-échelle ».

L'objet de cet article, construit autour d'exemples choisis de radiochimie moléculaire, est d'illustrer le rôle prépondérant des calculs de la radiochimie théorique dans différents contextes, sans prétendre être exhaustif. Ces exemples récents ont été tirés des activités de recherche de la communauté académique française dédiée à cette thématique, permettant à la fois de dessiner les contours de la thématique et de faire un tour d'horizon de cette communauté.

1	1 1.0079 H Hydrogène																	2 4.0025 He Hélium																
2	3 6.941 Li Lithium	4 9.0122 Be Béryllium																	5 10.811 B Bore	6 12.011 C Carbone	7 14.007 N Azote	8 15.999 O Oxygène	9 18.998 F Fluor	10 20.180 Ne Néon										
3	11 22.990 Na Sodium	12 24.305 Mg Magnésium																	13 26.982 Al Aluminium	14 28.086 Si Silicone	15 30.974 P Phosphore	16 32.065 S Soufre	17 35.453 Cl Chlore	18 39.948 Ar Argon										
4	19 39.098 K Potassium	20 40.078 Ca Calcium	21 44.956 Sc Scandium	22 47.867 Ti Titane	23 50.942 V Vanadium	24 51.996 Cr Chrome	25 54.938 Mn Manganèse	26 55.845 Fe Fer	27 58.933 Co Cobalt	28 58.693 Ni Nickel	29 63.546 Cu Cuivre	30 65.39 Zn Zinc	31 69.723 Ga Gallium	32 72.64 Ge Germanium	33 74.922 As Arsenic	34 78.96 Se Sélénium	35 79.904 Br Brome	36 83.8 Kr Krypton																
5	37 85.468 Rb Rubidium	38 87.62 Sr Strontium	39 88.906 Y Yttrium	40 91.224 Zr Zirconium	41 92.906 Nb Niobium	42 95.94 Mo Molybdène	43 96 Tc Technétium	44 101.07 Ru Ruthénium	45 102.91 Rh Rhodium	46 106.42 Pd Palladium	47 107.87 Ag Argent	48 112.41 Cd Cadmium	49 114.82 In Indium	50 118.71 Sn étain	51 121.76 Sb Antimoine	52 127.6 Te Tellure	53 126.9 I Iode	54 131.29 Xe Xénon																
6	55 132.91 Cs Césium	56 137.33 Ba Baryum	57-71 La.. Lanthanides	72 178.49 Hf Hafnium	73 180.95 Ta Tantale	74 183.84 W Tungstène	75 186.21 Re Rhénium	76 190.23 Os Osmium	77 192.22 Ir Iridium	78 195.08 Pt Platine	79 196.97 Au Or	80 200.59 Hg Mercure	81 204.38 Tl Thallium	82 207.2 Pb Plomb	83 208.98 Bi Bismuth	84 209 Po Polonium	85 210 At Astate	86 222 Rn Radon																
7	87 223 Fr Francium	88 226 Ra Radium	89-103 Ac.. Actinides	104 261 Rf Rutherfordium	105 262 Db Dubnium	106 266 Sg Seaborgium	107 264 Bh Bohrium	108 277 Hs Hassium	109 268 Mt Meitnerium	110 281 Ds Darmstadtium	111 280 Rg Roentgenium	112 285 Cn Copernicium	113 284 Nh Nihonium	114 289 Fl Flerovium	115 288 Mc Moscovium	116 293 Lv Livermorium	117 292 Ts Tennessine	118 294 Og Oganesson																
			<table border="1"> <tr> <td>57 138.91 La Lanthane</td> <td>58 140.12 Ce Cérium</td> <td>59 140.91 Pr Praséodyme</td> <td>60 144.24 Nd Néodyme</td> <td>61 145 Pm Prométhium</td> <td>62 150.36 Sm Samarium</td> <td>63 151.96 Eu Europium</td> <td>64 157.25 Gd Gadolinium</td> <td>65 158.93 Tb Terbium</td> <td>66 162.50 Dy Dysprosium</td> <td>67 164.93 Ho Holmium</td> <td>68 167.26 Er Erbium</td> <td>69 168.93 Tm Thulium</td> <td>70 173.04 Yb Ytterbium</td> <td>71 174.97 Lu Lutécium</td> </tr> </table>																	57 138.91 La Lanthane	58 140.12 Ce Cérium	59 140.91 Pr Praséodyme	60 144.24 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150.36 Sm Samarium	63 151.96 Eu Europium	64 157.25 Gd Gadolinium	65 158.93 Tb Terbium	66 162.50 Dy Dysprosium	67 164.93 Ho Holmium	68 167.26 Er Erbium	69 168.93 Tm Thulium	70 173.04 Yb Ytterbium	71 174.97 Lu Lutécium
57 138.91 La Lanthane	58 140.12 Ce Cérium	59 140.91 Pr Praséodyme	60 144.24 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150.36 Sm Samarium	63 151.96 Eu Europium	64 157.25 Gd Gadolinium	65 158.93 Tb Terbium	66 162.50 Dy Dysprosium	67 164.93 Ho Holmium	68 167.26 Er Erbium	69 168.93 Tm Thulium	70 173.04 Yb Ytterbium	71 174.97 Lu Lutécium																				
			<table border="1"> <tr> <td>89 227 Ac Actinium</td> <td>90 232.04 Th Thorium</td> <td>91 231.04 Pa Protactinium</td> <td>92 238.03 U Uranium</td> <td>93 237 Np Neptunium</td> <td>94 244 Pu Plutonium</td> <td>95 243 Am Américium</td> <td>96 247 Cm Curium</td> <td>97 247 Bk Berkélium</td> <td>98 251 Cf Californium</td> <td>99 252 Es Einsteinium</td> <td>100 257 Fm Fermium</td> <td>101 258 Md Mendélévium</td> <td>102 259 No Nobélium</td> <td>103 262 Lr Lawrencium</td> </tr> </table>																	89 227 Ac Actinium	90 232.04 Th Thorium	91 231.04 Pa Protactinium	92 238.03 U Uranium	93 237 Np Neptunium	94 244 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 252 Es Einsteinium	100 257 Fm Fermium	101 258 Md Mendélévium	102 259 No Nobélium	103 262 Lr Lawrencium
89 227 Ac Actinium	90 232.04 Th Thorium	91 231.04 Pa Protactinium	92 238.03 U Uranium	93 237 Np Neptunium	94 244 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 252 Es Einsteinium	100 257 Fm Fermium	101 258 Md Mendélévium	102 259 No Nobélium	103 262 Lr Lawrencium																				

Radioéléments

Z	masse	Symb.	Synt.	Nom
---	-------	-------	-------	-----

Figure 1 - Les radioéléments dans la classification périodique.

Chimie fondamentale

La chimie fondamentale vise la compréhension, l'interprétation et la prédiction des phénomènes chimiques. Nous nous focaliserons ici sur certains aspects, comme l'identification de liaisons d'un nouveau type, la caractérisation de formes chimiques élémentaires et d'espèces nettement plus exotiques, ou encore mettre en rapport structures électroniques et propriétés physico-chimiques. Bien que la connaissance de la spéciation, c'est-à-dire de la nature des espèces prépondérantes et existantes selon les conditions expérimentales, puisse en faire partie, ce point sera spécifiquement développé dans le paragraphe suivant.

Depuis toujours, les chimistes cherchent à concevoir des systèmes avec des propriétés ciblées. Pour cela, il est nécessaire de construire une base de connaissances permettant de développer une intuition chimique, soit anticiper les liaisons chimiques qu'il est possible de former et les propriétés qui en résultent. Un enjeu majeur de la chimie fondamentale est donc la mise en évidence de liaisons nouvelles. Un exemple très récent concerne la chimie de l'astate (At, $Z = 85$) en solution. Cet élément s'étudie dans le régime des « ultra-traces », c'est-à-dire à des concentrations trop faibles pour permettre une caractérisation des entités moléculaires par les techniques standards de spectroscopie. L'interprétation des données nécessite de coupler des calculs aux données expérimentales pour conclure [1], voire de réaliser des modélisations pour définir des conditions expérimentales optimales pour les expériences [2]. Le tour de force le plus récent est la mise en évidence des toutes premières interactions par liaison halogène impliquant l'astate [3] ! Ces interactions, familières pour les halogènes plus légers, peuvent ainsi maintenant être mises à profit, notamment pour des applications en médecine nucléaire.

D'autres questions fondamentales peuvent émerger, toujours en solution, et même pour des espèces qui semblent des plus simples. Comment décrire par exemple la sphère

d'hydratation autour d'ions monoatomiques lourds tels que Cf^{3+} ($Z = 98$) ? Outre des expériences de pointe en synchrotron, une étude théorique poussée incluant des approches statiques (simulations Monte-Carlo pour générer un ensemble de structures) a été indispensable pour trancher : huit molécules d'eau s'agrègent autour de cet ion, confirmant la contraction relativiste dans la série des actinides [4]. Autre enseignement et non des moindres : une vision statique à partir d'une seule structure moléculaire n'est pas toujours suffisante pour expliquer qualitativement les données.

La chimie des actinides n'est pas sans surprise. En particulier, les forts degrés d'oxydation peuvent être ou ne pas être accessibles d'un élément à son voisin immédiat dans la classification périodique. À partir d'expériences de spectrométrie de masse visant à mettre en évidence des ions à très courte durée de vie, certains degrés d'oxydation élevés étaient recherchés. Bien qu'il rende compte de l'essentiel des propriétés d'un métal, le degré d'oxydation est par essence non mesurable. Des calculs de la fonctionnelle de la densité ont ainsi pu montrer pour les espèces chimiques $[AnO_3(NO_3)_2]^-$ ($An = U, Np$ et Pu) que le degré d'oxydation +VII n'est atteignable que dans le cas du neptunium ($Np, Z = 93$) [5].

Il est bien entendu impossible de tout détailler ici, mais invivable de terminer ce paragraphe sans discuter encore des propriétés structurales, électroniques ou encore magnétiques de complexes d'actinides. Seuls les calculs théoriques peuvent être utilisés pour discriminer le rôle des effets relativistes, par exemple dans les complexes d'éléments du groupe V de la classification périodique, en particulier dans le cas du protactinium ($Pa, Z = 91$) [6]. Cet élément est en fait particulier dans la série des actinides, formant des agrégats moléculaires insolites (voir figure 2) : les modélisations révèlent un comportement intermédiaire entre celui du thorium, proche d'un métal de transition (rôle prépondérant des orbitales dites d), et celui de l'uranium, plus typique d'un actinide (rôle prépondérant des orbitales dites f) [7], bien que toutes

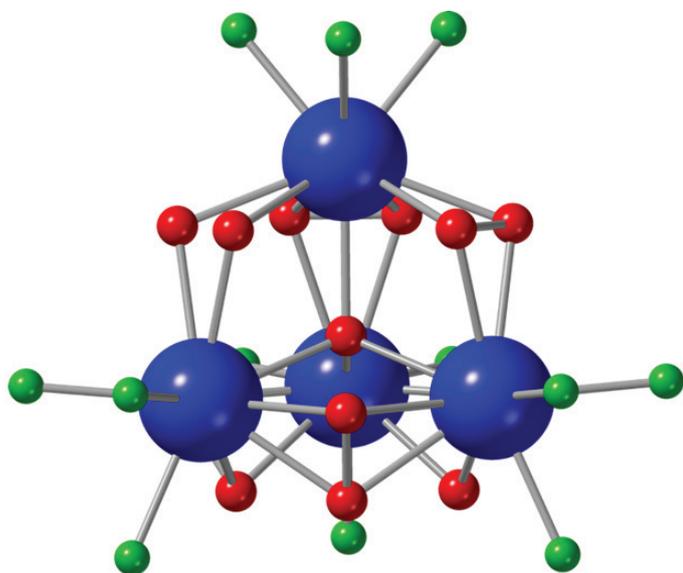


Figure 2 - Représentation de la structure moléculaire de l'agrégat $[Pa_4O(O_2)_6F_{12}]^{2-}$, impliquant quatre atomes de protactinium(V) [7].

les orbitales de valence puissent naturellement participer à une liaison donnée [8]. Enfin, les propriétés magnétiques non triviales des composés des actinides représentent un excellent terrain d'exercice des approches théoriques du magnétisme moléculaire. Il faut en effet modéliser les rôles du champ cristallin, des effets relativistes, des orbitales et fonctions d'onde pour comprendre les propriétés de tels systèmes [9-10].

Spéciation des radioéléments en solution

La compréhension et la prédiction du comportement des radionucléides dans l'environnement ou chez les organismes vivants sont liées, à l'échelle moléculaire, à leur spéciation, c'est-à-dire leur(s) forme(s) chimique(s) spécifique(s) à un milieu donné, y compris les plus simples (solutions aqueuses en l'absence d'agents complexants). Du point de vue expérimental, de nombreuses techniques analytiques et spectroscopiques sont adaptées à la détection de traces. On peut citer les analyses par ionisation par électro-nébuleuse (ESI, « electro-spray ionization ») et la spectroscopie de fluorescence laser résolue dans le temps (TRLFS, « time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy »), qui permettent de déterminer les stœchiométries et les constantes de formation, ou encore les méthodes de spectroscopie de rayons X, plus quantitatives sur la coordination. Les méthodes de modélisation à l'échelle moléculaire sont une aide précieuse, car elles offrent non seulement des informations quantitatives sur la spéciation (coordination, géométrie, etc.), que l'on peut directement confronter aux données expérimentales, mais aussi et surtout, elles apportent un éclairage supplémentaire sur le comportement des radioéléments, ceci étant d'autant plus crucial lorsque la chimie d'un élément donné est méconnue. Concernant l'analyse du spectre d'absorption de rayons X « EXAFS » du technétium (Tc, $Z = 43$) en milieu acide soufré, les calculs de chimie quantique ont ainsi confirmé la stœchiométrie la plus favorable, et surtout identifié l'isomère le plus stable, permettant de construire un modèle chimique explicatif de l'ensemble des données [11]. Les calculs théoriques peuvent simuler bien d'autres propriétés spectroscopiques telles qu'un spectre d'excitation UV-vis, parfois indispensables pour lever

toute ambiguïté relative à la spéciation/coordination. Dans le cas du polonium (Po, $Z = 84$), c'est la comparaison des signatures spectrales issues de calculs quantiques relativistes [12] à celles mesurées, qui atteste les complexes $[Po(OH)Cl_4]^-$ et $[PoCl_6]^{2-}$ comme les formes prédominantes du polonium(IV) en solution d'acide chlorhydrique concentré. Dans le régime des ultra-traces, les expériences n'amènent que des informations parcellaires, comme les charges moléculaires, et peuvent parfois détecter des changements de spéciation. Il est alors indispensable de coupler la modélisation aux expériences, sans quoi le diagramme de Pourbaix (potentiel-pH) de l'astate, en milieu aqueux non complexant, n'aurait par exemple pas pu être établi [1, 13-14].

Au-delà des approches statiques, les simulations par dynamique moléculaire donnent les moyens de tenir compte de l'agitation thermique qui est indispensable pour une représentation pertinente des effets de solvation. Considérons la question des données de thermodynamique d'association des actinides avec les ions carbonates (constantes de complexation, enthalpies et entropies de complexation). Ces données sont indispensables à la prédiction du comportement des actinides dans l'environnement. Elles peuvent être obtenues avec la méthode expérimentale d'électrophorèse capillaire couplée à un spectromètre de masse (EC-ICP-MS). L'importante variation de l'entropie de complexation pour le complexe 1:3 du plutonium(V), en comparaison au complexe 1:2, a pu être rationalisée par un changement de coordination vers un mode monodentate du troisième ligand carbonate coordonné à l'actinide pentavalent, conformation évaluée comme la plus stable sur le temps court (3 picosecondes) de la simulation de dynamique quantique *ab initio* [15]. L'échelle de temps de ces « films moléculaires » est limitée par le coût de chaque calcul quantique (ici de la théorie de la fonctionnelle de la densité) réalisé à chaque pas de temps. Afin de réaliser des simulations sur une plus grande échelle de temps, il faut abandonner la description quantique d'une solution et accepter un niveau de représentation de la liaison chimique plus sommaire. L'utilisation d'une expression analytique de l'énergie d'interaction interatomique (champs de force) peut être élaborée sans empirisme, par ajustement sur des calculs quantiques précis. La spécificité des champs de force propres aux radioéléments lourds tient en l'importance des effets non additifs (polarisation, covalence partielle des liaisons métaux-ligands) qui complexifie les modèles et les simulations. Ces modèles permettent alors d'accéder à des données thermodynamiques, telles que les coefficients de diffusion, les énergies de solvation, comme récemment démontré dans le cas d'actinides tétravalents (thorium(IV)-berkélium(IV)) [16].

Bases de données thermodynamiques pour la sûreté nucléaire

Que ce soit pour le fonctionnement et la sûreté du fonctionnement d'une centrale nucléaire, ou pour la gestion des déchets nucléaires, la thermodynamique joue un rôle tout à fait particulier. Elle permet de connaître l'état d'ordre de la matière (autrement dit les phases à l'équilibre), et la manière dont cet état évolue en fonction des variables d'état, par exemple la composition, la température, le pH, etc. Pour les radio-éléments, les grandeurs thermodynamiques connues sont collectées dans des bases de données élaborées à l'échelle internationale. Cependant, ces bases sont perfectibles, car

elles présentent soit des lacunes pour certains composés ou certaines réactions chimiques, soit de fortes incertitudes sur certaines grandeurs thermodynamiques en raison des difficultés à les mesurer avec une grande précision (idéalement l'incertitude doit être inférieure à 1 kcal/mol pour des énergies libres/enthalpies de formation, ce qui correspond approximativement à un facteur 10 sur les constantes d'équilibre). Cette précision peut actuellement être atteinte avec les méthodes de la chimie quantique, en tout cas celles qui traitent avec la plus grande finesse des interactions électroniques (corrélation électronique, méthodes quantiques multi-références) et des effets de la relativité sur la densité électronique, ces deux composantes étant cruciales pour les radioéléments. C'est au prix de ce type de simulations coûteuses qu'ont pu être obtenues des données très fiables sur les composés volatils de ruthénium (Ru, $Z = 44$) et de plutonium (Pu, $Z = 94$) au cœur de la problématique de sûreté des centrales nucléaires [17-18]. Si la précision thermodynamique ne peut pas toujours être atteinte en valeur absolue, la modélisation systématique et cohérente d'une série de radioéléments ou complexes similaires permet d'obtenir des tendances fiables, autorisant à faire des prédictions par extrapolation. Par exemple, l'instabilité du cérium (Ce, $Z = 58$) au degré d'oxydation +IV ne permet pas d'acquiescer simplement des données physico-chimiques. En attendant de nouveaux efforts expérimentaux, les calculs théoriques révèlent une forte similitude entre le cérium(IV) et le plutonium(IV) [19-20], suggérant de réviser le diagramme de Pourbaix de cet élément.

Chimie séparative pour l'aval du cycle électronucléaire

Le grand enjeu en chimie pour les procédés industriels actuels et futurs de traitement du combustible irradié est la récupération du plus grand nombre d'actinides valorisables. L'extraction liquide-liquide est la voie privilégiée pour différencier et séparer des éléments aux propriétés parfois très proches. Le développement de systèmes extractants s'appuie sur une description fine des mécanismes d'extraction des actinides et des autres produits de fission à l'échelle moléculaire. Dans ce domaine, le couplage entre approches de chimie théorique (chimie quantique et dynamique moléculaire) et outils expérimentaux (spectroscopies vibrationnelles, UV-vis, d'absorption des rayons X, spectrométrie de masse ESI, diffusion de rayons X ou de neutrons aux petits angles...) utilisés

pour décrire la spéciation des radioéléments (décrite précédemment) est appliqué aux actinides et produits de fission en phase organique afin de préciser la nature des solutés extraits.

Pour des solutés aux propriétés physico-chimiques semblables, la séparation peut s'appuyer sur de légères différences de liaisons chimiques entre soluté et motif extractant. La connaissance de ces liaisons devient alors indispensable pour concevoir des systèmes extractants. C'est le cas de la séparation particulièrement délicate entre actinides(III) et lanthanides(III) qui repose sur des différences électroniques subtiles entre les liaisons chimiques formées avec les éléments 4f et 5f. La chimie quantique est alors le seul outil permettant de quantifier ces effets électroniques en fonction du soluté et du motif extractant, qui a été largement appliqué à ces systèmes [21-24].

Pour des ions de tailles différentes en solution (par exemple uranium(VI), plutonium(IV) et lanthanides(III)), le choix d'un système sélectif peut s'appuyer sur des différences structurales entre les complexes extraits en phase organique (le nombre et la nature des ligands ou contre-ions co-extraits peuvent varier et altérer la solubilisation de l'ion en phase organique). Pour développer un système extractant et comprendre ses mécanismes, il faut identifier à minima la composition et la géométrie de la première sphère de coordination des solutés extraits en phase organique. Cette sphère est particulièrement flexible pour les ions actinides et souvent impossible à déterminer expérimentalement. Les approches de chimie quantique sont utilisées afin d'aider à l'interprétation des spectres enregistrés et à extraire des données structurales précises de résultats expérimentaux complexes. Pour les phases organiques, comme pour la spéciation des ions en phase aqueuse, le couplage entre spectroscopie d'absorption X et chimie quantique a été particulièrement fructueux. Il a notamment été mis à profit pour identifier les complexes extraits dans des phases organiques de monoamides contenant du plutonium(IV) et de l'uranium(VI) [25-26]. Les extractants de type monoamides sont les plus prometteurs pour les procédés nucléaires futurs qui devront être capables de traiter des combustibles cinq à vingt fois plus riches en plutonium que ceux actuellement traités à l'usine de la Hague. Un changement de mécanisme d'extraction en fonction des conditions expérimentales et de la structure des monoamides a ainsi pu être identifié (voir *figure 3*). Ces informations sont cruciales pour optimiser et contrôler le procédé d'extraction.

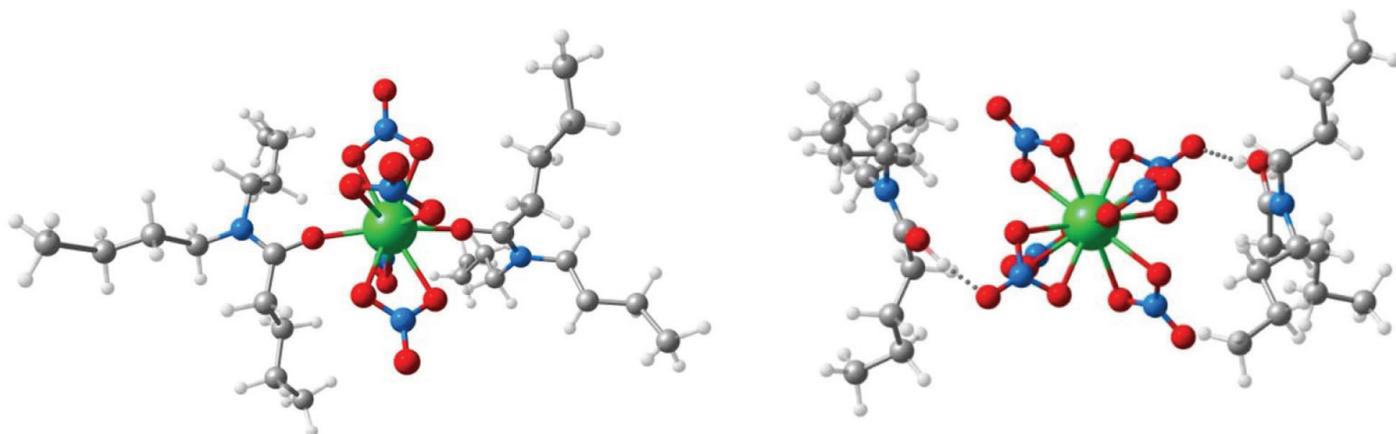


Figure 3 - Représentation des structures moléculaires de complexes de nitrate de plutonium(IV) extraits en phase organique par des monoamides [25].

Enfin, la capacité d'un système extractant à séparer des éléments peut être liée à des phénomènes d'association/agrégation en phase organique qui vont au-delà de la première sphère de coordination d'un soluté. Comme indiqué précédemment, les approches de dynamique moléculaire classique sont encore peu développées pour les actinides autres que l'uranium(VI), bien qu'indispensables pour décrire ces phénomènes d'agrégation et prendre en compte la polydispersité des espèces dans les phases organiques [27-28].

Chimie pour la santé

La radiochimie contribue au domaine de la santé au travers de deux angles principaux : la séparation chimique et le radiomarquage. Dans le premier cas, il s'agit de séparer l'isotope radioactif (radioisotope), voulu et produit en cyclotron, des autres éléments présents à l'issue de l'irradiation : matériaux de départ (cible de l'irradiation) et produits secondaires. A priori, un niveau de connaissance minimum de la chimie des éléments à séparer est requis pour concevoir des protocoles de séparation chimique efficaces. Lorsqu'un élément de chimie peu connu est impliqué – par exemple lorsqu'il faut séparer le protactinium, déjà mentionné, de l'uranium et du thorium, ce dernier ayant des isotopes d'intérêt potentiel en thérapie –, les approches théoriques pourraient s'avérer être un atout de choix pour lever les verrous actuels. Pour l'instant, il s'agit d'une prospective, mais elle méritait d'être mentionnée ici.

Le radiomarquage est le fait d'associer à une (bio)molécule ou un composé donné un radioisotope pour permettre, soit de suivre l'évolution ou/et la fixation des molécules dans les organes d'un patient (domaine de l'imagerie), soit de détruire des amas de cellules malignes (domaine de la thérapie). Certains radioéléments présentent un fort potentiel pour des usages en radioimmunothérapie, le radioisotope d'intérêt devant être greffé à un « vecteur » biologique capable de cibler spécifiquement des cellules cancéreuses à détruire. Pour former un tel ensemble, on peut utiliser un agent chélatant bifonctionnel (ACB), présentant une première fonction chimique pour l'accroche du radioisotope, et d'autre part une seconde fonction chimique pour assurer le couplage avec l'agent biologique, par exemple un anticorps. Une fois transportées par le vecteur biologique jusqu'à la cible, les particules émises lors de la désintégration du radioisotope (particules alpha par exemple) tuent les cellules tumorales. Si le principe d'action semble séduisant, plusieurs limites existent. En particulier, la méconnaissance de la chimie des radioéléments rend difficile le choix d'agents chélatants adaptés. C'est typiquement le cas concernant les protocoles de radiothérapie développés pour l'astate-211, un isotope de l'astate. Les modélisations ont pu apporter plusieurs éléments explicatifs, confirmant que les liaisons At–B sont intrinsèquement plus stables que les liaisons At–C [29], en proposant un mécanisme oxydatif de déastatination (relargage *in vivo* d'astate libre à limiter le plus possible en thérapie) [30], ou encore une base de travail pour renforcer la liaison At–C [31]. Les calculs théoriques ne sont cependant pas restreints aux éléments les plus rares ; ils s'avèrent encore utiles pour rationaliser les modes de complexation d'éléments pour lesquels tout semblait connu ou presque, tels que le fer [32] ou le cuivre [33].

Deux pistes d'avenir

La radiochimie moléculaire théorique s'est structurée autour de grandes questions scientifiques ou sociétales, et s'est développée ces deux dernières décennies sur le modèle « des calculs en aval et en parallèle des expériences ». Grâce à l'évolution des méthodes théoriques et de la puissance de calcul, des systèmes de plus en plus étendus, des propriétés de plus en plus précises peuvent ainsi être étudiées. Il demeure cependant des problématiques dont l'exploration avec les outils théoriques quantiques reste balbutiante, notamment les phénomènes de radiolyse (fragmentation de molécules du solvant ou de soluté induites par la radioactivité) et leurs conséquences, par exemple sur la spéciation [34-35].

Pour les prochaines années, deux pistes majeures émergent dans le champ des possibles : le guidage des expériences de radiochimie par la théorie, et la génération de champs de force polarisables pour l'ensemble des radioéléments, notamment les plus lourds. Ces deux pistes s'appuient sur de récentes preuves de concept, concernant l'astate [2, 36] ou les actinides [16]. Les prolonger impliquera des efforts méthodologiques conséquents et impactera le domaine de la radiochimie au sens large, c'est-à-dire en incluant aussi ses domaines d'application : santé, aval du cycle du combustible, sûreté nucléaire, environnement... La radiochimie théorique est une composante déjà devenue essentielle de la radiochimie et dont le rôle ne fait que grandir avec les développements de la chimie théorique et de la modélisation moléculaire.

- [1] D.-C. Sergentu *et al.*, Advances on the determination of the astatine Pourbaix diagram: predominance of $\text{AtO}(\text{OH})_2^-$ over At^- in basic conditions, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, p. 2964-71.
- [2] N. Guo *et al.*, The heaviest possible ternary trihalogen species, IAtBr^- , evidenced in aqueous solution: an experimental performance driven by computations, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, p. 15369-72.
- [3] N. Guo *et al.*, Experimental and computational evidence of halogen bonds involving astatine, *Nat. Chem.*, **2018**, *10*, p. 428-34.
- [4] E. Galbis *et al.*, Solving the hydration structure of the heaviest actinide aqua ion known: the californium(III) case, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 3811-15.
- [5] P.D. Dau, R. Maurice, E. Renault, J.K. Gibson, Heptavalent neptunium in a gas-phase complex: $(\text{Np}^{\text{VII}}\text{O}_3^+)(\text{NO}_3)_2$, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, p. 9830-37.
- [6] R.E. Wilson, S. De Sio, V. Vallet, Structural and electronic properties of fluoride complexes of Nb^{V} , Ta^{V} , and Pa^{V} : the influence of relativistic effects on group V elements, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, *2016*, p. 5467-76.
- [7] R.E. Wilson, S. De Sio, V. Vallet, Protactinium and the intersection of actinide and transition metal chemistry, *Nat. Commun.*, **2018**, *9*, 622.
- [8] M.J. Polinski *et al.*, Unusual structure, bonding and properties in a californium borate, *Nat. Chem.*, **2014**, *6*, p. 387-92.
- [9] F. Gendron *et al.*, Magnetic properties and electronic structure of neptunyl(VI) complexes: wavefunctions, orbitals, and crystal-field models, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, p. 7994-8011.
- [10] M. Autillo *et al.*, Paramagnetism of aqueous actinide cations. Part II: theoretical aspects and new measurements on $\text{An}(\text{IV})$, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, p. 12149-57.
- [11] M. Ferrier *et al.*, Speciation of technetium in sulfuric acid/hydrogen sulfide solutions, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, *2014*, p. 2046-52.
- [12] A. Stoianov, J. Champion, R. Maurice, UV-vis absorption spectroscopy of polonium(IV) chloride complexes: an electronic structure theory study, *Inorg. Chem.*, **2019**, *58*, p. 7036-43.
- [13] J. Champion *et al.*, Astatine standard redox potentials and speciation in acidic medium, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, p. 576-82.
- [14] J. Champion *et al.*, Investigation of astatine(III) hydrolyzed species: experiments and relativistic calculations, *J. Phys. Chem. A*, **2013**, *117*, p. 1983-90.
- [15] J. Aupiais *et al.*, The Np^{V} and Pu^{V} carbonate systems: thermodynamics and coordination chemistry, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2020**, *2020*, p. 216-25.
- [16] E. Acher, M. Masella, V. Vallet, F. Réal, Properties of the tetravalent actinide series in aqueous phase from a microscopic simulation self-consistent engine, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, *22*, p. 2343-50.

- [17] S. Kervazo, F. Réal, F. Virot, A. Severo Pereira Gomes, V. Vallet, Accurate predictions of volatile plutonium thermodynamic properties, *Inorg. Chem.*, **2019**, *58*, p. 14507-21.
- [18] F. Miradji *et al.*, Thermochemistry of ruthenium oxyhydroxide species and their impact on volatile speciations in severe nuclear accident conditions, *J. Phys. Chem. A*, **2016**, *120*, p. 606-14.
- [19] N.I. Banik *et al.*, First structural characterization of Pa(IV) in aqueous solution and quantum chemical investigations of the tetravalent actinides up to Bk(IV): the evidence of a curium break, *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, p. 453-57.
- [20] R. Marsac *et al.*, Aqueous chemistry of Ce(IV): estimations using actinide analogues, *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, p. 13553-61.
- [21] M. Miguiditchian *et al.*, Thermodynamics of plutonium(III) and curium(II) complexation with a N-donor ligand, *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, p. 839-42.
- [22] D. Guillaumont, Quantum chemistry study of actinide(III) and lanthanide(III) complexes with tridentate nitrogen ligands, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, p. 6893-900.
- [23] D. Guillaumont, Actinide(III) and lanthanide(III) complexes with nitrogen ligands: counterions and ligand substituent effects on the metal-ligand bond, *J. Mol. Struct.-Theochem*, **2006**, *771*, p. 105-10.
- [24] M. Audras *et al.*, Structural characterization of Am(III)- and Pu(III)-DOTA complexes, *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, p. 12248-59.
- [25] E. Acher *et al.*, Structures of plutonium(IV) and uranium(VI) with *N,N*-dialkyl amides from crystallography, X-ray absorption spectra, and theoretical calculations, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, p. 5558-69.
- [26] E. Acher *et al.*, Inner to outer-sphere coordination of plutonium(IV) with *N,N*-dialkyl amide: influence of nitric acid, *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, p. 3812-15.
- [27] A. Paquet, O. Diat, L. Berthon, P. Guilbaud, Aggregation in organic phases after solvent extraction of uranyl nitrate: X-ray scattering and molecular dynamic simulations, *J. Mol. Liq.*, **2019**, *277*, p. 22-35.
- [28] M. Duval *et al.*, UO_2^{2+} structure in solvent extraction phases resolved at molecular and supramolecular scales: a combined molecular dynamics, EXAFS and SWAXS approach, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, *21*, p. 7894-906.
- [29] T. Ayed *et al.*, ^{211}At -labeled agents for alpha-immunotherapy: on the in vivo stability of astatine-agent bonds, *Eur. J. Med. Chem.*, **2016**, *116*, p. 156-64.
- [30] D. Teze *et al.*, Targeted radionuclide therapy with astatine-211: oxidative dehalogenation of astatobenzoate conjugates, *Sci. Rep.*, **2017**, *7*, 2579.
- [31] M. Amaouch, G. Montavon, N. Galland, J. Pilmé, What can tell the quantum chemical topology on carbon-astatine bonds?, *Mol. Phys.*, **2016**, *114*, p. 1326-33.
- [32] V. Corcé *et al.*, Polyaminoquinoline iron chelators for vectorization of antiproliferative agents: design, synthesis, and validation, *Bioconjugate Chem.*, **2012**, *23*, p. 1952-68.
- [33] E. Bodio *et al.*, Synthesis and characterization of a stable copper(I) complex for radiopharmaceutical applications, *ChemPlusChem*, **2014**, *79*, p. 1284-93.
- [34] M. Ghalei *et al.*, Speciation of technetium in carbonate media under helium ions and gamma radiation, *Radiochim. Acta*, **2019**, *107*, p. 105-13.
- [35] I. Denden *et al.*, Behavior of heptavalent technetium in concentrated triflic acid under alpha-irradiation: technetium-triflate complex characterized by X-ray absorption fine structure spectroscopy and DFT, *Radiochim. Acta*, **2017**, *105*, p. 135-40.
- [36] Y. Bouchafra, A. Shee, F. Réal, V. Vallet, A. Severo Pereira Gomes, Predictive simulations of ionization energies of solvated halide ions with relativistic embedded equation of motion coupled cluster theory, *Phys. Rev. Lett.*, **2018**, *121*, 266001.

Rémi MAURICE^{1*}, chargé de recherche, **Eléonor ACHER**², chercheur, **Nicolas GALLAND**³, maître de conférences, **Dominique GUILLAUMONT**^{2*}, chercheuse, **Florent RÉAL**⁴, **Éric RENAULT**³, **Jérôme ROQUES**⁵, maîtres de conférences, **André SEVERO PEREIRA GOMES**⁴, chargé de recherche, **Bruno SIBERCHICOT**⁶⁻⁷, chercheur, et **Valérie VALLET**^{4*}, directrice de recherche.

¹SUBATECH, UMR CNRS 6457, IN2P3/IMT Atlantique/Université de Nantes.

remi.maurice@subatech.in2p3.fr

²CEA, DES, ISEC, DMRC, Université de Montpellier, Marcoule, Bagnols sur Cèze.

dominique.guillaumont@cea.fr

³CEISAM, UMR CNRS 6230, Université de Nantes.

⁴PhLAM, UMR CNRS 8523, Université de Lille.

valerie.vallet@univ-lille.fr

⁵IJCLab, UMR CNRS 9012, IN2P3/Univ. Paris-Saclay/Univ. de Paris, Orsay.

⁶CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France.

⁷Université Paris-Saclay, CEA, Laboratoire Matière en Conditions Extrêmes, F-91680 Bruyères-le-Châtel, France.

45
Sc
21

Culture
sciencesChimie



Site de ressources en Chimie pour les enseignants

Thèmes en lien avec les
**PROGRAMMES
D'ENSEIGNEMENT**
Contenu validé par des
CHERCHEURS

Articles, Vidéos, Diaporamas
AGENDA, ACTUALITÉS
événements, conférences, parutions
scientifiques...

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

