

Université de Lille 1

Ecole Doctorale 104

*Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement*

Doctorat

Optique, lasers, physico-chimie, atmosphère

## **Etude du plutonium(IV) en solution en couplant approches théoriques et expérimentales**

Eléonor ACHER

**Thèse dirigée par Valérie VALLET,**

**codirigée par Florent RÉAL et encadrée par Dominique GUILLAUMONT**

Soutenue le 25 octobre 2017

Membres du jury :

Rapporteur	Francesca INGROSSO	Maître de Conférences, Université de Lorraine
Rapporteur	Christophe DEN AUWER	Professeur, Université de Nice
Examineur	Enrique SANCHEZ MARCOS	Professeur, Université de Séville, Espagne
Invité	Magali DUVAIL	Chercheur, CEA Marcoule
Invité	Michel MASELLA	Chercheur, CEA Saclay
	Florent RÉAL	Maître de Conférences, Université de Lille 1
	Dominique GUILLAUMONT	Chercheur, CEA Marcoule
	Valérie VALLET	Directrice de Recherche CNRS, Université de Lille 1

## Résumé

L'étude de la spéciation des actinides en solution revêt une importance particulière à la fois pour la compréhension et l'amélioration des procédés de séparation pour le cycle du combustible nucléaire ainsi que pour les problèmes de spéciation dans l'environnement. Toutefois, leur caractère radioactif associé à la complexité de leur chimie fait de l'étude de la spéciation des actinides un véritable challenge expérimental. C'est pourquoi le recours à la modélisation moléculaire peut s'avérer une aide déterminante pour progresser sur cette thématique.

Dans ce travail, le couplage de calculs de chimie quantique et de données expérimentales (thermodynamique, EXAFS, spectroscopie UV-visible) pour étudier la spéciation du plutonium(IV) en phase organique après extraction par des ligands N,N-dialkylamides nous a permis d'identifier la formation de plusieurs complexes ayant des modes de coordination du ligand au plutonium différents.

Parallèlement, aucun champ de force n'ayant été reporté pour décrire le plutonium(IV) par dynamique moléculaire classique, nous avons entrepris de développer un potentiel d'interaction classique pour cet élément. Ce développement a été initié par le paramétrage des interactions de la série d'actinides du thorium au berkelium au degré d'oxydation IV dans l'eau. L'approche *ab initio* retenue pour le paramétrage ainsi que le champ de force résultant sont exposés. Les premiers résultats de dynamique moléculaire sont comparés aux données expérimentales disponibles dans la littérature puis les limites et perspectives d'amélioration de la méthode de paramétrage ainsi que du potentiel sont discutées en détail.

## Mots clés

Plutonium, Actinide, EXAFS, Debye-Waller, Spéciation, Extraction, Séparation, N,N-dialkylamide, Dynamique moléculaire, Champ de force, Paramétrage, DFT, MP2

# A study of plutonium(IV) in solution combining theoretical and experimental approaches

## Abstract

The actinide speciation in solution is central to the understanding and improvement of separation processes for the nuclear fuel cycle as well as environmental speciation problems. However, the radioactivity of these elements combined with their chemical complexity make the study of their speciation a real experimental challenge. That is why, bringing into play the molecular modeling may be a key help in getting new insights on this issue.

In this work, coupling quantum chemical calculations to experimental data (thermodynamics, EXAFS, UV-visible spectroscopy) for studying plutonium(IV) speciation in an organic phase containing N,N-dialkylamide ligands enabled us to identify the formation of several complexes having different coordination modes of the ligand to the plutonium.

In parallel, as no force field has been reported for describing plutonium(IV) by classical molecular dynamics, we decided to tackle the development of such a potential for this element. This development has been initiated with the parameterization of actinide - water interactions considering the series from thorium to berkelium at their +IV oxidation state. The chosen *ab initio* parameterization approach as well as the final force field are presented. Then, the first molecular dynamics results are compared to available experimental data. Finally, the limits and future developments concerning both the parameterization approach and the analytical potential are discussed in detail.

## Keywords

Plutonium, Actinide, EXAFS, Debye-Waller, Speciation, Extraction, Separation, N,N-dialkylamide, Molecular dynamics, Force field, Parameterization, DFT, MP2

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>12</b>
<b>I Etude de la spéciation du Pu(IV) dans une phase organique monoamide</b>	<b>14</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>14</b>
<b>2 Propriétés extractantes des N,N-dialkylamides : état de l'art</b>	<b>16</b>
2.1 Extraction d'eau et d'acide nitrique . . . . .	16
2.2 Extraction de Pu(IV) et U(VI) . . . . .	18
2.3 Spéciation de l'U(VI) et du Pu(IV) en phase organique . . . . .	19
2.3.1 Méthode des pentes . . . . .	19
2.3.2 Spectrométrie ESI-MS . . . . .	20
2.3.3 Spectroscopie UV-visible . . . . .	22
2.4 Thermodynamique d'extraction de Pu(IV) . . . . .	22
2.5 Bilan . . . . .	24
<b>3 Méthodes</b>	<b>25</b>
3.1 Calculs de chimie quantique . . . . .	25
3.1.1 Méthodes de calcul . . . . .	25
3.1.2 Ligands modèles . . . . .	25
3.1.3 Calcul de grandeurs thermodynamiques . . . . .	26
3.2 EXAFS . . . . .	28
3.2.1 Introduction . . . . .	28
3.2.2 Analyse par ajustement du spectre . . . . .	30
3.2.3 Apport de la chimie quantique . . . . .	31
3.2.4 Apport de la dynamique moléculaire . . . . .	32
<b>4 Etude thermodynamique par chimie quantique</b>	<b>34</b>
4.1 Équilibres de complexation . . . . .	34
4.2 Extraction de Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> : comparaison des données expérimentales et calculées	35
<b>5 Etude spectroscopique</b>	<b>37</b>
5.1 Influence de la structure du dialkylamide sur la spéciation du Pu(IV) en phase organique . . . . .	37
5.1.1 Résultats expérimentaux . . . . .	37
5.1.2 Simulation des spectres EXAFS à partir de calculs DFT . . . . .	38
5.2 Dépendance de la spéciation aux conditions expérimentales . . . . .	44
5.2.1 Influence de la concentration en acide nitrique dans la phase aqueuse . . .	44
5.2.2 Influence de la concentration en extractant . . . . .	50



5.2.3	Influence de l'eau . . . . .	51
5.2.4	Modification de l'équilibre des espèces en phase organique . . . . .	52
<b>6</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>54</b>
<b>II</b>	<b>Champs de force pour les An<sup>IV</sup></b>	<b>56</b>
<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>56</b>
<b>2</b>	<b>Champs de force : présentation</b>	<b>58</b>
2.1	Description des potentiels analytiques pour la dynamique moléculaire classique . . . . .	58
2.1.1	Interactions liées . . . . .	58
2.1.2	Répulsion et dispersion . . . . .	59
2.1.3	Électrostatique . . . . .	59
2.1.4	Polarisabilité . . . . .	59
2.1.5	Termes spécifiques . . . . .	62
2.2	Paramétrage des champs de force . . . . .	63
2.2.1	Paramétrage à partir de données expérimentales . . . . .	63
2.2.2	Paramétrage à partir de données de chimie quantique . . . . .	64
2.3	Champ de force pour les actinides : état de l'art . . . . .	66
2.4	Approche retenue . . . . .	68
2.5	Modèle d'eau . . . . .	71
<b>3</b>	<b>Paramétrage des champs de force An<sup>IV</sup>-H<sub>2</sub>O</b>	<b>73</b>
3.1	Méthode de paramétrage . . . . .	73
3.2	Paramètres obtenus pour la série des An <sup>IV</sup> . . . . .	75
<b>4</b>	<b>Evaluation du champ de force : Hydratation des An<sup>IV</sup> par dynamique moléculaire</b>	<b>81</b>
4.1	Paramètres des simulations . . . . .	81
4.2	Résultats de la dynamique moléculaire . . . . .	81
4.3	Sensibilité de la dynamique moléculaire au champ de force . . . . .	86
4.3.1	Méthodologie . . . . .	86
4.3.2	Résultats . . . . .	86
4.4	Bilan . . . . .	88
<b>5</b>	<b>Discussion du potentiel et de la méthode de paramétrage</b>	<b>89</b>
5.1	Interaction An <sup>IV</sup> - H <sub>2</sub> O . . . . .	89
5.1.1	Effets à N-corps dans le potentiel An <sup>IV</sup> - H <sub>2</sub> O . . . . .	89
5.1.2	Difficultés rencontrées et limites de l'approche de paramétrage . . . . .	91
5.1.3	Perspectives . . . . .	93
5.2	Effets de coopération 1 <sup>ère</sup> / 2 <sup>ème</sup> sphère de solvatation . . . . .	94

5.2.1	Introduction . . . . .	94
5.2.2	Méthodes d'évaluation . . . . .	94
5.2.3	Paramétrage du modèle de coopération actuel du champ de force TCPE .	100
5.2.4	Amélioration de la correction . . . . .	103
<b>6</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>108</b>
	<b>Conclusion générale</b>	<b>110</b>
	<b>Références</b>	<b>111</b>
	<b>Annexes</b>	<b>124</b>
<b>A</b>	<b>Structures of Plutonium(IV) and Uranium(VI) with N,N-dialkylamides from Crystallography, X-ray Absorption Spectra and Theoretical Calculations</b>	<b>124</b>
<b>B</b>	<b>Modèle d'eau TCPE</b>	<b>137</b>
<b>C</b>	<b>Paramétrage du champ de force : ajustement des courbes de dissociation</b>	<b>141</b>
<b>D</b>	<b>Jeux de paramètres optimisés</b>	<b>151</b>
<b>E</b>	<b>Influence de la polarisabilité du cation <math>An^{4+}</math> sur le potentiel</b>	<b>151</b>

## Table des figures

1	Structures des extractants tributylphosphate (TBP) et N,N-dialkylamides . . . . .	14
2	Structure des N,N-dialkylamides étudiés . . . . .	15
3	Extraction d'acide nitrique par DEHBA et DEHiBA en fonction de l'acidité en phase aqueuse. . . . .	17
4	Structure des dialkylamides DEHDMBA et DEHPA. . . . .	17
5	Isotherme d'extraction d'acide nitrique (a) et d'eau (b) par le DEHPA , le DEHiBA et le DEHDMBA 1M dans le TPH à 25°C. . . . .	17
6	Isothermes d'extraction de l'acide nitrique (a) et de l'eau (b) par le DEHiBA pour différentes concentrations du dialkylamide (0,5; 1 et 1,5 M) dans le TPH. . . . .	18
7	Evolution du coefficient de distribution pour l'uranium(VI) et le plutonium(IV) en fonction de l'acidité pour DEHBA et DEHiBA. . . . .	19
8	Extraction du nitrate de plutonium par des solutions de DEHBA, DEHDMBA, DEHiBA en fonction de la concentration en extractant. . . . .	20
9	Spectres de masse par ionisation electrospray de phases organiques monoamides dans l'heptane après extraction du nitrate de plutonium à une acidité de 7M. . . . .	21
10	Spectres UV-visible de phases organiques Pu-dialkylamide après extraction. . . . .	22
11	Molécules modèles de DEHBA et DEHiBA pour les calculs de chimie quantique . . . . .	26
12	Cycle thermodynamique : extraction vs complexation . . . . .	27
13	Représentation schématique des chemins de diffusion : a) simple; b) triple; c) quadruple. . . . .	28
14	Energie libre de complexation selon $\overline{Pu(NO_3)_4} + n\overline{L} \rightarrow \overline{Pu(NO_3)_4L_n}$ , $n=\{1, 2, 3\}$ . . . . .	34
15	Structure des complexes considérés pour la détermination par chimie quantique de la stœchiométrie des complexes extraits . . . . .	35
16	Structures de monoamides DBBA et DBiBA. . . . .	37
17	Spectres UV-visible des phases organiques Pu-dialkylamide après extraction avec DEHBA et DEHiBA . . . . .	39
18	Complexes modèles optimisés en DFT utilisés pour simuler les spectres EXAFS . . . . .	39
19	Comparaison des spectres EXAFS simulés pour différentes structures au spectre expérimental Pu-DEHBA . . . . .	41
20	Comparaison des spectres EXAFS simulés pour différentes structures au spectre expérimental Pu-DEHiBA . . . . .	43
21	Spectres UV-visible d'une phase organique {Pu-DEHBA} après extraction pour différentes concentrations $[HNO_3]_{aq} = \{2,8; 3,3; 5; 8; 11\}$ mol.L. . . . .	45
22	Spectres UV-visible de la phase aqueuse de Pu(IV) à $[HNO_3]_{aq} = 11$ mol.L <sup>-1</sup> et de la phase organique après extraction de Pu(IV) par DEHBA à partir de cette même phase aqueuse. . . . .	47
23	Comparaison du spectre EXAFS simulé pour la structure Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (HL) <sub>2</sub> au spectre expérimental du système {Pu-DEHBA} après extraction d'une phase aqueuse $[HNO_3]_{aq} = 11$ mol.L <sup>-1</sup> . . . . .	48

24	Spectres UV-visible d'une phase organique {Pu-DEHiBA} après extraction pour différentes concentrations $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = \{2; 2,8; 3,3; 8; 11\}$ mol.L. . . . .	49
25	Spectres UV-visible de phases organiques {Pu-DEHiBA} après extraction à partir d'une solution aqueuse $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 3,3$ mol.L <sup>-1</sup> pour deux concentrations d'extractant : $[\text{L}]_{\text{org}} = 1,4$ mol.L <sup>-1</sup> et $[\text{L}]_{\text{org}} = \text{pur}$ . . . . .	50
26	Spectres UV-visible d'une même phase organique {Pu-DEHBA} et {Pu-DEHiBA} avant et après déshydratation partielle de la phase par $\text{MgSO}_4$ . . . . .	52
27	Spectres UV-visible d'une phase organique {Pu-DEHBA} au cours de sa dilution par du DEHBA. . . . .	53
28	Description du potentiel classique d'interaction . . . . .	71
29	Procédure de paramétrage - Diagramme . . . . .	73
30	Géométrie du complexe $\text{Th}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ au cours de la dissociation non relaxée. . .	74
31	Courbe de dissociation de $[\text{Th}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_9 \dots (\text{H}_2\text{O})]^{4+}$ pour différentes valeurs de paramètres de damping (0,100; 0,126 et 0,200 Å <sup>-3</sup> ) . . . . .	75
32	Interaction de paire $\text{An}^{\text{IV}} - \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	77
33	Fonctions de distribution radiale (RDF) de l'eau autour des actinides(IV) issues des dynamiques moléculaires. . . . .	82
34	Fonctions de distribution radiale (RDF) de l'eau autour des actinides(IV) issues des dynamiques moléculaires : zoom sur la première sphère de solvation. . . . .	82
35	Nombres de coordination des actinides(IV) évalués par dynamique moléculaire sur 10 ns. . . . .	83
36	Populations des espèces $\text{An}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_n$ pour $n = \{8, 9, 10, 11\}$ observées au cours de la dynamique moléculaire. . . . .	83
37	Corrélation entre le nombre de coordination et le paramètre de damping ( $a$ ) du potentiel classique . . . . .	84
38	Fonction de distribution radiale et nombre de coordination Bk-O pour différents jeux de paramètres. . . . .	87
39	Population des espèces $\text{Bk}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_n$ observées au cours de la dynamique moléculaire pour différents jeux de paramètres. . . . .	87
40	Méthode d'estimation des effets à N-corps : schéma de principe . . . . .	90
41	Différence d'énergie d'interaction entre QM et MM calculé selon le schéma présenté Figure 40 . . . . .	90
42	Énergies d'interaction dans le cluster $\text{Bk}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_n$ au cours de la dissociation. 10-1 : $n=10$ , première molécule d'eau ; 10-2 : $n=10$ , deuxième molécule d'eau ; 8-1 : $n=8$ , première molécule d'eau. . . . .	92
43	Principe des effets de coopération 1 <sup>ère</sup> / 2 <sup>ème</sup> sphère de solvation . . . . .	95
44	Schéma des clusters 8+2 et 9+1 pour le calcul des effets coopératifs 1 <sup>ère</sup> / 2 <sup>ème</sup> sphère de solvation . . . . .	95
45	Géométries des clusters d' $\text{An}^{\text{IV}}$ hydratés dans les configurations 8+2 et 9+1 : comparaison QM et MM . . . . .	96
46	Calcul de surface de potentiel : définition des géométries . . . . .	97

47	Graphes des potentiels QM et MM de Eint1 et Eint 2 . . . . .	98
48	Caractérisation des erreurs dans les cas des interactions sans coopération . . . . .	99
49	Surface d'énergie potentielle $E_{coop}$ : comparaison des résultats obtenus pour $E_{int1}$ et $E_{int2}$ . . . . .	100
50	Coopération 1 <sup>ère</sup> / 2 <sup>ème</sup> sphère : comparaison du modèle MM-coop1 aux résultats QM. . . . .	102
51	Potentiel de dissociation relaxée de $\text{Th}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ : comparaison entre les résultats QM et les différents modèles MM considérés . . . . .	104
52	Surface de potentiel $E_{coop}^{int2} + \Delta E_{w1/w2}^{err}$ issue de Eint2 et ajustement de la correction associée . . . . .	105
53	Surface de potentiel $E_{int2}$ : comparaison QM et MM-coop2 . . . . .	106
54	Courbes de dissociation d'une molécule d'eau d'un cluster $\text{An}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ : compa- raison QM et MM. . . . .	141
55	Courbes de dissociation d'une molécule d'eau d'un cluster $\text{An}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_8$ : compa- raison QM et MM. . . . .	142
56	Courbe d'interaction de paire $\text{Bk}^{4+} - \text{H}_2\text{O}$ pour différentes valeurs de polarisabilité de $\text{Bk}^{4+}$ . . . . .	151

## Liste des tableaux

1	Coefficients de distribution de U(VI) et Pu(IV) et facteurs de séparation U(VI)/Pu(IV) pour DEHBA et DEHiBA. . . . .	18
2	Grandeurs thermodynamiques d'extraction (en kcal.mol) pour DEHBA et DEHiBA à partir d'un milieu aqueux {[HNO <sub>3</sub> ] = 3 mol.L}. . . . .	24
3	Comparaison des différences d'énergies d'extraction expérimentales et de complexation calculées entre DEHBA et DEHiBA. . . . .	36
4	Paramètres d'ajustement des spectres EXAFS pour les échantillons de Pu-dialkylamides	38
5	Distances et facteurs de Debye-Waller ( $\sigma^2$ ) calculés à partir de résultats de DFT pour le complexe Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> avec les ligands DEPA et DEiBA . . . . .	40
6	Pourcentages massiques d'eau déterminés dans les phases organiques avant et après séchage sur MgSO <sub>4</sub> . . . . .	51
7	Liste des paramètres du potentiel An <sup>IV</sup> -H <sub>2</sub> O . . . . .	70
8	Energie d'un cluster à 10 molécules d'eau organisé autour du Th <sup>IV</sup> pour différents modèles d'eau, comparaison à l'énergie QM. . . . .	72
9	Énergie de formation des clusters Th <sup>IV</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> <sup>4+</sup> (en kcal/mol) en fonction du paramètre de damping . . . . .	76
10	Paramètres des potentiels An <sup>IV</sup> - H <sub>2</sub> O pour la série {Th - Bk} . . . . .	76
11	Énergies de formation ( $\Delta E_f$ en kcal/mol) des clusters An <sup>IV</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> , n={1..10} : comparaison QM et MM . . . . .	78
12	Distances moyennes An-O (en Å) dans les clusters An <sup>IV</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> , n={1..10}, comparaison QM et MM . . . . .	79
13	Comparaison des paramètres structuraux expérimentaux et calculés décrivant l'hydratation des An <sup>IV</sup> . . . . .	85
14	Quantification des effets de coopération 1 <sup>ère</sup> / 2 <sup>ème</sup> sphère de solvation dans les clusters 8+2 et 9+1 de Th <sup>IV</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>10</sub> : énergies de formation ( $\Delta E_f$ ) et énergies d'interaction ( $E_{int}$ ) en kcal.mol <sup>-1</sup> . . . . .	95
15	Paramètres du modèle de coopération "coop1" pour l'ion Th <sup>4+</sup> . . . . .	101
16	Quantification des effets de coopération 1 <sup>ère</sup> / 2 <sup>ème</sup> sphère de solvation dans les clusters 8+2 et 9+1 de Th <sup>IV</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>10</sub> : énergies de formation ( $\Delta E_f$ ) et énergies d'interaction ( $E_{int}$ ) en kcal/mol . . . . .	101
17	Jeux de paramètres Th <sup>IV</sup> - H <sub>2</sub> O optimisés pour différents paramètres de damping $a$ , comparaison aux données de référence MP2. . . . .	143
18	Jeux de paramètres Pa <sup>IV</sup> - H <sub>2</sub> O optimisés pour différents paramètres de damping $a$ , comparaison aux données de référence MP2. . . . .	144
19	Jeux de paramètres U <sup>IV</sup> - H <sub>2</sub> O optimisés pour différents paramètres de damping $a$ , comparaison aux données de référence MP2. . . . .	145
20	Jeux de paramètres Np <sup>IV</sup> - H <sub>2</sub> O optimisés pour différents paramètres de damping $a$ , comparaison aux données de référence MP2. . . . .	146

21	Jeux de paramètres $\text{Pu}^{\text{IV}}$ - $\text{H}_2\text{O}$ optimisés pour différents paramètres de damping <i>a</i> , comparaison aux données de référence MP2. . . . .	147
22	Jeux de paramètres $\text{Am}^{\text{IV}}$ - $\text{H}_2\text{O}$ optimisés pour différents paramètres de damping <i>a</i> , comparaison aux données de référence MP2. . . . .	148
23	Jeux de paramètres $\text{Cm}^{\text{IV}}$ - $\text{H}_2\text{O}$ optimisés pour différents paramètres de damping <i>a</i> , comparaison aux données de référence MP2. . . . .	149
24	Jeux de paramètres $\text{Bk}^{\text{IV}}$ - $\text{H}_2\text{O}$ optimisés pour différents paramètres de damping <i>a</i> , comparaison aux données de référence MP2. . . . .	150

# Introduction générale

La détermination de la spéciation, *i.e.* la distribution des espèces chimiques présentes dans un système [1], revêt un rôle majeur en chimie. Si elle est essentielle dans certains domaines comme en chimie clinique ou en (éco)toxicologie où elle détermine les interactions, la toxicité, la mobilité... de certains éléments, elle n'en demeure pas moins importante dans les autres lorsqu'une compréhension des processus chimiques mis en œuvre à l'échelle moléculaire est requise. Dans le cas des métaux en solution, on cherchera à caractériser les espèces chimiques en présence (degré rédox, stœchiométrie et structure des complexes) puis évaluer leurs proportions. Toutefois, la détermination des espèces chimiques présentes peut s'avérer assez délicate. En effet, si l'emploi de techniques de séparation (de type chromatographie) et/ou de techniques spectroscopiques peuvent permettre l'identification de plusieurs espèces distinctes, il est parfois difficile de les caractériser avec précision.

L'étude de la spéciation des actinides en solution revêt une importance particulière à la fois pour la compréhension et l'amélioration des procédés de séparation pour le cycle du combustible nucléaire ainsi que pour les problèmes de diffusion et toxicité dans l'environnement. Toutefois, leur caractère radioactif associé à la complexité de leur chimie (nombreux degrés d'oxydation accessibles, haut nombre de coordination...) fait de l'étude de la spéciation des actinides un véritable challenge. La quantité de données expérimentales accessibles reste limitée et l'interprétation de ces dernières n'est pas toujours aisée. Cela est dû à la possible présence de plusieurs espèces, ainsi qu'à la complexité et à la flexibilité de la sphère de coordination du cation. C'est pourquoi le recours à la modélisation moléculaire peut s'avérer une aide déterminante pour progresser sur ces problématiques. En ce qui concerne la modélisation moléculaire, on pourra distinguer les approches statiques et dynamiques. Dans le premier cas, le système est étudié par des méthodes de chimie quantique dans son minimum d'énergie. Dans le second, on fait évoluer le système selon les équations classiques du mouvement sur une surface de potentiel soit classique soit quantique. On parlera de dynamique moléculaire classique ou de dynamique moléculaire *ab initio*. Les calculs de chimie quantique statiques permettent de calculer les géométries d'équilibre de complexes et de calculer des grandeurs thermodynamiques associées à leur formation. Toutefois, étant donné qu'ils nécessitent de connaître a priori la structure moléculaire des espèces considérées, ces calculs ne permettent pas directement de déterminer la spéciation d'un actinide. Seule une comparaison à des données expérimentales permettra de relier la structure et les grandeurs calculées à des données relatives au problème de chimie étudié. Les simulations de dynamique moléculaire permettent quant à elles de faire évoluer le système dans le temps à une température donnée et donnent accès, en principe, à une description statistique de l'ensemble des géométries accessibles par le système. Elles présentent ainsi l'avantage de donner des informations représentatives de la solution à une température donnée sans avoir à supposer de configuration particulière.

L'objectif de ce travail est de développer des méthodes et proposer des approches, couplant méthodes expérimentales et théoriques, qui permettent de recueillir des informations sur la spéciation du plutonium(IV) en solution. La problématique appliquée retenue pour cela est l'étude de la spéciation du plutonium(IV) dans la phase organique après extraction par des extractants



N,N-dialkylamides. Ces systèmes sont étudiés dans le cadre du recyclage des combustibles nucléaires usés. Dans les conditions chimiques usuelles du procédé de séparation des actinides par extraction liquide-liquide, le plutonium se trouve au degré d'oxydation IV. Dans ce contexte, la compréhension fine de la spéciation du plutonium(IV) en phase solvatée revêt un intérêt particulier car elle permettra, outre une meilleure connaissance fondamentale de la chimie des actinides, d'accéder à une meilleure description thermodynamique de l'extraction ainsi qu'à une rationalisation du design des molécules extractantes plus efficaces. Dans ce but, on retient des extractants de la famille des N,N-dialkylamides, car, en plus d'être considérés comme extractants potentiels pour les procédés du futur, ils présentent des propriétés d'extraction très variables selon la nature des chaînes alkyles portées par la fonction amide qui ne sont pas rationalisées.

Afin de tirer parti des différentes techniques de chimie théorique existantes pour étudier ces systèmes, nous avons souhaité recourir à une approche statique par chimie quantique ainsi qu'à la dynamique moléculaire classique. Notons que l'on retiendra la dynamique moléculaire classique plutôt que la dynamique moléculaire *ab initio* car, dans notre cas, cette dernière ne permettra pas de traiter des systèmes suffisamment gros (inclusion du solvant, des ligands extractants... soit plusieurs milliers d'atomes) sur des temps d'échantillonnage assez longs (supérieurs à la nanoseconde pour permettre d'observer une organisation de la phase ou étudier des processus d'échange en phase organique). Cependant, l'emploi de la dynamique moléculaire classique requiert un potentiel d'interaction entre les constituants du système. Or, à l'heure actuelle, il n'existe pas de champ de force pour le plutonium(IV). Dans ce travail, nous nous attacherons donc à initier le travail de développement d'un champ de force pour cet élément.

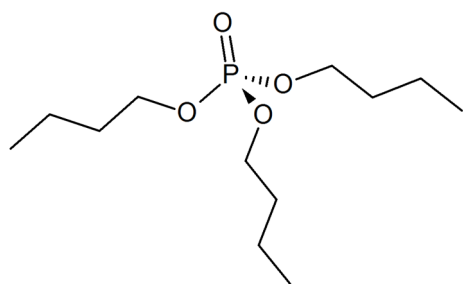
Cette thèse sera décomposée en deux parties distinctes correspondant aux deux approches complémentaires retenues. Dans un premier temps, l'étude de la spéciation du plutonium(IV) en phase organique monoamide par couplage de calculs de chimie quantique à des méthodes expérimentales (thermodynamiques et spectroscopiques) sera exposée ; puis, dans un second temps, les premiers pas réalisés vers la description de ces systèmes par dynamique moléculaire classique seront développés.

## Première partie

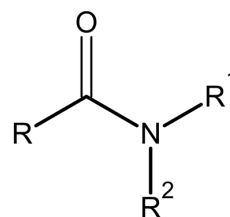
# Etude de la spéciation du Pu(IV) dans une phase organique monoamide

## 1 Introduction

Le travail présenté dans cette partie s'inscrit dans le cadre général du retraitement des combustibles nucléaires usés. L'objectif du retraitement est de séparer les radioéléments les plus abondants dans le combustible usé (l'uranium et le plutonium) afin d'une part, de les recycler, et d'autre part de réduire le volume et l'activité des déchets. La séparation de ces éléments est réalisée par des extractions liquide-liquide successives après dissolution du combustible usé dans une solution aqueuse fortement acide ( $\text{HNO}_3$ ). Les éléments d'intérêt sont ensuite extraits et séparés grâce à l'emploi d'un ligand en phase organique permettant l'extraction sélective puis la séparation de l'uranium et du plutonium. En France, cette séparation est aujourd'hui réalisée par le procédé PUREX (acronyme de Plutonium Uranium Refining by EXtraction), qui utilise le tributylphosphate (TBP, cf Figure 1a) comme extractant. Ce procédé a été mis en place il y a plusieurs décennies, et, dans l'optique d'un cycle du combustible futur, il est souhaitable de le faire évoluer. Considérés comme une famille d'extractants alternatifs, les N,N-dialkylamides (ou monoamides, cf Figure 1b) ont connu un regain d'intérêt depuis les années 80 [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19].



(a) TBP



(b) N,N-dialkylamides (monoamides), R une chaîne alkyle

FIGURE 1 – Structures des extractants tributylphosphate (TBP) et N,N-dialkylamides

Outre ses bonnes capacités d'extraction, cette famille présente l'intérêt particulier d'avoir une sélectivité U(VI) / Pu(IV) ajustable, dépendante des chaînes alkyles portées par la fonction amide. Un des objectifs de ce travail est de comprendre l'origine de cette dépendance afin de rationaliser le design de ces extractants et obtenir les performances souhaitées pour un procédé du futur. Parmi les nombreux N,N-dialkylamides ayant fait l'objet d'études dans la littérature, nous choisirons de nous intéresser plus particulièrement à deux d'entre eux : le N,N-di(2-éthylhexyl)-*n*-butanamide (DEHBA) et le N,N-di(2-éthylhexyl)-*iso*-butanamide (DEHiBA), présentés en

Figure 2. Ces deux amides diffèrent simplement par la ramification d'une chaîne butyle mais présentent des comportements d'extraction très différents.

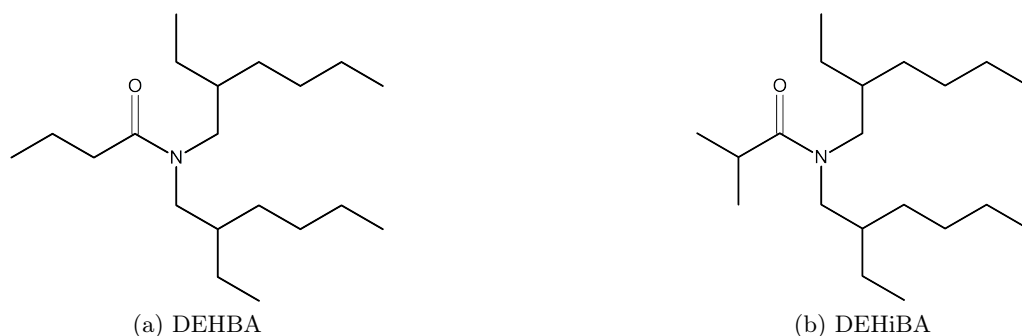
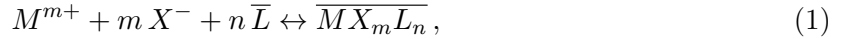


FIGURE 2 – Structure des N,N-dialkylamides étudiés

Dans cette partie, afin de rationaliser les différences d'extraction du plutonium(IV) entre ces deux extractants, nous chercherons à caractériser les espèces formées dans la phase organique après extraction, puis à déterminer la spéciation dans cette phase. Dans ce but, l'état des connaissances sur ces systèmes et les méthodes qui seront utilisées dans cette partie seront d'abord présentées. Puis l'étude thermodynamique par chimie quantique et la comparaison des résultats obtenus aux données expérimentales seront exposées. Enfin, l'étude spectroscopique conduite dans ce travail sera développée en deux temps. Après avoir décrit l'analyse des données EXAFS par couplage à des calculs de chimie quantique, nous présenterons la caractérisation expérimentale de la spéciation de ce système que nous avons envisagé suite aux premiers résultats issus du couplage EXAFS / calculs de chimie quantique.

## 2 Propriétés extractantes des N,N-dialkylamides : état de l'art

Avec les N,N-dialkylamides, l'extraction de l'uranium et du plutonium de la phase aqueuse vers la phase organique repose sur la solvatation d'un complexe neutre (métal  $M^{m+}$  + contre-ion  $X^-$ ) en phase organique par complexation du ligand extractant (L) neutre selon :



où les espèces surlignées sont en phase organique et les autres en phase aqueuse.

Afin de caractériser l'extraction sélective, deux grandeurs sont principalement utilisées.

- Le rapport des concentrations du cation M en phase organique ( $C_M^{org}$ ) et aqueuse ( $C_M^{aq}$ ). Cette grandeur est le coefficient de distribution du cation M et sera notée  $D_M$  :

$$D_M = \frac{C_M^{org}}{C_M^{aq}}. \quad (2)$$

- Le facteur de séparation des espèces M et M', qui caractérise la sélectivité d'un système vis à vis de ces cations est calculé selon :

$$FS_{M/M'} = \frac{D_M}{D_{M'}}. \quad (3)$$

Les N,N-dialkylamides extraient aussi de l'eau et de l'acide nitrique en phase organique. L'extraction de ces éléments est susceptible de modifier les propriétés physico-chimiques de la phase et l'association de l'extractant à ces espèces peut déplacer les équilibres d'extraction par compétition ou synergie. Il est donc important de caractériser ces équilibres annexes de l'extraction des actinides.

### 2.1 Extraction d'eau et d'acide nitrique

Les extractants de la famille des N,N-dialkylamides sont connus pour extraire de l'acide nitrique et de l'eau en phase organique. L'extraction d'acide en phase organique par DEHBA et DEHiBA a notamment été étudiée par Condamines *et al.* [5, 20] ainsi que Prabhu *et al.* [9]. Les résultats issus du travail de thèse de N. Condamines sont reportés en Figure 3.

On note que les deux dialkylamides extraient une quantité similaire d'acide en phase organique. DEHBA semble extraire légèrement plus d'acide que DEHiBA, mais la différence reste faible (< 10%).

Dans son travail de thèse [21], G. Ferru a étudié l'extraction d'eau et d'acide en phase organique par le DEHiBA et deux autres extractants proches : le DEHDMBA et DEHPA (Figure 4). Les résultats reportés en Figure 5 montrent que l'extraction d'acide est très peu dépendante de la structure du dialkylamide considéré.

L'extraction d'eau, quant à elle, présente une courbe en forme de cloche avec un maximum situé vers  $[HNO_3]_{aq} = 3 \text{ mol.L}^{-1}$ . Malgré une petite variation en fonction de la structure du monoamide, l'évolution de l'extraction d'eau en fonction de la concentration en acide dans la phase aqueuse est assez similaire et les quantités extraites sont du même ordre de grandeur pour

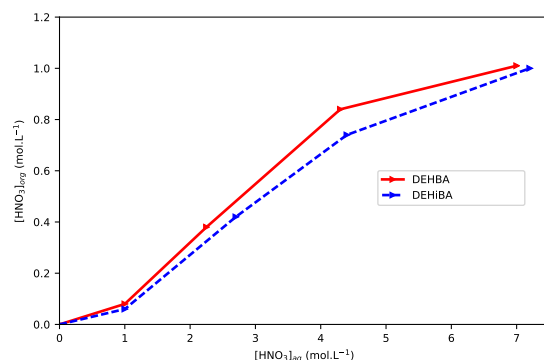


FIGURE 3 – Extraction d'acide nitrique par DEHBA et DEHiBA en fonction de l'acidité en phase aqueuse [20]. Les extractants sont en concentration de 1 mol.L<sup>-1</sup> dans le diluant TPH.

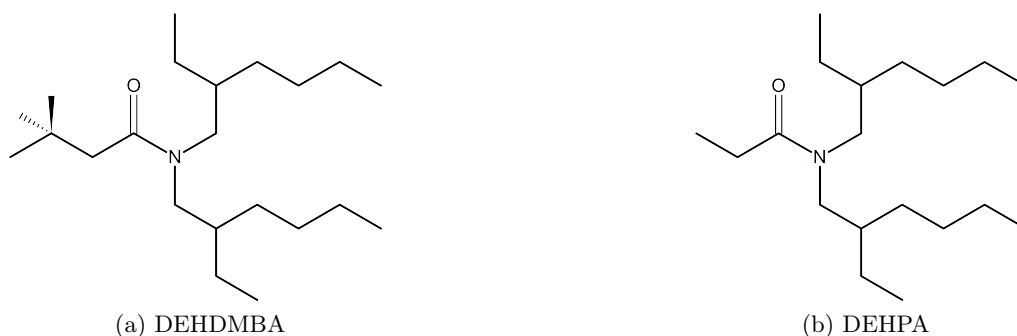


FIGURE 4 – Structure des dialkylamides DEHDMBA (N,N-di(2-éthylhexyl)-3,3-diméthylbutanamide) et DEHPA (N,N-di(2-éthylhexyl)-propanamide)

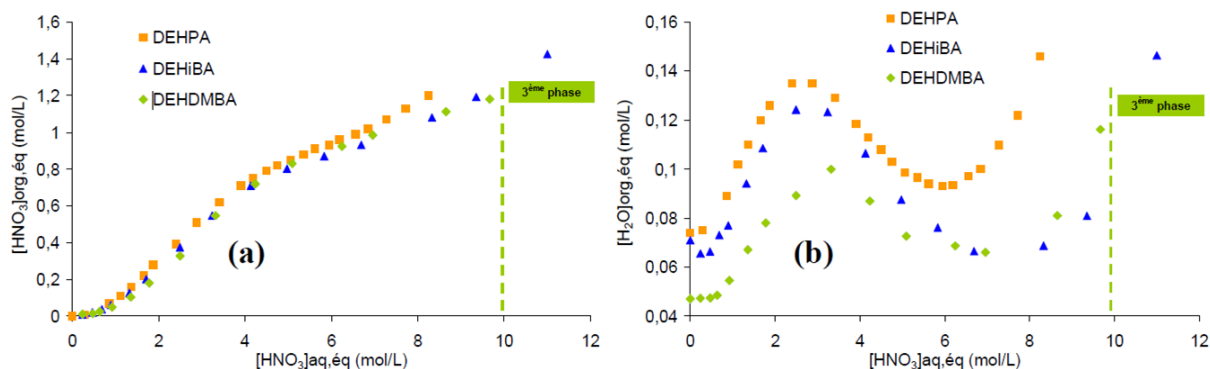


FIGURE 5 – Isotherme d'extraction d'acide nitrique (a) et d'eau (b) par le DEHPA, le DEHiBA et le DEHDMBA 1M dans le TPH à 25°C. Phase aqueuse initiale : HNO<sub>3</sub>. Phase organique initiale : DEHPA, DEHiBA ou DEHDMBA 1M dans le TPH. Figure extraite de la référence [21].

chaque dialkylamide. G. Ferru [21] a aussi étudié la variation de l'extraction d'eau et d'acide en fonction de la concentration en DEHiBA en phase organique (Figure 6). L'extraction d'eau et d'acide augmente de manière significative avec la concentration en ligand. On retiendra que la concentration en ligand est un paramètre sensible de l'extraction de ces espèces en phase organique.

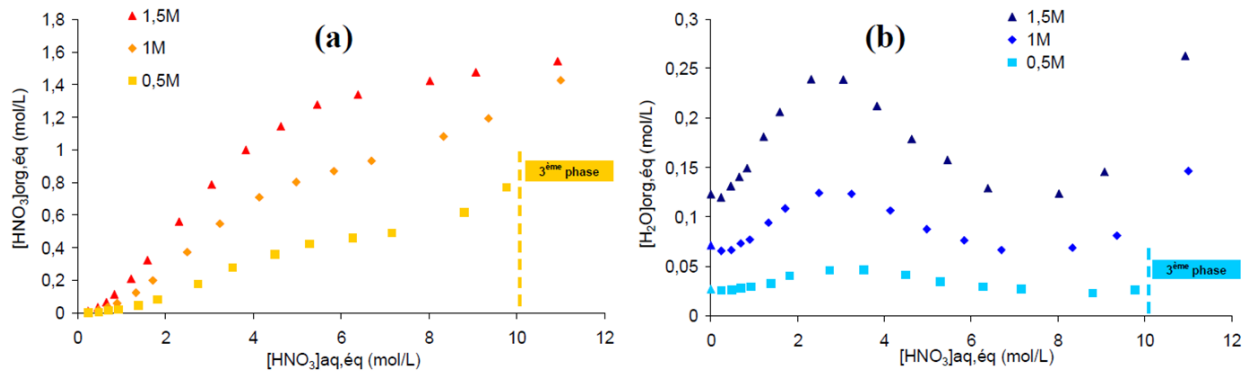


FIGURE 6 – Isothermes d'extraction de l'acide nitrique (a) et de l'eau (b) par le DEHiBA pour différentes concentrations du dialkylamide (0,5; 1 et 1,5 M) dans le TPH. Figure extraite de la thèse de G. Ferru [21].

## 2.2 Extraction de Pu(IV) et U(VI)

Les données d'extraction de Pu(IV) et U(VI) par DEHBA et DEHiBA à une acidité en phase aqueuse de  $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 3 \text{ mol.L}^{-1}$  déterminées par F. Rodrigues [22] sont reportées dans le Tableau 1. À cette acidité, le DEHBA extrait bien à la fois l'uranium ( $D_U = 4,24$ ) et le plutonium ( $D_{Pu} = 3,10$ ) et la sélectivité U/Pu est faible ( $FS_{U/Pu} = 1,4$ ). DEHiBA, quant à lui, offre une relativement bonne extraction de l'uranium ( $D_U = 1,49$ ) mais n'extrait que très peu le plutonium ( $D_{Pu} = 0,07$ ). La sélectivité associée est donc grande ( $FS_{U/Pu} > 20$ ). Cette forte différence de sélectivité induite par la petite modification de structure (ramification de la chaîne butyle) entre les deux extractants est la raison pour laquelle nous avons choisi de nous concentrer sur ces deux dialkylamides pour rationaliser la relation structure / propriétés extractantes des N,N-dialkylamides.

DEHBA		DEHiBA	
$D_U$	$D_{Pu}$	$D_U$	$D_{Pu}$
4,24	3,10	1,49	0,07
$FS_{U/Pu} = 1,4$		$FS_{U/Pu} = 20,7$	

Tableau 1 – Coefficients de distribution de U(VI) et Pu(IV) et facteurs de séparation U(VI)/Pu(IV) pour DEHBA et DEHiBA. Phase aqueuse initiale :  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  à  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  ou  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  à  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 3 \text{ mol.L}^{-1}$ . Phase organique initiale : dialkylamide à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  dans le *n*-dodécane. Travaux de thèse de F. Rodrigues [22].

L'évolution de l'extraction d'U(VI) et Pu(IV) en fonction de la concentration en acide nitrique

dans la phase aqueuse a été étudiée par Prabhu *et al.* [9]. Leurs résultats sont reportés en Figure 7. De manière générale, le coefficient de distribution de l'actinide augmente avec l'acidité. Ceci s'explique par l'augmentation de la concentration en nitrate dans la phase aqueuse, ce qui favorise la formation d'espèces de type  $An(NO_3)_x$  qui se trouvent extraites en phase organique. On peut cependant noter une inversion de la tendance pour des fortes acidités ( $[HNO_3]_{aq} = 6 - 8 \text{ mol.L}^{-1}$ ) due à la compétition entre l'extraction de métal et d'acide nitrique (qui consomment chacune du ligand libre en phase organique).

Dans le cas de DEHBA (Figure 7a), l'extraction d'U(VI) et Pu(IV) reste du même ordre de grandeur sur toute la gamme d'acidité étudiée et une inversion de sélectivité peut être observée vers  $[HNO_3]_{aq} = 6 \text{ mol.L}^{-1}$ . Dans le cas de DEHiBA (Figure 7b), l'extraction du Pu(IV) reste très faible sur toute la gamme d'acidité et aucune inversion de sélectivité n'est à noter.

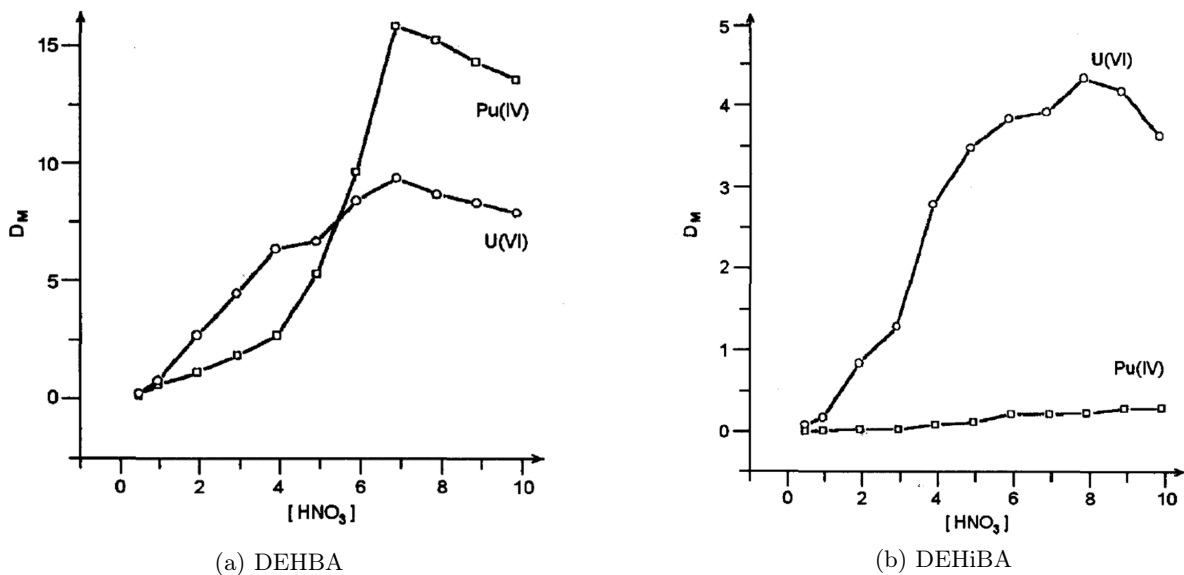


FIGURE 7 – Evolution du coefficient de distribution pour l'uranium(VI) et le plutonium(IV) en fonction de l'acidité pour DEHBA et DEHiBA. [9]

## 2.3 Spéciation de l'U(VI) et du Pu(IV) en phase organique

Il a été établi sans grande ambiguïté que, pour des acidités en phase aqueuse modérées, l'uranium(VI) est extrait dans la phase organique monoamide sous la forme  $UO_2(NO_3)_2L_2$  [5, 14, 17, 23]. De plus, les différences d'extraction observées sur l'uranium entre les différents dialkylamides étudiés sont relativement faibles. C'est pourquoi, dans cette étude, nous nous concentrerons sur le cas du plutonium pour lequel les différences de comportement sont importantes et encore mal comprises.

### 2.3.1 Méthode des pentes

La stœchiométrie des complexes extraits est le plus souvent estimée par la méthode des pentes. Cette méthode consiste à tracer le logarithme du coefficient de distribution du métal en fonction

du logarithme de la concentration en ligand libre dans la phase organique. La pente donne le nombre de ligands impliqués dans la complexation. Dans ces expériences, l'abscisse reporte la concentration en ligand libre. Comme les dialkylamides extraient de l'eau mais surtout de l'acide nitrique en phase organique, la concentration en ligand totale est corrigée de la concentration en ligand associé pour obtenir la concentration en ligand libre. Cette correction est réalisée à partir de modèles de spéciation du système {ligand / HNO<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O} et les résultats obtenus dépendent sensiblement du modèle pris en compte. Dans son travail de thèse, F. Rodrigues a appliqué cette méthode à l'extraction de Pu(IV) avec DEHBA et DEHiBA. Les résultats sont représentés Figure 8.

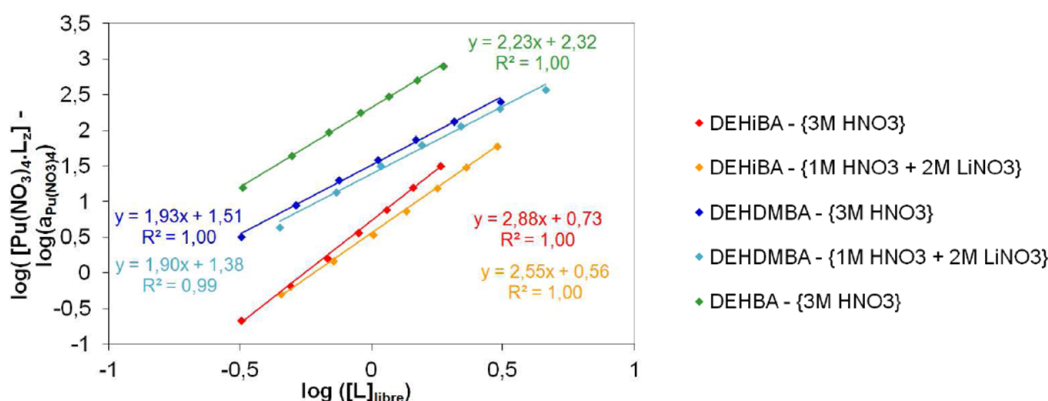


FIGURE 8 – Extraction du nitrate de plutonium par des solutions de DEHBA, DEHDMBA, DEHiBA en fonction de la concentration en extractant. Hypothèse retenue pour l'extraction d'acide nitrique :  $\{\text{L}(\text{HNO}_3), \text{L}_2(\text{HNO}_3), \text{L}(\text{HNO}_3)_2\}$ . Phase aqueuse :  $\{\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} + \text{HNO}_3\}$ . Phase organique : solution de dialkylamide dans le dodécane pré-équilibrée. Figure reproduite du travail de F. Rodrigues [22].

De même que N. Condamines [20], il conclut à la formation d'un complexe (M : L) 1 : 2 dans le cas de DEHBA et DEHiBA ainsi qu'à la probable formation d'un complexe supplémentaire de stœchiométrie 1 : 3 dans le cas de DEHBA.

### 2.3.2 Spectrométrie ESI-MS

L'analyse des phases organiques monoamide-Pu par ESI-MS (spectrométrie de masse à ionisation electrospray) par P. Maes sur DEHBA, DEHPA, DEHiBA et DEHDMBA met en évidence la présence de complexes 1 : 2 et 1 : 3 (Figure 9). Le signal recueilli pour le complexe 1 : 3 ( $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_3^+$ ) est plus faible dans le cas des dialkylamides ramifiés (DEHiBA et DEHDMBA). La réelle présence de ces espèces en phase organique reste toutefois à considérer avec précaution. En effet, ces espèces peuvent aussi être formées au cours du processus de desolvatation/ionisation inhérente à l'ESI-MS. On retiendra tout de même que la formation d'espèces de type 1 : 3 semble plus favorable dans le cas de dialkylamides à chaîne linéaire et donc - pour nos systèmes d'intérêt - de DEHBA par rapport à DEHiBA.



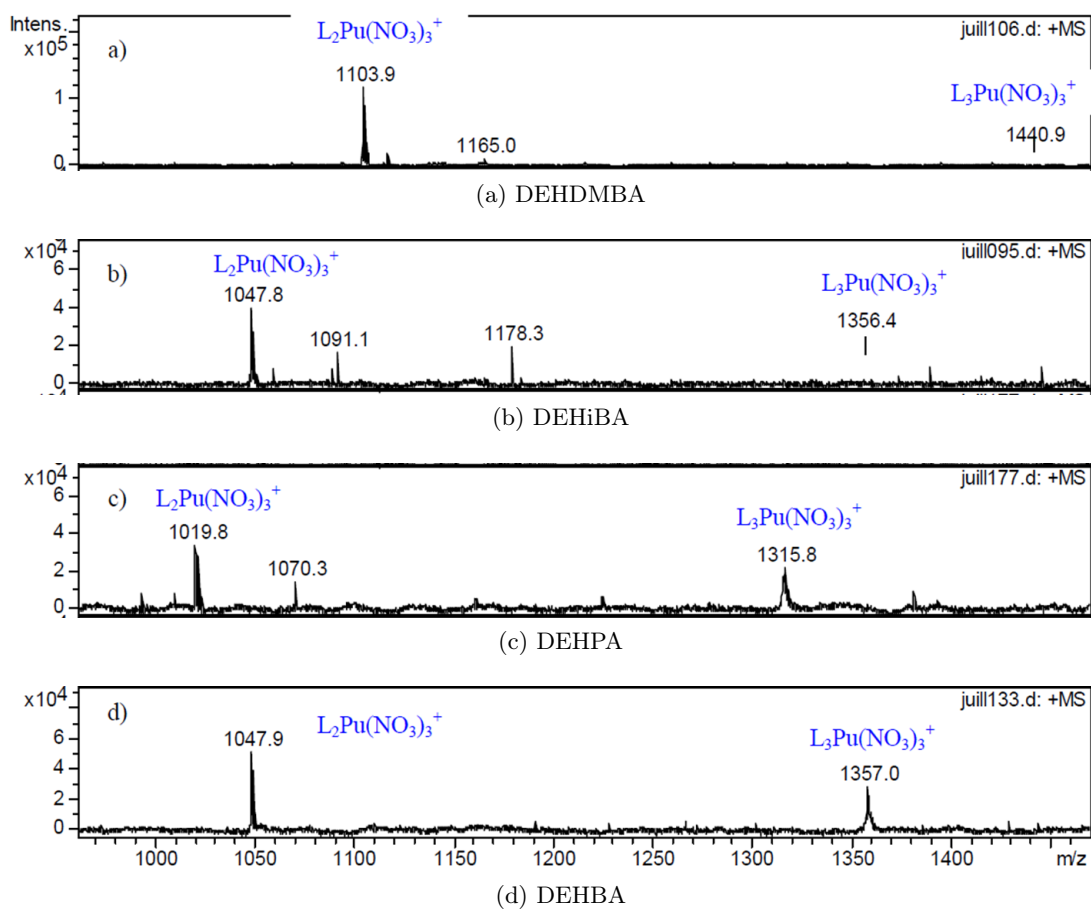
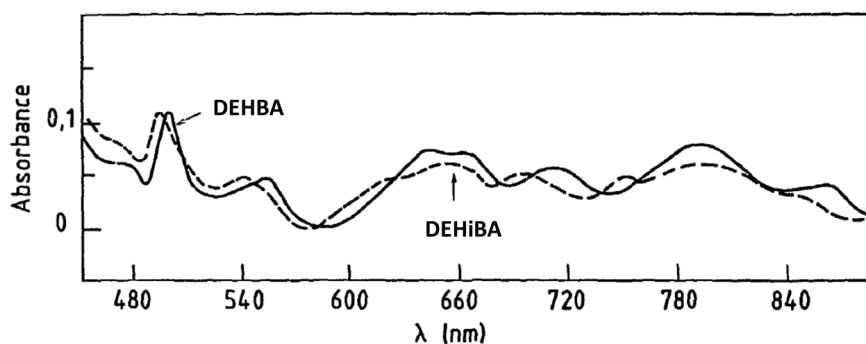


FIGURE 9 – Spectres de masse par ionisation electrospray de phases organiques monoamides dans l’heptane après extraction du nitrate de plutonium à une acidité de 7M. Extrait du travail de P. Maes [24].

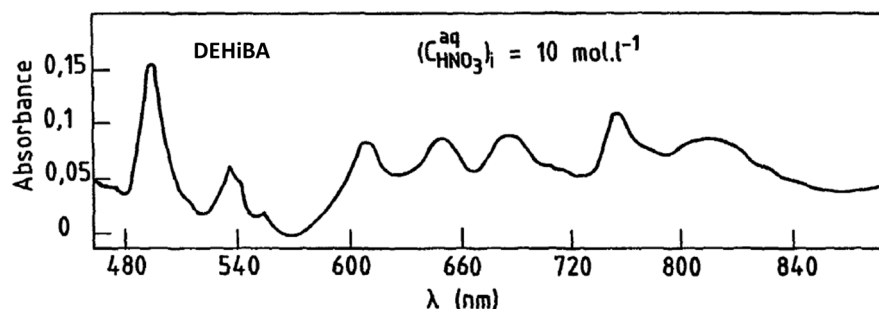
### 2.3.3 Spectroscopie UV-visible

Enfin, des informations essentielles peuvent être tirées des spectres UV-visible enregistrés sur la phase organique après extraction. Cette technique permet de sonder les transitions électroniques dans les orbitales f du plutonium et est sensible à l'environnement de coordination du métal. Dans sa thèse, N. Condamines reporte des spectres enregistrés pour DEHBA et DEHiBA dans différentes conditions d'extraction. Les différences spectrales observées en Figure 10, sont attribuées à la présence de complexes différents pour DEHBA et DEHiBA à une acidité de  $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  : respectivement  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_2$  et  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_3$  (stœchiométrie estimée à partir de la méthode des pentes).

Par comparaison avec les spectres de systèmes Pu(IV) en milieu  $\text{H}_2\text{O} / \text{HNO}_3$ , N. Condamines montre aussi l'extraction d'espèces  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$  (Figure 10b) dites anioniques pour l'extraction à partir de phases aqueuses très acides.



(a) Plutonium(IV) extrait par une phase de DEHBA ( $1,45 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et DEHiBA (pur) à partir d'une phase aqueuse ( $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ ).



(b) Plutonium(IV) extrait par une phase DEHiBA (pur) à partir d'une phase aqueuse ( $[\text{HNO}_3] = 10 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

FIGURE 10 – Spectres UV-visible de phases organiques Pu-dialkylamide après extraction. Extrait du travail de N. Condamines [20].

## 2.4 Thermodynamique d'extraction de Pu(IV)

Les grandeurs thermodynamiques d'extraction du plutonium(IV) ont été étudiées expérimentalement par la méthode de Van't Hoff au cours de la thèse de F. Rodrigues au LILA [22]. Dans le cas de l'extraction, cette méthode repose sur le suivi de l'évolution du coefficient de distribution -

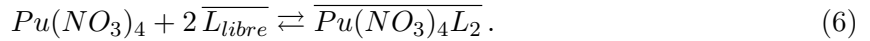
qui permettra d'estimer une constante d'extraction (notée  $K_{ext}$ ) - en fonction de la température et à pression constante. Pour une réaction donnée, on peut écrire :

$$\Delta_{ext}G^0(T) = -RT \ln(K_{ext}(T)) = \Delta_{ext}H^0(T) - T.\Delta_{ext}S^0(T), \quad (4)$$

qui peut être mis sous la forme :

$$\ln K_{ext}(T) = -\frac{\Delta_{ext}H^0(T)}{RT} + \frac{\Delta_{ext}S^0(T)}{R}. \quad (5)$$

Pour cette étude, l'équilibre d'extraction considéré est le suivant :



Le calcul des grandeurs thermodynamiques associées à cet équilibre d'extraction est ensuite réalisé en faisant les deux hypothèses suivantes :

- l'espèce  $Pu(NO_3)_4L_2$  extraite en phase organique est très majoritaire (et la température n'influence pas cette spéciation) ;

- la variation de la capacité calorifique du système en fonction de la température est négligeable.

Afin de ne pas s'écarter trop de ces hypothèses tout en conservant une plage de températures suffisamment grande pour déterminer des pentes avec exactitude, la température est variée dans une gamme restreinte de 15 à 45°C.

La constante d'extraction associée à cet équilibre est calculée selon :

$$K_{ext}(T) = \frac{[\overline{Pu(NO_3)_4L_2}]}{a_{Pu(NO_3)_4} [\overline{L_{libre}}]^2} \cdot \frac{\gamma_{\overline{Pu(NO_3)_4L_2}}}{(\gamma_{\overline{L_{libre}}})^2}, \quad (7)$$

où  $a_{Pu(NO_3)_4}$  est l'activité du nitrate de plutonium en phase aqueuse et  $\gamma_X$  est le coefficient d'activité du constituant  $X$ . Dans son travail, F. Rodrigues fait l'hypothèse que pour la gamme de concentrations et de températures étudiées, le rapport  $\frac{\gamma_{\overline{Pu(NO_3)_4L_2}}}{(\gamma_{\overline{L_{libre}}})^2}$ , est constant et considère, pour la détermination des grandeurs thermodynamiques, la constante d'extraction apparente :

$$K_{ext}^{app} = \frac{[\overline{Pu(NO_3)_4L_2}]}{a_{Pu(NO_3)_4} [\overline{L_{libre}}]^2}. \quad (8)$$

Remarque : si l'hypothèse est vérifiée, l'enthalpie déterminée ne sera pas impactée (pente) ; toutefois, l'estimation de l'entropie d'extraction (ordonnée à l'origine) souffrira de la non prise en compte de ces coefficients d'activité.

La concentration en ligand libre est estimée comme la concentration en ligand totale à laquelle on retranche la concentration en ligand impliquée dans la formation du complexe de Pu(IV) ainsi que dans les complexes de L-HNO<sub>3</sub> présents en phase organique.

La détermination des grandeurs d'extraction a été réalisée à partir d'un milieu aqueux {HNO<sub>3</sub>

= 3 mol.L<sup>-1</sup>} pour les dialkylamides DEHBA et DEHiBA en concentration 1 mol.L<sup>-1</sup> dans la phase organique. Les phases organiques sont pré-équilibrées (à la phase aqueuse sans plutonium) avant l'extraction. Les résultats obtenus par F. Rodrigues sont reportés dans le Tableau 2.

Remarque : les conclusions présentées ici sont relatives à l'hypothèse d'extraction retenue pour le calcul (Equation 6).

Système	$\Delta_{ext}H^0$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	$-T.\Delta_{ext}S^0$ (25°C) (kcal.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_{ext}G^0$ (25°C) (kcal.mol <sup>-1</sup> )
DEHBA - {HNO <sub>3</sub> = 3 mol.L <sup>-1</sup> }	-2,22	1,05	-3,27
DEHiBA - {HNO <sub>3</sub> = 3 mol.L <sup>-1</sup> }	-4,56	3,56	-1,00

Tableau 2 – Grandeurs thermodynamiques d'extraction (en kcal.mol<sup>-1</sup>) pour DEHBA et DEHiBA à partir d'un milieu aqueux {[HNO<sub>3</sub>] = 3 mol.L<sup>-1</sup>}. Phase aqueuse : Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> à 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Phase organique : N,Ndialkylamide à 1 mol.L<sup>-1</sup> dans du dodécane. Résultats de F. Rodrigues [22].

L'énergie libre d'extraction du Pu(IV) est plus grande pour DEHiBA que pour DEHBA, ce qui explique la moins bonne extraction par le premier extractant. Toutefois, il est intéressant de noter que les enthalpies déterminées pour DEHiBA sont plus petites (donc plus favorables) et que c'est une compensensation entropique qui défavorise cette extraction en comparaison avec DEHBA. F. Rodrigues déduit de ces résultats, que la stabilisation enthalpique observée dans le cas de DEHiBA est probablement due à un effet inductif donneur accentué de la chaîne alkyle ramifiée qui renforce l'interaction Pu-dialkylamide.

## 2.5 Bilan

L'extraction d'eau dépend faiblement de la structure du monoamide et l'extraction d'acide n'en dépend pas. Toutefois, l'extraction de ces espèces en phase organique augmente avec une concentration croissante en extractant. En ce qui concerne les actinides, l'extraction d'U(VI) est quasi-similaire entre DEHBA et DEHiBA tandis que l'extraction de Pu(IV) est très différente : DEHBA extrait bien le plutonium alors que DEHiBA ne l'extrait que très peu. Malgré une forte dépendance de l'extraction des actinides en fonction de la concentration en acide nitrique dans la phase aqueuse, cette tendance reste vraie sur l'ensemble de la gamme [HNO<sub>3</sub>]<sub>aq</sub> = [1 ; 10] mol.L<sup>-1</sup>.

En ce qui concerne la spéciation, pour les faibles acidités un complexe (Pu : L) 1 : 2 est supposé pour l'extraction avec DEHBA. Pour DEHiBA, il y a une ambiguïté sur la formation d'un complexe 1 : 3 suggéré par les résultats obtenus par méthode des pentes mais contradictoire avec les résultats d'ESI-MS ainsi que l'augmentation de l'encombrement stérique associé à la ramification de la chaîne alkyle. Pour les fortes acidités, l'extraction d'un complexe anionique de type hexanitrate est à attendre.

Dans le cas de l'extraction d'une espèce de type Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> pour DEHBA et DEHiBA, les résultats de thermodynamique indiquent une extraction de Pu(IV) enthalpiquement favorisée pour DEHiBA (par rapport à DEHBA) compensée par un effet entropique responsable de la mauvaise capacité d'extraction de cette molécule.

## 3 Méthodes

Afin d’acquérir de nouvelles informations sur la coordination du plutonium(IV) en phase organique, nous aurons recours, dans cette partie, à différentes techniques. Dans un premier temps, nous conduirons une étude thermodynamique de l’extraction du plutonium en phase organique par les extractants N,N-dialkylamides par chimie quantique. Ensuite, nous développerons une approche combinée EXAFS / calculs de chimie quantique pour déterminer la sphère de coordination du plutonium(IV). C’est pourquoi, avant de discuter les résultats de ces approches, les méthodes utilisées seront introduites dans cette section.

### 3.1 Calculs de chimie quantique

#### 3.1.1 Méthodes de calcul

Dans cette partie, les calculs de géométrie sont réalisés en DFT<sup>1</sup> avec la fonctionnelle hybride PBE0 [25, 26, 27]. Pour le plutonium, on utilise un pseudopotentiel petit cœur pour les électrons de cœur (SC-RECP : 60 e<sup>-</sup> des orbitales 1s - 4f) avec la base de qualité triple  $\zeta$  associée pour les électrons de valence [28, 29, 30]. L’emploi de ce pseudopotentiel permet à la fois de réduire le temps de calcul et de prendre en compte implicitement les effets relativistes scalaires qui apparaissent sur ce type d’élément lourd. Les ligands sont décrits avec une base def-TZVP [31]. Une fois les structures considérées optimisées, les énergies sont recalculées au niveau MP2. Pour le plutonium, la base utilisée est la même tandis que pour les ligands la base est augmentée avec une aug-cc-pVTZ [32]. Les optimisations de géométrie et calculs de fréquences sont réalisées avec Gaussian09 [33] tandis que les calculs d’énergie au niveau MP2 sont réalisés avec Turbomole [34]. Les effets de solvant (*n*-dodécane) sont pris en compte par des méthodes de solvation implicite : IEFPCM [35] pour la géométrie et COSMO [36] pour le calcul d’énergie.

La méthode employée pour l’optimisation a montré que dans le cas de Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2-</sup> les distances sont bien reproduites - 2,49 Å en phase gaz et 2,48 Å en phase solvatée avec un modèle de solvation implicite pour le calcul contre 2,49 Å en phase eau/acide nitrique pour les résultats expérimentaux (EXAFS) [37] - et offre un bon compromis entre la précision et le temps de calcul requis pour converger la géométrie. En ce qui concerne les calculs d’énergie simple point, nous nous sommes attachés à proposer un calcul qui s’approche de la meilleure qualité possible étant donné la taille de ces systèmes. Le traitement de ces systèmes avec des méthodes multi-configurationnelles restant aujourd’hui hors de portée, nous avons réalisé ces calculs au niveau UMP2.

#### 3.1.2 Ligands modèles

Tous les calculs de chimie quantique sur les complexes de Pu(IV) présentés sont réalisés avec des ligands modèles. Afin d’une part, d’éviter les problèmes de conformation des chaînes alkyles et, d’autre part, de limiter le temps de calcul, les chaînes alkyles des deux amides (DEHBA et DEHiBA) sont tronquées. Dans les deux cas, celles qui sont portées par l’azote sont réduites à

---

1. DFT : Density Functional Theory

deux éthyles. Cette longueur de chaîne alkyle permet de conserver les problèmes d'orientation des chaînes alkyles au premier abord du complexe (orientation des éthyles autour de l'azote) et nous assure de ne pas modifier significativement les effets inductifs de ces chaînes sur la fonction amide. Pour les mêmes raisons, la troisième chaîne alkyle de DEHBA (portée par le carbone de la fonction amide) est raccourcie d'un carbone, tandis que celle de DEHiBA (ramifiée) est conservée intacte. Les deux modèles résultants sont présentés sur la Figure 11. DEPA (Figure 11a) et DEiBA (Figure 11b) serviront de modèles respectivement pour DEHBA et DEHiBA pour tous les calculs réalisés.



FIGURE 11 – Molécules modèles de DEHBA et DEHiBA pour les calculs de chimie quantique

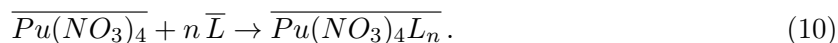
### 3.1.3 Calcul de grandeurs thermodynamiques

Les grandeurs thermodynamiques d'intérêt sont les énergies libres, enthalpies et entropies d'extraction. Ces grandeurs, qui peuvent être mesurées expérimentalement, sont associées au passage du métal de la phase aqueuse à la phase organique selon l'Équation 1 (page 16).

Il faut noter que cette équation est une représentation très partielle du système ; en phase aqueuse le métal est solvaté et peut être complexé (par des anions ...). En phase organique, le ligand noté libre peut être associé avec lui-même (formation de dimères), avec de l'eau ou de l'acide (l'extraction d'eau et d'acide est connue et relativement importante). Le phénomène d'extraction est complexe puisqu'il inclut en plus de la complexation métal-ligand, la désolvatation du métal - et éventuellement des déplacements d'équilibres de complexation associés dans la phase aqueuse, ainsi que la dissociation du ligand en phase organique de ses complexants et éventuellement le relargage des espèces qui étaient extraites (eau et acide) en phase organique vers la phase aqueuse. Il faut ajouter à cela que la précision attendue pour déterminer les équilibres de répartition des espèces entre la phase aqueuse et la phase organique est très grande : de l'ordre de la kcal.mol<sup>-1</sup>. Il apparaît alors illusoire d'estimer avec une telle précision les grandeurs d'extraction relatives à l'Équation 1 et, *a fortiori* d'évaluer les coefficients de distribution par des méthodes de chimie quantique statique. C'est pour cela que lors de l'étude par chimie quantique, nous nous intéresserons plutôt aux énergies de complexation en phase organique selon :



où X<sup>-</sup> est un anion. Cette réaction est fictive étant donné que l'espèce métallique MX<sub>m</sub> n'existe pas en phase organique. Dans le cas de l'extraction du plutonium(IV) par des extractants neutres à partir d'une phase aqueuse nitrique on considèrera la réaction :



Les énergies de réaction sont calculées par chimie quantique de la façon suivante<sup>2</sup> :

$$\Delta E_{réaction} = E(\overline{Pu(NO_3)_4 L_n}) - n \times E(\overline{L}) - E(\overline{Pu(NO_3)_4}) - E_{BSSE}, \quad (11)$$

Le calcul des enthalpies et énergies libres de réaction est réalisé en ajoutant les composantes thermodynamiques associées, estimées à partir du calcul des fréquences harmoniques de vibration pour une température de 298K selon la même équation.

Évidemment les grandeurs calculées ne sont pas associées à l'extraction et ne sont donc pas directement comparables aux données expérimentales. Toutefois, comme nous nous intéressons ici à la différence entre deux extractants différents, nous pourrions tirer de ces calculs d'énergie de complexation des données de comparaison entre les deux ligands, qui seront comparables aux données expérimentales. Les réactions de complexation et d'extraction considérées peuvent être associées dans un cycle thermodynamique représenté en Figure 12.

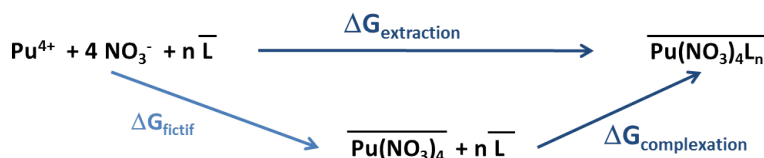


FIGURE 12 – Cycle thermodynamique : extraction vs complexation

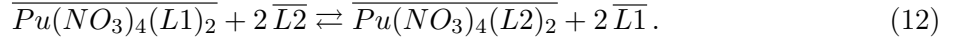
Il apparaît que la réaction d'extraction peut être décomposée en une suite de deux réactions faisant apparaître la réaction de complexation considérée pour le calcul en deuxième étape. La première étape, que l'on appellera étape fictive correspond à la désolvatation de Pu(IV), son association avec quatre nitrates puis l'extraction de cette espèce en phase organique.

Dans le cas où on suppose la même stœchiométrie pour plusieurs ligands, les parties « fictives » des réactions d'extraction considérées sont rigoureusement identiques. Il suit que les différentes énergies d'extraction sont toutes décalées d'une constante des énergies de complexation associées. Les énergies de complexation calculées sont donc comparables aux énergies d'extraction de manière relative pour un ensemble de ligand.

Dans le cas où on considère deux ligands, la différence des énergies d'extraction mesurées pour les deux ligands est directement comparable (*i.e.* doit être égale) à la différence des énergies de complexation calculées pour les deux ligands. Dans la suite du travail, on comparera les données calculées par chimie quantiques aux données thermodynamiques d'extraction expérimentales présentées au paragraphe 2.4 de cette façon.

Remarque : dans ce cas, ces différences d'énergies obtenues correspondent à l'énergie de la réaction d'échange de ligand :

2.  $E_{BSSE}$  fait référence à la correction de l'erreur de superposition de base (basis set superposition error) qui est corrigée selon la méthode counterpoise correction [38]. Pour un système à deux fragments A et B :  $E_{BSSE}(AB) = E(A)_A - E(A)_{A(B)} + E(B)_B - E(B)_{(A)B}$ , où les indices (A et B) indiquent les bases utilisées pour le calcul. Les géométries considérées pour chaque calcul sont celle du dimère AB.



## 3.2 EXAFS

### 3.2.1 Introduction

La spectroscopie XAS (X-Ray Absorption Spectroscopy) est une technique d'absorption des rayons X qui est utilisée pour sonder l'environnement proche et la structure électronique d'un atome absorbeur donné. Cette technique ne requiert ni conditions extrêmes de température et de pression au niveau de l'échantillon, ni ordre à grande distance ; ce qui en fait une technique de choix pour étudier la coordination d'un métal solvaté – notamment les actinides - en phase liquide (cette technique est, bien entendu, applicable aux solides, gaz ou interfaces). La spectroscopie d'absorption X repose sur l'enregistrement d'un spectre d'absorption des rayons X (par transmission, émission d'électrons ou fluorescence) en fonction de l'énergie du rayonnement incident dans une gamme d'énergie dépendante de l'élément et du seuil d'absorption sondé. La première partie du spectre (basses énergies) correspond au XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy), et la deuxième, à plus haute énergie, correspond à l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

Lorsque l'énergie des rayons X incidents atteint l'énergie nécessaire à exciter un électron de cœur dans les orbitales vacantes ou dans le continuum, un seuil d'absorption est observé [39]. Le signal EXAFS, constitué de petites oscillations, est dû aux interférences créées par la diffusion et rétrodiffusion du photoélectron émis de l'atome absorbeur vers ses proches voisins. La diffusion peut être un simple aller-retour entre l'atome absorbeur et un atome rétrodiffuseur, ou le photoélectron peut être diffusé plusieurs fois avant d'être rétrodiffusé à l'atome absorbeur. On parle de chemins de diffusion respectivement simples et multiples (cf Figure 13).

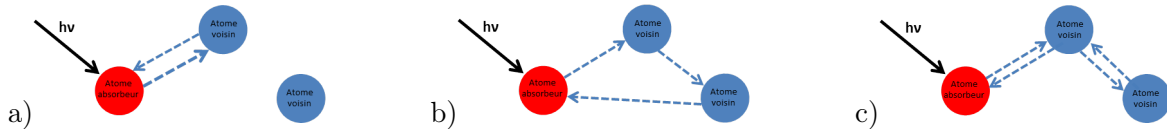


FIGURE 13 – Représentation schématique des chemins de diffusion : a) simple ; b) triple ; c) quadruple.

Le signal d'interférence est sensible à la nature, au nombre et à la position des atomes environnant l'atome absorbeur. Il constitue donc une sonde de cet environnement proche. Afin de passer de la mesure aux informations structurales recherchées, il est nécessaire de recourir à des modèles physiques (photoexcitation, calcul des phases et potentiels...) et chimiques (structure chimique de l'architecture sondée) qui permettent de modéliser le signal EXAFS. Dans la pratique, un spectre d'absorption X est enregistré sur synchrotron. Le signal d'absorption  $\mu(E)$  est traité pour extraire le signal EXAFS  $\chi(E)$  selon :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}, \quad (13)$$



où  $\mu_0$  est le signal d'absorption atomique et  $\chi$  est le signal EXAFS. Dans la majorité des cas, le signal EXAFS est en fait exprimé selon le vecteur d'onde  $k$  avec :

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E - E_0)}, \quad (14)$$

avec  $m_e$  la masse de l'électron,  $E$  l'énergie du rayonnement incident et  $E_0$  le niveau de Fermi. Généralement, le signal EXAFS est ensuite modélisé par l'équation [40, 41] :

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_R \frac{N_R |f_{eff}(k)|}{kR^2} \sin(2kR + \varphi_k) e^{-\frac{2R}{\lambda_k}} e^{-2\sigma^2 k^2}, \quad (15)$$

où :

$S_0^2$  est un facteur d'amplitude ;

$N_R$  est la multiplicité du chemin de diffusion ;

$|f_{eff}(k)|$  est l'amplitude effective des oscillations ;

$R$  est la longueur effective du chemin de diffusion considéré ;

$k$  est le vecteur d'onde ;

$\varphi_k$  est un déphasage associé au chemin de diffusion considéré ;

$\lambda_k$  est le libre parcours moyen du photoélectron ;

$e^{-2\sigma^2 k^2}$  est le facteur de Debye-Waller associé au chemin de diffusion considéré.

Le signal EXAFS est ainsi considéré comme la somme des oscillations correspondant à chacun des chemins de diffusion possibles (simples et multiples), où chaque oscillation est caractérisée par son amplitude effective et sa phase et est modulée par le libre parcours moyen du photoélectron, la longueur du chemin de diffusion et le facteur de Debye-Waller (DW) associés. Pour une géométrie de coordination donnée autour de l'atome absorbeur (modèle structural), les amplitudes effectives, le libre parcours moyen ainsi que le terme de phase peuvent être calculés par des modèles physiques. La détermination de ces paramètres peut notamment être réalisée à l'aide du code FEFF [42] (il existe d'autres codes pour réaliser ce calcul [43]). Lors de ce calcul, une géométrie fixe est considérée. Or, les composés étudiés sont sujets à l'agitation thermique. Cette agitation engendre une oscillation des longueurs de chemins de diffusion. Pour prendre en compte cet aspect, deux approches sont possibles.

- Le calcul du spectre EXAFS est réalisé sur une géométrie moyenne (fixe), puis corrigé du désordre vibrationnel par l'introduction du facteur de Debye-Waller. Dans l'approximation harmonique (très généralement considérée) le facteur de Debye-Waller s'écrit  $e^{-2\sigma^2 k^2}$  (l'Equation 15 présentée ci-dessus correspond à ce cas de figure).

- Le calcul du spectre théorique est réalisé sur un ensemble de géométries représentatives des géométries accessibles par agitation thermique. Puis ces spectres théoriques sont moyennés, conduisant ainsi à un spectre moyen représentatif de l'ensemble des géométries accessibles par le système. L'équation du signal est alors légèrement modifiée et devient :

$$\chi(k) = \frac{S_0^2}{N_{geom}} \sum_{geométries} \sum_R \frac{N_R |f_{eff}(k)|}{kR^2} \sin(2kR + \varphi_k) e^{-\frac{2R}{\lambda_k}}. \quad (16)$$

Dans chacune de ces approches, l'équation d'EXAFS comporte un nombre important de paramètres à déterminer (longueur de chemin de diffusion, facteurs de Debye-Waller, dégénérescence des chemins de diffusion). L'analyse d'un spectre passe alors par la construction d'un modèle chimique pertinent, qui peut être réalisé de différentes manières basées soit sur l'ajustement du spectre expérimental soit sur le calcul de paramètres par des méthodes de chimie théorique.

### 3.2.2 Analyse par ajustement du spectre

La première méthode présentée - et de loin la plus utilisée - est la méthode par ajustement du spectre expérimental. Cette méthode consiste en la création d'un modèle dont les paramètres, utilisés pour calculer un spectre théorique, sont affinés pour reproduire au mieux le spectre EXAFS expérimental. Ce modèle est constitué d'un ensemble de chemins de diffusion pertinents associés à une géométrie, et dont les longueurs et facteurs de Debye-Waller (DW) sont considérés variables. Généralement, le modèle est créé à partir d'une géométrie de référence (structure cristallographique analogue, géométrie obtenue par un calcul de chimie quantique) qui est utilisée pour réaliser un premier calcul des contributions des différents chemins de diffusion possibles. Le libre parcours moyen l'amplitude et la phase sont calculés pour chaque contribution une fois pour toute à cette étape. Les chemins de diffusion ayant les contributions les plus significatives sont isolés pour constituer le modèle. Les chemins de diffusion similaires (dégénérés) sont pris en compte une seule fois et leur contribution est multipliée par leur dégénérescence. Les paramètres de longueur de chemin de diffusion ainsi que les DW associés sont ensuite ajustés pour reproduire au mieux le spectre expérimental. Il est à noter ici, que dans ce cas, les DW contiennent une contribution supplémentaire. En effet, les DW tiennent compte, à la fois du désordre thermique et du désordre structural. Ce désordre structural pourra apparaître d'une part, dans le cas évident où les chemins de diffusion considérés comme dégénérés ne le sont pas parfaitement. Le DW permet alors de tenir compte du fait que le chemin de diffusion considéré n'est pas rigoureusement un seul chemin de multiplicité  $N$ , mais  $N$  chemins présentant une distribution étroite de longueurs. D'autre part, ce DW pourra être sensible à la présence d'une autre structure qui diffère de celle considérée dans le modèle (résultant de défauts ou d'un mélange). Dans ce cas, une valeur élevée du DW pourra être le signe d'une imperfection du modèle considéré.

Cette méthode par ajustement présente l'avantage de donner des paramètres structuraux de première importance (distances d'interaction, nombre de coordination...) lorsque le modèle utilisé pour l'ajustement est pertinent. Toutefois, l'utilisation d'un modèle complexe (*i.e.* contenant beaucoup de chemins de diffusion différents) peut résulter en la création d'un grand nombre de paramètres ajustables, conduisant alors à une incertitude non négligeable sur la structure déterminée [44]. Ainsi, pour une espèce inconnue en solution, il pourra être difficile de discriminer entre deux modèles différents qui pourront chacun conduire à un ajustement satisfaisant du spectre expérimental si le nombre de paramètres considérés est grand. On cherchera donc à limiter au maximum le nombre de paramètres ajustables. La plupart des spectres EXAFS sur les actinides en solution ont été analysés par ajustement du spectre expérimental. La solvataion de l'ensemble des actinides de la série Th-Cf a notamment été reportée dans la littérature [45, 46, 47,

48, 49, 50]. Mais cette méthode a aussi été appliquée à l'étude des actinides dans l'environnement [51, 52] ou encore à la spéciation en phase aqueuse ou à l'extraction en phase organique ou liquide ionique [53, 54, 55, 56]. Pour une revue plus exhaustive se reporter aux références [57, 58, 59, 60].

### 3.2.3 Apport de la chimie quantique

Pour limiter les incertitudes liées au nombre de paramètres, il est possible d'avoir recours à un calcul partiel ou complet des paramètres structuraux du spectre EXAFS théorique, à savoir de la géométrie de coordination autour de l'atome absorbeur et des DW. La géométrie du complexe supposé peut être calculée par optimisation de géométrie avec des méthodes de chimie quantique. Pour les géométries, on considère le plus souvent la DFT qui offre un bon compromis entre la précision et le coût du calcul. L'utilisation de cette méthode permet de calculer une géométrie stable et pertinente sans structure expérimentale de référence. Il est donc possible de tester différentes géométries de coordination hypothétiques n'ayant jamais été préalablement caractérisées. Dans le cas où plusieurs géométries sont testées, les différences d'énergie calculées entre chaque géométrie pourra être un critère de sélection pour isoler la ou les plus pertinentes.

Les paramètres de géométrie calculés peuvent être utilisés directement pour la simulation du spectre ou servir de référence pour une analyse critique des résultats obtenus par ajustement des paramètres en discutant la concordance entre ces résultats QM et ceux issus de l'ajustement EXAFS [61, 62, 63, 64, 65].

Les DW peuvent aussi être calculés *ab initio* [66, 67, 68]. Cette méthode repose sur un calcul de fréquences vibrationnelles dans l'approximation harmonique au minimum d'énergie (obtenu par un code de chimie quantique). Les constantes de forces sont extraites du calcul *ab initio*, puis la densité d'états vibrationnels est calculée. Cette densité d'état  $\rho(\omega)$  est projetée sur le chemin de diffusion considéré pour extraire le Debye-Waller correspondant selon :

$$\sigma_R^2(T) = \frac{\hbar}{2\mu_R} \int_0^\infty \frac{1}{\omega} \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \rho_R(\omega) d\omega, \quad (17)$$

avec  $\mu_R$  la masse réduite associée au chemin de diffusion, et  $\rho_R(\omega)$  la densité d'états vibrationnels projetée sur le chemin de diffusion considéré. Ce calcul est implémenté dans FEFX notamment au travers du module *dmdw*, qui permet de calculer les DW à partir d'un calcul de fréquences issu d'un calcul de chimie quantique.

En associant la géométrie et les DW calculés, il est possible de simuler le spectre EXAFS sans aucun ajustement, à l'exception éventuelle de l'énergie du niveau de Fermi, qui peut être calculé par self-consistent field (SCF) dans FEFX. À notre connaissance cette méthode n'a été reportée qu'une seule fois dans la littérature dans le travail de Veronesi *et al.* où elle est appliquée à l'étude du complexe CO-myoglobine [69]. L'avantage principal de ce mode opératoire réside dans l'absence de paramètre ajusté. Toutefois il subsiste deux limites essentielles.

- La précision des paramètres géométriques calculés doit être très bonne étant donné qu'ils ne seront pas ajustés. Ceci peut poser problème à cause de la précision des méthodes de chimie quantique employées (approximations de calcul, effets de solvation mal décrits. . .) [70].

- Ce calcul repose sur l'utilisation d'un nombre de géométries limitées (minimum d'énergie),

ce qui pose deux problèmes : d’une part, si le désordre thermique associé aux faibles variations autour de la position d’équilibre est bien pris en compte, la présence de plusieurs géométries ayant des niveaux d’énergie proches sera difficile. D’autre part, l’extinction éventuelle des contributions des chemins de diffusion multiple par variation des angles liée au désordre sera négligée (formellement c’est aussi le cas lors d’une procédure d’ajustement mais l’erreur commise pourra partiellement être compensée par une augmentation du DW).

Une approche intermédiaire est d’utiliser une partie des paramètres calculés dans une procédure d’ajustement pour réduire le nombre de paramètres variables.

Il est notamment possible d’utiliser les DW calculés par chimie quantique comme paramètres fixes afin de réduire le nombre de paramètres ajustables. C’est ce qui a été proposé dans les travaux de Dimakis *et al.* qui ont pu résoudre avec succès le spectre EXAFS d’un complexe de zinc-imidazole tétraédrique [71]. A cause de la forte sensibilité du spectre EXAFS aux distances [72], l’emploi des distances issues d’un calcul de chimie quantique comme paramètres fixes dans une procédure d’ajustement n’est, à notre connaissance, pas reporté.

### 3.2.4 Apport de la dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire classique ou *ab initio* permet de laisser évoluer le système étudié dans le temps, à une température donnée. On obtient alors une trajectoire qui contient un ensemble statistique de géométries accessibles par le système. Dans l’absolu, cette trajectoire contient toutes les informations nécessaires à la simulation de spectres EXAFS. En effet, le spectre expérimental obtenu résulte lui-même d’une moyenne statistique dans le temps et l’espace des différentes géométries que le complexe atteint, ensemble *a priori* reproduit par dynamique moléculaire. Partant du principe que, pour une géométrie donnée, la théorie physique de l’EXAFS permet de simuler correctement le signal, alors le spectre EXAFS peut être simulé comme une moyenne des signaux théoriques produits par toute ou partie de la trajectoire (Equation 16) [73, 74, 75, 76, 77, 78]. L’avantage principal de cette méthode est que le désordre, thermique et structural, est explicitement pris en compte sans correction particulière. Une seconde méthode consiste à simuler le spectre à partir des fonctions de distribution radiale calculées [79]. Dans ce cas, la contribution EXAFS du chemin de diffusion associée à la distribution radiale considérée est calculée de façon intégrale selon :

$$\chi(k) = \int_0^\infty 4\pi\rho r^2 g(r) A(k, r) \sin [2kr + \varphi(k, r)] dr, \quad (18)$$

où  $A(k, r)$  et  $\varphi(k, r)$  sont, respectivement, les fonctions d’amplitude et de phase et  $\rho$  est la densité de l’atome diffuseur. Dans la pratique, la fonction de distribution radiale calculée peut être ajustée et ses paramètres modifiés – avec ou sans contraintes – dans une procédure d’ajustement du spectre expérimental. Cette méthode intégrale revient à prendre en compte un facteur de Debye-Waller sous la forme d’une distribution calculée. Il est à noter que cette approche de couplage EXAFS/simulation moléculaire est aussi compatible avec les simulations de type Monte Carlo [80]. La limite principale de ces méthodes réside dans la possible inexactitude de la trajectoire simulée. En effet, la précision de la trajectoire est conditionnée par deux principaux

aspects :

- la qualité du modèle utilisé pour le calcul des forces (champs de force ou théorie *ab initio*) qui résulte d'un compromis entre précision et temps de calcul ;

- la qualité de la statistique liée au fait que la dynamique est réalisée sur un temps fini (éventuellement assez court pour les simulations *ab initio*).

Ces limites peuvent impacter la qualité des distances obtenues (qualité du modèle) ainsi que le désordre thermique et structural mesuré (qualité du modèle et statistique de la simulation).

La simulation de spectres EXAFS est utile pour évaluer la qualité d'une simulation de dynamique moléculaire (qualité du modèle et des paramètres de simulation employés) [81, 82]. Dans le cas où la simulation est validée par comparaison avec le signal EXAFS expérimental, les données structurales du système étudié peuvent en être extraites [83]. Cette méthode a notamment permis d'étudier - à partir d'une dynamique moléculaire classique - la structure de solvation des lanthanides(III) [84] et des actinides(III) [85] dans l'eau ainsi que de discuter l'évolution du nombre de coordination et du rayon ionique le long de la série. L'analyse de la dynamique moléculaire permet aussi de distinguer des contributions d'atomes différents, présents à la même distance du métal, et donc indiscernables en EXAFS [86]. Au même titre que les calculs de chimie quantique, les simulations de dynamique moléculaire peuvent aussi servir à déterminer certains paramètres utilisés dans une procédure d'ajustement. Les facteurs de Debye-Waller peuvent être directement calculés à partir de la trajectoire selon  $\sigma_i^2 = \langle (R_i - r_i)^2 \rangle$  dans l'approximation harmonique où  $R_i$  est la longueur moyenne du chemin de diffusion et  $r_i$  la longueur du chemin de diffusion dans l'instantané considéré. En outre, le calcul de la distribution de longueur du chemin de diffusion peut permettre de vérifier la pertinence de cette approximation harmonique (écart à une distribution gaussienne). Pour la procédure d'ajustement, les valeurs absolues ou relatives des DW calculés peuvent être utilisées. Cet aspect est discuté dans la référence [87] mais n'a, à notre connaissance, pas encore été appliqué aux actinides. Enfin, permettant de produire un signal EXAFS théorique sans ajustement, les méthodes de dynamique moléculaire offrent la possibilité de discuter les modèles EXAFS employés pour l'ajustement. En effet, il est possible d'ajuster un spectre théorique - dont les caractéristiques géométriques sont connues à partir de la simulation - afin d'étudier l'ajustement en fonction du modèle retenu. Ceci permet une discussion plus détaillée de l'interprétation du spectre EXAFS [87].

## 4 Etude thermodynamique par chimie quantique

Afin de poursuivre les travaux visant à comprendre les effets de la structure des N,N-dialkylamides sur leurs propriétés extractantes relatives au Pu(IV), la thermodynamique d'extraction du Pu(IV) par DEHBA et DEHiBA (cf Figure 2 page 15) sera étudiée dans cette section à l'aide de méthodes de chimie quantique. L'objectif est de caractériser les éventuelles différences d'affinité de ces ligands pour le métal, d'évaluer l'influence de la ramification de la chaîne alkyle en terme de gêne stérique, ainsi que d'identifier les hypothèses de stœchiométrie les plus pertinentes.

Pour rappel, la stœchiométrie généralement retenue pour les complexes de plutonium(IV) / N,N-dialkylamides extraits à partir d'un milieu  $\{\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{O}\}$  est du type  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_2$  et les différences observées entre les deux ligands étudiés sont parfois attribuées à la formation d'un complexe 1 : 3 (M : L) dans le cas du monoamide ramifié DEHiBA.

### 4.1 Équilibres de complexation

Le calcul des énergies libres de complexation est réalisé pour les deux extractants en considérant la formation des complexes de stœchiométrie 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 pour chacun (selon les équations 10 et 11, avec  $n=\{1; 2; 3\}$ ). Le calcul des énergies électroniques est réalisé au niveau MP2 (détails présentés au paragraphe 3.1.1) sur la géométrie optimisée en DFT (cf Figure 15). Les corrections thermodynamiques sont calculées au niveau DFT à partir des fréquences de vibration. Les résultats obtenus sont reportés en Figure 14.

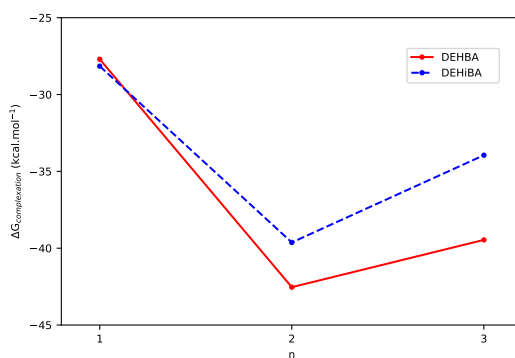


FIGURE 14 – Energie libre de complexation selon  $\overline{\text{Pu}(\text{NO}_3)_4} + n\overline{\text{L}} \rightarrow \overline{\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_n}$ ,  $n=\{1, 2, 3\}$ .

Parmi la formation des complexes de formule générale  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_n$ , la formation de  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_2$  est la plus favorable pour les deux ligands. Pour le complexe à  $n=1$  ligand, on note des énergies libres de complexation très similaires pour DEHBA et DEHiBA ; puis, lorsque  $n$  augmente, l'écart d'énergie entre les deux ligands augmente au profit de DEHBA qui est plus stabilisé. Cet effet est manifestement lié à la gêne stérique induite par la ramification de DEHiBA : dans le cas d'un complexe 1 : 1, la sphère de coordination est peu encombrée et les ligands présentent la même interaction dans le complexe. On ne note pas de différence d'affinité pour le métal entre les

ligands. Ce résultat suggère l'absence d'un renforcement significatif de la liaison Pu-dialkylamide pour DEHiBA (lié à une éventuelle augmentation des effets inductifs donneurs de la chaîne alkyle sur la fonction amide) suggéré par F. Rodrigues [22]. Pour les complexes 1 : 2 et 1 : 3, la sphère de coordination est plus dense et l'encombrement stérique lié à la ramification sur DEHiBA déstabilise les complexes formés (en accord avec les interprétations de la littérature).

Si la formation d'un complexe 1 : 3 ne peut être exclue, les effets stériques mis en évidence rendent très improbable la formation d'un complexe de type  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_3$  pour DEHiBA et d'un complexe de type  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_2$  pour DEHBA dans des conditions similaires.

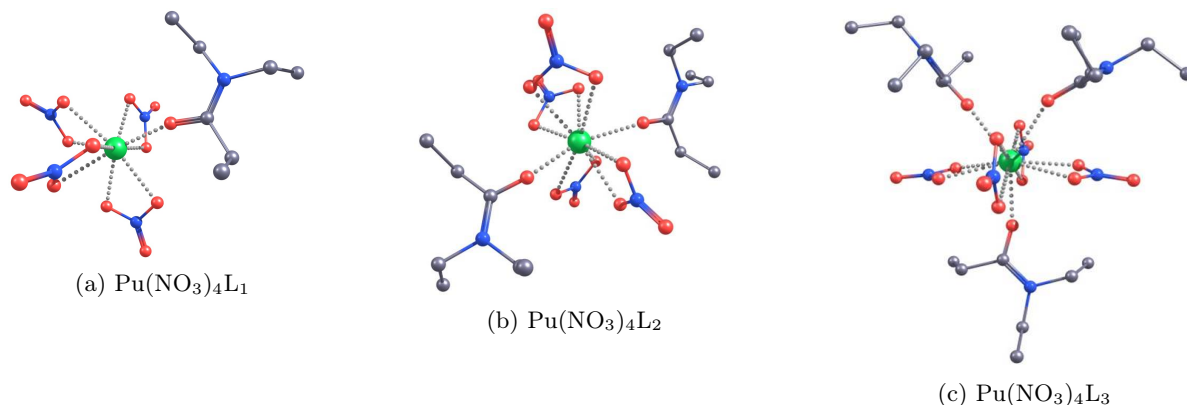


FIGURE 15 – Structure des complexes considérés pour la détermination par chimie quantique de la stœchiométrie des complexes extraits

## 4.2 Extraction de $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_2$ : comparaison des données expérimentales et calculées

Les résultats précédents nous orientent vers la considération de l'extraction d'une espèce  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_2$  pour les deux ligands considérés. Dans cette partie, c'est l'hypothèse que nous feront afin de comparer les données expérimentales de thermodynamique obtenues par méthode de Van't Hoff (dans le travail de F. Rodrigues présentés au Paragraphe 2.4) avec cette même hypothèse et les données thermodynamiques calculées.

Comme présenté dans le Paragraphe 3.1.3, considérant la formation d'un même complexe, les différences d'énergies d'extraction pour DEHBA et DEHiBA (expérimentales) sont comparables à la différence des énergies de complexation (calculées) selon :

$$\Delta_{\text{DEHiBA}/\text{DEHBA}}(\Delta_{\text{extraction}}G^0) = \Delta_{\text{DEHiBA}/\text{DEHBA}}(\Delta_{\text{complexation}}G^0) . \quad (19)$$

Les énergies libres  $\Delta_{\text{extraction}}G^0$  et  $\Delta_{\text{complexation}}G^0$  font respectivement référence aux équations de réaction 6 et 10. Les résultats expérimentaux et calculés selon cette approche sont reportés dans le Tableau 3.

	$\Delta\Delta H^0$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\Delta G^0$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )
Calculé	2,0	2,9
Expérimental	-2,3	2,3

Tableau 3 – Comparaison des différences d'énergies d'extraction expérimentales [22] et de complexation calculées (kcal.mol<sup>-1</sup>) entre DEHBA et DEHiBA.

Si les différences d'énergies libres calculées sont en bon accord, le calcul donne une tendance inverse de l'expérimental pour les enthalpies de réaction : la différence d'enthalpie d'extraction entre les deux ligands ( $\Delta_{DEHiBA}H^0 - \Delta_{DEHBA}H^0$ ) est déterminée négative (indiquant une complexation du plutonium(IV) avec DEHiBA enthalpiquement favorable par rapport à DEHBA) dans le cas de l'étude expérimentale tandis que le contraire est observé par le calcul. Dû à la précision limitée de la détermination des enthalpies de réaction (à la fois expérimentale et calculée) on n'attend pas nécessairement un accord quantitatif parfait entre les deux valeurs. Toutefois, on observe ici des tendances contradictoires qui suggèrent que l'hypothèse de l'extraction d'un complexe de type Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> pour les deux ligands n'est pas vérifiée.

L'ensemble de l'étude thermodynamique réalisée ne permet pas de conclure quant à la stœchiométrie des espèces extraites mais semble éliminer les deux hypothèses jusque là retenues, *i.e.* :

- soit la formation d'un complexe Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> avec les deux extractants ;
- soit la formation d'un complexe Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> dans le cas de DEHBA et d'un complexe Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>L<sub>3</sub> dans le cas de DEHiBA.

Elle permet en outre de caractériser l'accroissement de gêne stérique engendré par la ramification de la chaîne alkyle dans le cas de DEHiBA.



## 5 Etude spectroscopique

### 5.1 Influence de la structure du dialcylamide sur la spéciation du Pu(IV) en phase organique

#### 5.1.1 Résultats expérimentaux

Afin de déterminer la spéciation des systèmes {Pu-DEHBA} et {Pu-DEHiBA}, une étude spectroscopique a été réalisée au LILA. Elle couple la synthèse de composés modèles solides et leur résolution cristallographique à des mesures en spectroscopie UV-visible et EXAFS [23]. Les résultats expérimentaux ont été acquis par Y. H. Cherkaski, C. Tamain, T. Dumas et N. Boubals. Pour plus de détails, la publication dans laquelle ce travail est décrit se trouve en Annexe A.

Afin de faciliter la cristallisation, la synthèse de composés modèles a été réalisée avec des monoamides à chaînes plus courtes - DBBA et DBiBA - analogues respectivement de DEHBA et DEHiBA (Figure 16). Seule la synthèse en DBBA a abouti à la formation de monocristaux exploitables. La résolution DRX donne une structure du complexe de type  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DBBA})_2$  similaire à celle calculée pour cette stœchiométrie.



FIGURE 16 – Structures de monoamides DBBA (N,N-dibutylbutanamide) et DBiBA (N,N-dibutylisobutanamide).

Des spectres EXAFS à la fois sur le composé solide (noté Pu-DBBA-S) et sur le complexe redissout en phase organique (noté Pu-DBBA-L) ainsi que sur des solutions organiques avec DEHBA et DEHiBA (solutions préparées par extraction liquide-liquide pour une acidité de 3,3 mol.L<sup>-1</sup> en phase aqueuse) sont enregistrés au seuil L<sub>III</sub> du plutonium (18057 eV) et analysés par ajustement du spectre utilisant la structure cristallographique comme géométrie de référence. Le modèle EXAFS utilisé pour ajuster le spectre expérimental est constitué de trois couches d'oxygènes pour la première sphère de coordination. La première couche est constituée des deux oxygènes des monoamides (dont la distance est notée Pu-O<sub>amide</sub>). Afin de reproduire au mieux les effets de la dispersion des distances des oxygènes coordonnés des nitrates, deux couches supplémentaires sont considérées; elles sont notées Pu-O<sub>NO<sub>3</sub></sub>-1 et Pu-O<sub>NO<sub>3</sub></sub>-2. Vient ensuite une couche constituée par les atomes d'azote des nitrates (Pu-N<sub>NO<sub>3</sub></sub>), puis une autre par les carbones des monoamides (Pu-C<sub>amide</sub>) et enfin une dernière couche contenant les oxygènes éloignés du Pu(IV) des nitrates (Pu-O'<sub>NO<sub>3</sub></sub>). Les résultats sont reportés dans le Tableau 4. Les spectres ont été en-

registrés à l'ESRF<sup>3</sup> sur la ligne de lumière de Rossendorf - BM20 (Pu-DEHBA et Pu-DEHiBA), ainsi que sur la ligne Mars du synchrotron Soleil (Pu-DBBA-S/L).

		Pu-DBBA-S		Pu-DBBA-L		Pu-DEHBA		Pu-DEHiBA	
		$S_0^2 = 0,9$		$S_0^2 = 1$		$S_0^2 = 1$		$S_0^2 = 1$	
		$\Delta E^0 = 0,12 \text{ eV}$		$\Delta E^0 = 0,2 \text{ eV}$		$\Delta E^0 = -1,5 \text{ eV}$		$\Delta E^0 = 0,8 \text{ eV}$	
Chemin de diffusion	N	$\sigma^2 (\text{\AA}^2)$	$R (\text{\AA})$	$\sigma^2 (\text{\AA}^2)$	$R (\text{\AA})$	$\sigma^2 (\text{\AA}^2)$	$R (\text{\AA})$	$\sigma^2 (\text{\AA}^2)$	$R (\text{\AA})$
Pu-O <sub>amide</sub>	2	0,003	2,25 (1)	0,004	2,24 (1)	0,003	2,23 (1)	0,009	2,28 (2)
Pu-ONO <sub>3</sub> -1	4	0,006	2,41 (1)	0,005	2,39 (1)	0,003	2,39 (1)	0,003	2,40 (1)
Pu-ONO <sub>3</sub> -2	4	0,006	2,46 (1)	0,005	2,47 (1)	0,003	2,47 (1)	0,003	2,50 (1)
Pu-NNO <sub>3</sub>	4	0,004	2,95 (1)	0,004	2,93 (1)	0,003	2,92 (1)	0,003	2,93 (1)
Pu-C <sub>amide</sub>	2	0,009	3,35 (6)	0,008	3,38 (3)	0,013	3,17 (8)	0,007	3,19 (4)
Pu-O'NO <sub>3</sub>	4	0,006	4,12 (3)	0,005	4,11 (2)	0,003	4,11 (2)	0,003	4,12 (2)

Tableau 4 – Paramètres d'ajustement des spectres EXAFS pour les échantillons de Pu-dialkylamides

Les paramètres de l'ajustement (distances et facteurs de Debye-Waller) des systèmes {Pu-DBBA} solide et liquide sont similaires. Ce qui montre que la structure solide est conservée en solution pour ce dialkylamide. Dans le cas de DEHBA, l'ajustement par le même modèle donne encore une fois des paramètres très similaires, ce qui confirme la formation d'un complexe Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(DEHBA)<sub>2</sub> en phase organique lors de l'extraction. En ce qui concerne DEHiBA, le spectre EXAFS est bien ajusté avec ce même modèle. Toutefois, l'augmentation de la distance Pu-O<sub>amide</sub> associée à un DW anormalement grand pour ce chemin de diffusion (0,009 Å<sup>2</sup> contre 0,003/0,004 Å<sup>2</sup> pour les autres modèles) laisse penser que le modèle structural retenu pour l'ajustement n'est peut-être pas correct. Cette observation est cohérente avec les conclusions issues de l'étude thermodynamique (cf Paragraphe 4). À ces éléments, vient s'ajouter le fait que les spectres UV-visible enregistrés sur les phases DEHBA et DEHiBA analysées en EXAFS présentent les mêmes différences que celles observées par N. Condamines (Figure 17) suggérant une chimie de coordination différente autour du Plutonium.

### 5.1.2 Simulation des spectres EXAFS à partir de calculs DFT

Pour aller plus loin, nous avons couplé cette approche spectroscopique avec une étude par calculs DFT. Nous avons optimisé la géométrie de différents complexes modèles pour les systèmes {Pu-monoamides} par DFT (selon la méthode décrite au Paragraphe 3.1.1) et les facteurs de Debye-Waller ont été estimés à partir des fréquences de vibration calculées (selon la méthode présentée au Paragraphe 3.2.3). Pour chaque géométrie, le spectre EXAFS théorique est ensuite calculé et comparé aux spectres expérimentaux. Dans cette simulation le seul paramètre ajusté est l'énergie du niveau de Fermi ( $E_0$ ).

Les différents modèles considérés sont issus des propositions de complexes formés par les N,N-dialkylamides avec le Pu(IV) faites dans la littérature (cf Figures 15b, 15c et 18a). Le premier est le complexe Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> qui correspond à la structure DRX obtenue avec DBBA présentée ci-

3. European Synchrotron Radiation Facility

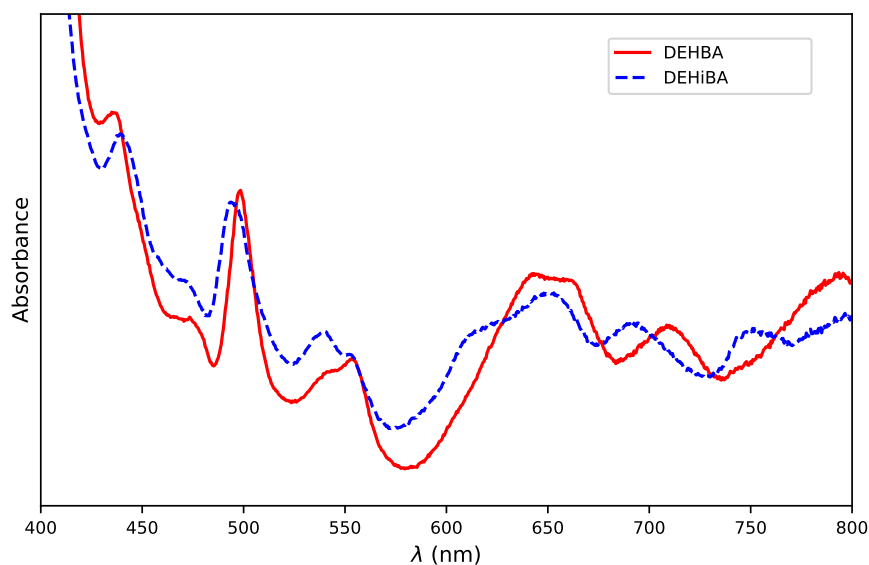


FIGURE 17 – Spectres UV-visible des phases organiques Pu-dialkylamide après extraction avec DEHBA et DEHiBA

dessus. Le second est le complexe  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_3$  notamment suggéré pour DEHiBA. Le troisième est un complexe  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6(\text{HL})_2$  qui correspond au complexe anionique Pu-hexanitrate - suggéré pour les fortes acidités - coordonné en sphère externe par deux amides protonées ( $\text{HL}^+$ ) liés par liaison hydrogène avec les nitrates (cf Figure 18a).

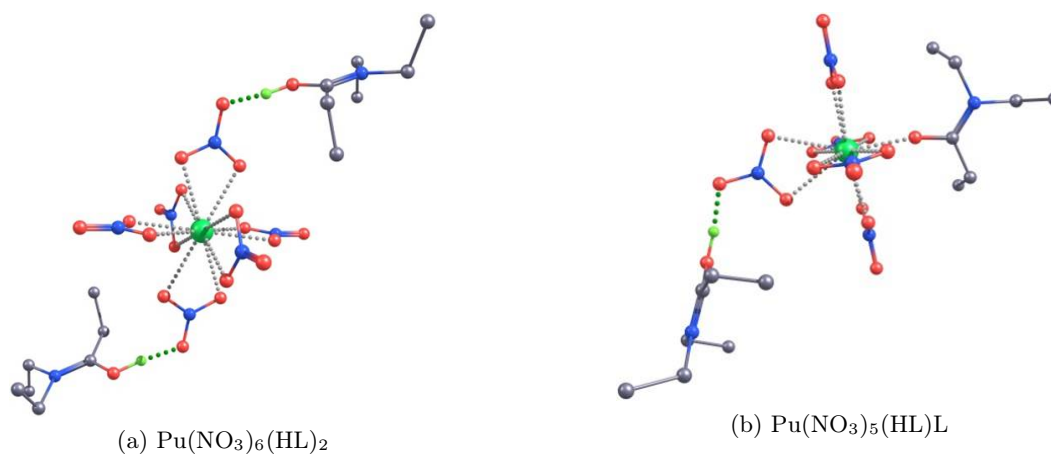


FIGURE 18 – Complexes modèles optimisés en DFT utilisés pour simuler les spectres EXAFS

Les spectres calculés pour DEPA avec ces différents modèles structuraux sont reportés en Figure 19, où ils sont comparés au spectre expérimental Pu-DEHBA. De manière générale, le spectre EXAFS est dominé par la contribution des oxygènes de première sphère de coordination qui apparaissent à  $R + \phi \simeq 2,0 \text{ \AA}$  sur la transformée de Fourier. Cette sphère est constituée des oxygènes des nitrates et des monoamides. Une seconde contribution majeure à  $R + \phi \simeq 3,6 \text{ \AA}$  correspond au signal des oxygènes non coordonnés des nitrates. Malgré la grande distance de cet

oxygène, ce signal présente une forte amplitude caractéristique des nitrates bidentes due aux effets de focalisation induits par l’alignement Pu-N-O. Les azotes des nitrates contribuent eux à l’épaulement présent aux grandes distances du premier pic.

Etant donné que ni les facteurs de Debye-Waller ni les distances interatomiques n’ont été ajustées, le spectre simulé pour le complexe  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_2$  présente un excellent accord qualitatif avec le spectre expérimental. En ce qui concerne la courbe  $k^3\chi(k)$ , les premières oscillations sont quasiment superposées et on note l’apparition d’un léger décalage après  $k = 7 \text{ \AA}^{-1}$ . Sur la transformée de Fourier, les deux pics principaux sont très bien reproduits (à l’exception du signal situé avant  $1,2 \text{ \AA}$  qui correspond à un artefact de soustraction du background). On notera tout de même, un petit désaccord entre signal théorique et expérimental dans la région  $2,6 \leq R+\phi \leq 3,2 \text{ \AA}$ . Cette erreur peut être due au carbone de la fonction amide dont le facteur de Debye-Waller est sous-estimé ( $\sigma^2 = 0,003 \text{ \AA}^2$ ) par le calcul quantique.

Dans le cas de l’espèce anionique  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6(\text{HL})_2$  (dite aussi de sphère externe d’après le mode de coordination supposé de l’extractant), les amplitudes des oscillations et du pic correspondant à la première sphère de coordination sur la transformée de Fourier sont plus grandes pour le spectre calculé que pour le spectre expérimental. Cet accord médiocre est lié à un nombre de coordination trop grand (12 oxygènes). Le signal EXAFS calculé pour  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_3$  est quant à lui en meilleur accord, mais présente un moins bon accord qualitatif que pour le complexe  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_2$ , avec des oscillations légèrement déphasées à  $k < 4 \text{ \AA}^{-1}$  ainsi qu’un rapport d’intensités 1<sup>ère</sup> / 2<sup>ème</sup> couche d’oxygènes moins bon sur la transformée de Fourier. Comme attendu, le spectre EXAFS théorique présentant le meilleur accord avec le spectre expérimental est celui obtenu pour le complexe  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_2$ , confirmant l’hypothèse de stœchiométrie faite jusque-là pour DEHBA.

Afin de comparer les paramètres structuraux (distances et facteurs de Debye-Waller) calculés pour cette stœchiométrie avec les résultats issus de l’ajustement du spectre EXAFS (reportés dans le Tableau 4), les paramètres calculés sont reportés dans le Tableau 5. Les distances de la référence solide  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DBBA})_2$  déterminées par DRX sont aussi reportées dans ce tableau.

	$\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DEPA})_2$		$\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DEiBA})_2$		$\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DBBA})_2$ - DRX
	distance (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	distance (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	distance (Å) [23]
Pu-O <sub>amide</sub>	2,30	0,003	2,33	0,003	2,26
Pu-O <sub>NO<sub>3</sub>-1</sub>	2,43	0,006	2,47	0,007	2,44
Pu-O <sub>NO<sub>3</sub>-2</sub>	2,46	0,007	2,51	0,008	2,46
Pu-N <sub>NO<sub>3</sub></sub>	2,89	0,003	2,94	0,004	2,89
Pu-C <sub>amide</sub>	3,45	0,003	3,60	0,003	3,47
Pu-O’ <sub>NO<sub>3</sub></sub>	4,08	0,004	4,16	0,004	4,07

Tableau 5 – Distances et facteurs de Debye-Waller ( $\sigma^2$ ) calculés à partir de résultats de DFT pour le complexe  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_2$  avec les ligands DEPA et DEiBA

Dans l’ensemble, les paramètres structuraux calculés pour  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DEPA})_2$  sont en très bon accord avec les résultats issus de l’ajustement du spectre EXAFS ainsi que ceux issu de la DRX. La distance Pu-O<sub>amide</sub> calculée ( $2,30 \text{ \AA}$ ) est légèrement plus longue que les distances DRX

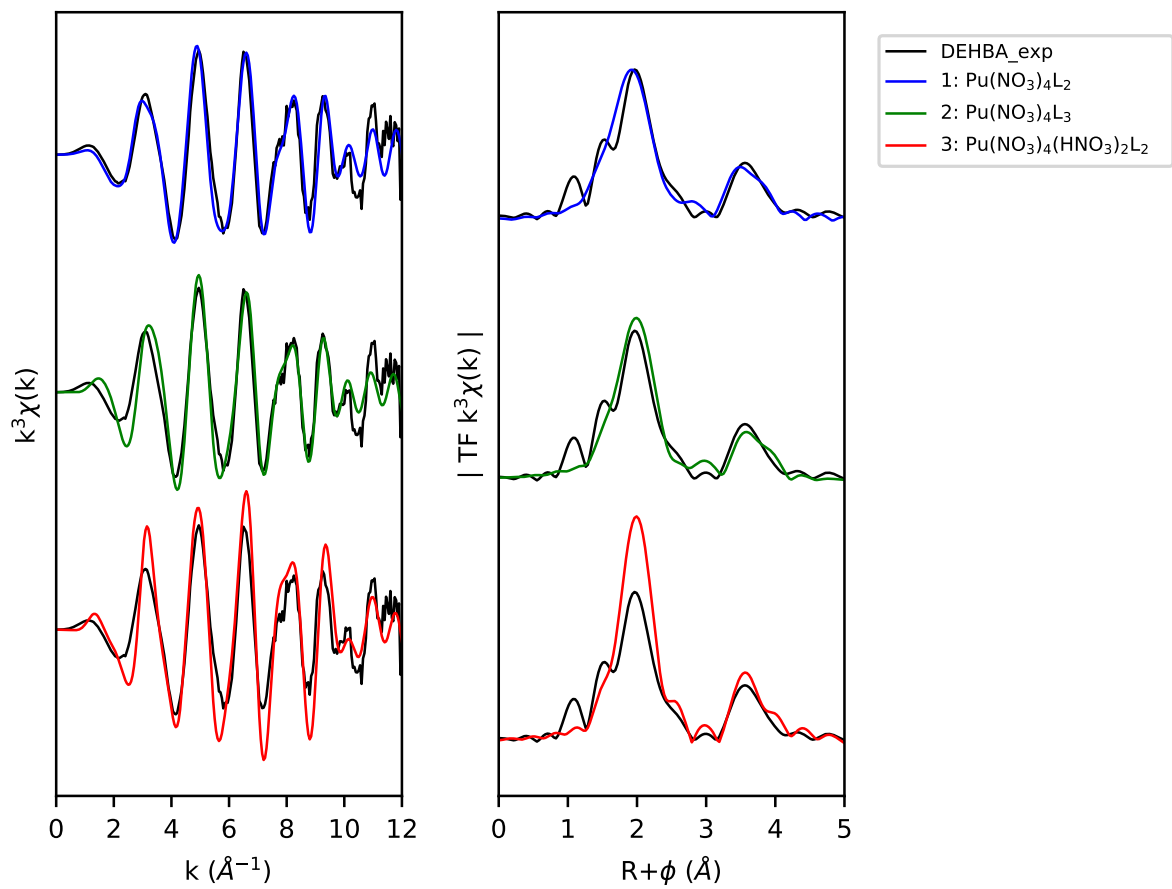


FIGURE 19 – Comparaison des spectres EXAFS simulés pour différentes structures au spectre expérimental Pu-DEHBA

(2,26 Å) ajustée (2,23 Å), mais les facteurs de Debye-Waller déterminés sont égaux (0,003 Å<sup>2</sup>). Les deux distances Pu-O<sub>NO<sub>3</sub></sub> calculées (2,43 et 2,46 Å) sont très proches des distances DRX (2,44 Å et 2,46 Å) et en bon accord avec les distances ajustées (2,39 et 2,47 Å). L'écart de facteurs de Debye-Waller observé (0,0065 Å<sup>2</sup> pour le calcul et 0,003 Å<sup>2</sup> pour l'ajustement) s'explique par la corrélation qui existe entre ce paramètre et l'éclatement des distances des deux couches de O<sub>NO<sub>3</sub></sub> considérées pour l'ajustement. Le facteur de Debye-Waller ajusté est probablement sous-estimé tandis que cet aspect est compensé par un éclatement artificiel des deux couches d'oxygènes. Enfin, la distance Pu-C<sub>amide</sub> calculée (3,45 Å) est en bon accord avec la distance DRX (3,47 Å) tandis que le facteur de Debye-Waller associé est largement sous-estimé : 0,003 Å<sup>2</sup> pour le calcul contre 0,013 Å<sup>2</sup> pour l'ajustement. Comme mentionné précédemment, cette différence est probablement un artefact de la méthode de calcul qui ne permet pas d'estimer correctement les facteurs de Debye-Waller dans ce cas (angle Pu-O-C très flexible).

La simulation de spectres EXAFS à partir de calcul de chimie théorique appliqué au système {Pu-DEHBA} nous a permis de dégager la stœchiométrie Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> et a montré la cohérence des données structurales calculées avec les conclusions de l'étude expérimentale présentée ci-dessus. Cette première application de la méthode nous conforte dans la pertinence de cette approche pour approfondir l'étude de spéciation sur DEHiBA, extractant pour lequel il reste une ambiguïté.

Nous appliquons donc la même méthodologie à DEHiBA. Les spectres simulés sont reportés en Figure 20. A la différence de DEHBA, le spectre calculé pour le complexe Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> ne reproduit pas le spectre expérimental : les oscillations manquent d'amplitude sur la courbe  $k^3\chi(k)$  et le pic de la première couche d'oxygènes de la transformée de Fourier n'est pas assez intense. Ce premier résultat est cohérent avec les anomalies observées lors de l'ajustement du spectre avec ce modèle (cf Paragraphe 5.1.1). Les paramètres structuraux obtenus par calcul DFT sont reportés dans le Tableau 5. A cause de l'encombrement stérique, les distances Pu-O<sub>amide</sub> et Pu-O<sub>NO<sub>3</sub></sub> sont allongées respectivement de 0,03 Å et 0,05 Å. Les spectres obtenus avec les structures Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>L<sub>3</sub> et Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(HL)<sub>2</sub> - aussi noté Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(HNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>L<sub>2</sub> ne produisent pas d'accord satisfaisant non plus.

Considérant qu'on est peut-être en présence d'un mélange de complexes, nous réalisons un ajustement du signal expérimental par combinaison linéaire des différents spectres calculés (combinaison linéaire sur les courbes  $k^3\chi(k)$  déterminées précédemment). Il ressort qu'un mélange dans des proportions équivalentes des complexes Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> et Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(HL)<sub>2</sub> permet de reproduire les données expérimentales (courbe violette de la Figure 20). L'accord obtenu est très bon : les oscillations de la courbe  $k^3\chi(k)$  ainsi que la courbe de la transformée de Fourier sont quasiment superposées. Afin d'approfondir l'hypothèse d'un mélange de modes de coordination, nous simulons le spectre EXAFS d'une espèce supplémentaire intermédiaire entre les deux complexes : le complexe Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(HL)L dont la structure optimisée est reportée en Figure 18b. Cette espèce comporte deux amides dont l'un est coordonné directement en sphère « interne » selon la même géométrie que le complexe Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> et le second en sphère externe de coordination selon le mode décrit pour le complexe Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(HL)<sub>2</sub>. Le spectre simulé est reporté en Figure 20. L'accord avec les données expérimentales est aussi bon que celui observé pour le

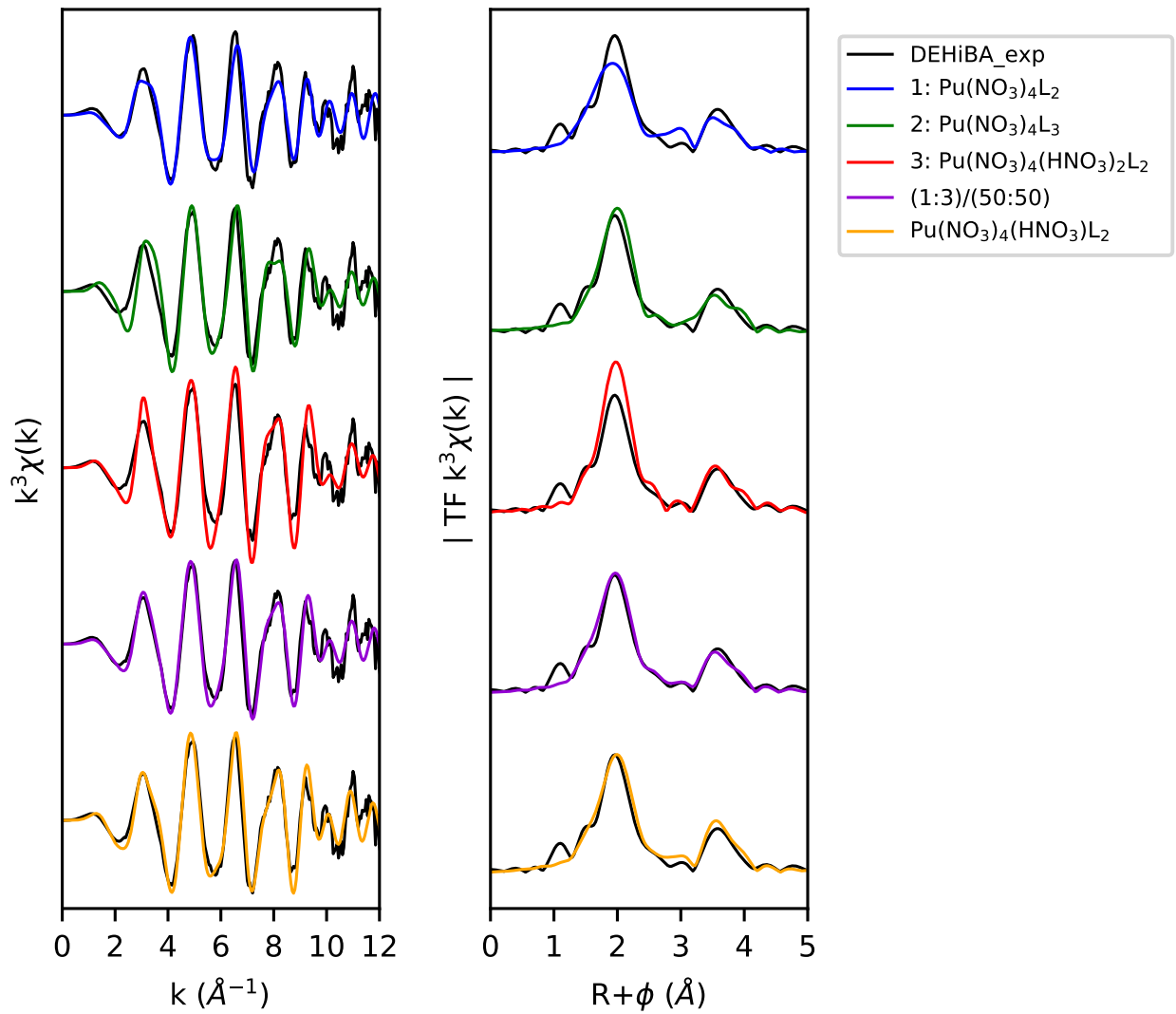


FIGURE 20 – Comparaison des spectres EXAFS simulés pour différentes structures au spectre expérimental Pu-DEHiBA

mélange de complexes. On en déduit que c'est bien le mélange de ces deux modes de coordination qui permet d'améliorer l'accord expérimental/simulé.

Les deux solutions (mélange et complexe  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_5(\text{HL})\text{L}$ ) produisant des résultats très similaires (solutions quasiment équivalentes du point de vue de l'EXAFS), il est impossible de conclure sur la spéciation précise avec cette méthode. Toutefois on pourra conclure que l'analyse des données EXAFS suggère un mélange des modes de coordination proposés - en sphère interne et en sphère externe - pour DEHiBA à cette acidité de  $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 3 \text{ mol.L}^{-1}$ . L'apparition de ce mode de coordination en sphère externe - à la différence de DEHBA - est cohérent avec l'augmentation de la gêne stérique mis en évidence sur DEHiBA dans le Paragraphe 4.1.

Remarque : les complexes qui présentent des ligands coordonnés en sphère externe sont écrits avec deux ligands. Toutefois, cette stœchiométrie n'est pas déterminée (l'EXAFS ne permettant pas d'acquérir d'information à une aussi grande distance du métal absorbé). Etant donné que dans ce cas, les ligands sont plus éloignés du métal, le rayon de l'espèce à solvater est plus grand. On s'attend donc à ce que des ligands supplémentaires interagissent avec l'espèce extraite. Cela serait cohérent avec les résultats de la méthode des pentes qui propose des stœchiométries  $M : L$  supérieures à  $1 : 2$  (en particulier dans le cas de DEHiBA). Toutefois comme aucune autre information à ce sujet n'a pu être acquise, tout nombre de coordination présenté serait spéculatif. C'est pourquoi, nous choisirons de conserver cette notation avec deux ligands - qui est la stœchiométrie minimale pour écrire l'extraction de l'espèce  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6(\text{HL})_2$  sous une forme neutre, tout en gardant à l'esprit que la stœchiométrie n'est pas définitive.

## 5.2 Dépendance de la spéciation aux conditions expérimentales

Comme présenté en Section 2, les conditions expérimentales ont une influence sur l'extraction du plutonium(IV). Dans cette section, nous nous intéresserons donc à l'influence de diverses conditions expérimentales sur la spéciation du Pu(IV) en phase organique. Les expériences d'UV-visible présentées dans cette partie ont été réalisées par C. Tamain et le spectre EXAFS a été enregistré par T. Dumas.

### 5.2.1 Influence de la concentration en acide nitrique dans la phase aqueuse

L'observation de la complexation de motifs  $\text{L-HNO}_3$  avec DEHiBA suggère que la spéciation du plutonium en phase organique présente une évolution en fonction de l'acidité de la phase aqueuse. En effet, lorsque la concentration en acide nitrique augmente dans la phase aqueuse, la quantité d'acide extrait en phase organique augmente aussi (cf Figure 3) et les équilibres doivent se déplacer. Afin d'étudier cet aspect, nous avons analysé par spectroscopie UV-visible les phases organiques après extraction de plutonium(IV) dans une phase organique DEHBA [88] ou DEHiBA à partir d'une phase aqueuse à acidité variable. Les résultats pour le système {Pu-DEHBA} sont reportés en Figure 21.

Afin d'éviter la formation d'une troisième phase au cours de l'extraction, les concentrations en extractant dans la phase organique ont été adaptées et ne sont pas constantes au cours de toutes les manipulations.



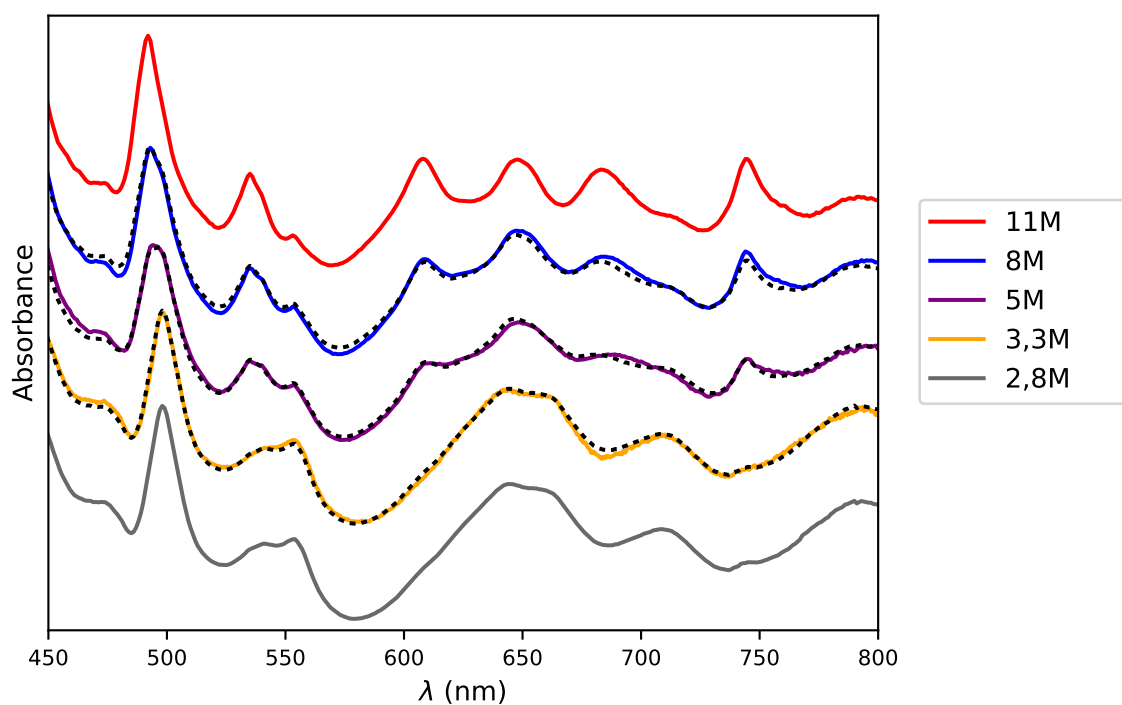


FIGURE 21 – Spectres UV-visible d’une phase organique {Pu-DEHBA} après extraction pour différentes concentrations  $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = \{2,8; 3,3; 5; 8; 11\} \text{ mol.L}^{-1}$ . Les concentrations en extractant utilisées sont respectivement  $[\text{L}]_{\text{org}} = \{1; 1,2; \text{pur}; \text{pur}; \text{pur}\} \text{ mol.L}^{-1}$ . Les courbes en pointillés sont les ajustements des spectres réalisés par combinaison linéaire des spectres extrêmes obtenus à  $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 2,8$  et  $11 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le spectre visible de l'échantillon à  $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 2,8 \text{ mol.L}^{-1}$  est identique à celui à  $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 3,3 \text{ mol.L}^{-1}$  ; ils correspondent, d'après l'étude EXAFS présentée précédemment à l'espèce  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DEHBA})_2$ . Le signal est marqué par un pic majeur à  $\lambda = 498 \text{ nm}$ , suivi d'un petit massif à trois pics situés à 535, 540 et 554 nm, d'une bande large constituée d'un pic à 645 nm présentant un fort épaulement vers 660 nm, suivie enfin d'un petit pic large à 709 nm. Lorsque l'acidité augmente, le signal est modifié et présente finalement pour l'échantillon à  $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 11 \text{ mol.L}^{-1}$  un décalage du pic principal vers les plus petites longueurs d'onde à  $\lambda = 492 \text{ nm}$ , une inversion des intensités relatives des pics à 535, 540 et 554 nm ainsi qu'une forte modification des bandes à 645 nm et 709 nm qui se présentent pour cet échantillon sous la forme de trois pics distincts de même intensité à 608, 648, et 683 nm. On note aussi l'apparition d'un pic relativement fin à 744 nm.

Il apparait que lorsque l'acidité en phase aqueuse augmente, la spéciation en phase organique est modifiée. La possibilité de reproduire l'ensemble des spectres intermédiaires par combinaison linéaire (représentées en pointillés sur la Figure 21) des spectres extrêmes ( $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 2,8$  et  $11 \text{ mol.L}^{-1}$ ) suggère la présence de deux espèces en équilibre.

Suivant les suggestions de la littérature ainsi que les résultats de l'analyse EXAFS pour DEHiBA, nous supposons que l'espèce apparaissant lors de l'augmentation de la concentration en acide nitrique en phase aqueuse est  $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ . Cette hypothèse est confirmée par deux observations.

La première est la similarité des spectres UV-visible enregistrés pour la phase aqueuse de Pu(IV) à  $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 11 \text{ mol.L}^{-1}$  - connue pour présenter l'espèce hexanitrate [55, 89] - et pour la phase organique de DEHBA après extraction à partir de cette même phase aqueuse. Les spectres sont reportés en Figure 22.

La seconde est l'analyse d'un spectre EXAFS enregistré sur la phase organique {Pu-DEHBA} après extraction à partir d'une phase aqueuse d'acidité  $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 11 \text{ mol.L}^{-1}$  (sur la ligne Mars du synchrotron Soleil). Le spectre calculé pour l'espèce  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6(\text{HL})_2$  (cf Figure 18a) reproduit de façon satisfaisante le spectre expérimental. La comparaison est reportée en Figure 23. On note une amplitude des oscillations et une intensité du premier pic de la transformée de Fourier légèrement trop grande sur le spectre simulé. Ceci est notamment imputable au fait que le facteur de réduction d'amplitude ( $S_0^2$ ) est fixé à sa valeur maximale de 1. D'autre part, la reproduction imparfaite de la forme du signal de la deuxième couche d'oxygènes (O non coordonnés des nitrates) sur la transformée de Fourier est sans doute due à l'orientation légèrement « tournée » (ou asymétrique) des nitrates qui doit être variable en solution.

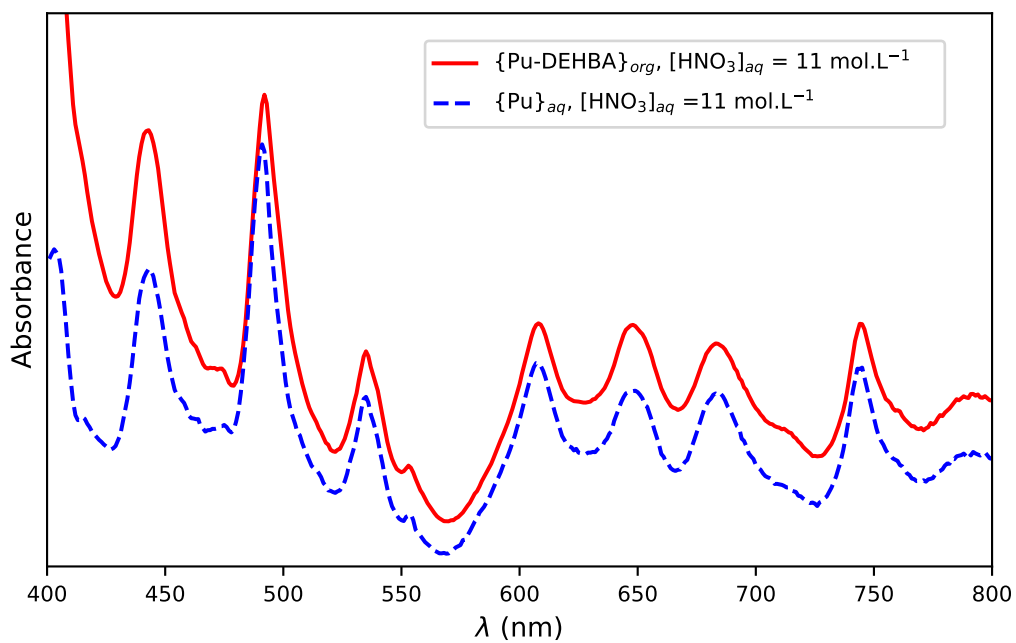


FIGURE 22 – Spectres UV-visible de la phase aqueuse de Pu(IV) à  $[\text{HNO}_3]_{aq} = 11 \text{ mol.L}^{-1}$  et de la phase organique après extraction de Pu(IV) par DEHBA à partir de cette même phase aqueuse.

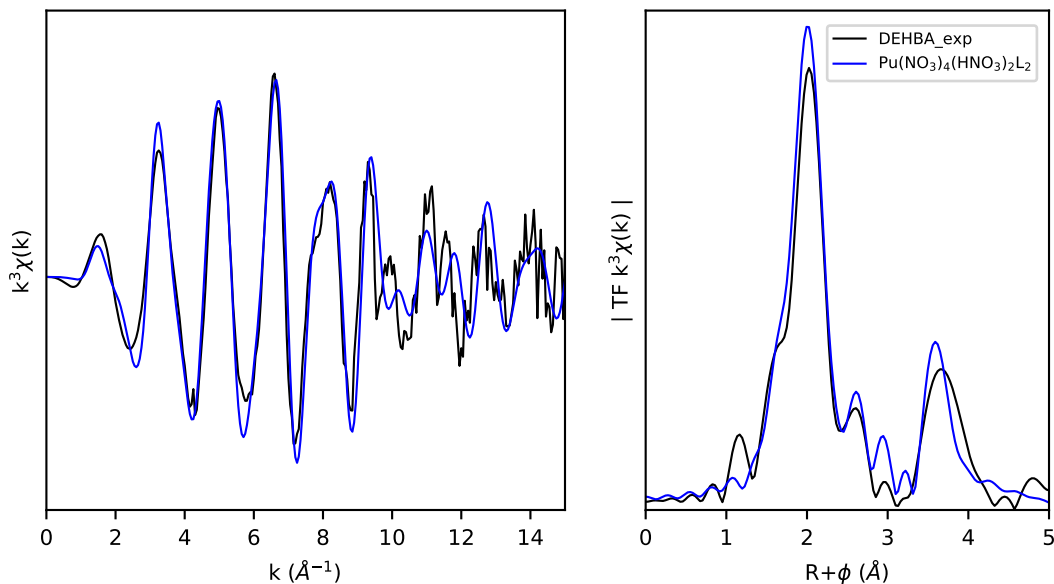


FIGURE 23 – Comparaison du spectre EXAFS simulé pour la structure  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6(\text{HL})_2$  au spectre expérimental du système {Pu-DEHBA} après extraction d’une phase aqueuse  $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 11 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le suivi UV-visible de l’extraction de Pu(IV) par DEHiBA à partir d’une phase aqueuse à acidité variable est reporté en Figure 24. A l’instar de DEHBA, une évolution des spectres et donc de la spéciation est constatée lorsque l’acidité de la phase aqueuse varie. La similarité des spectres enregistrés pour les acidités extrêmes pour DEHBA et DEHiBA nous laisse penser que, pour cet amide, le même équilibre entre les complexes  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_2$  et  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6(\text{HL})_2$  est observé : le premier étant majoritaire pour les faibles acidités, le second pour les plus fortes acidités. Comme pour DEHBA, les spectres d’acidité intermédiaire sont ajustés en tant que combinaison linéaire des deux extrêmes. L’accord noté entre les ajustements et les spectres expérimentaux est satisfaisant mais imparfait. Les petites différences observées peuvent être dues à des incertitudes expérimentales (ligne de base ...) mais soulèvent la question de la formation d’une troisième espèce intermédiaire qui pourrait éventuellement correspondre à un complexe de type  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_5(\text{HL})\text{L}$ .

Par comparaison avec DEHBA, on remarque que l’espèce  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_2$  disparaît dès les faibles acidités (autour de  $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 3 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Le spectre enregistré à  $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 3,3 \text{ mol.L}^{-1}$  présente déjà une forte composante d’espèce Pu-hexanitrate, ce qui est cohérent avec la spéciation déterminée par analyse des spectres EXAFS à l’aide des calculs de chimie quantique. Pour l’échantillon issu de l’extraction à  $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 8 \text{ mol.L}^{-1}$ , le moindre déplacement de l’équilibre vers la formation de l’espèce hexanitrate observé pour DEHiBA par rapport à DEHBA est dû à la plus faible concentration en extractant (cf Paragraphe suivant).

Remarque : pour différentes acidités en phase aqueuse, les concentrations de Pu(IV) extrait

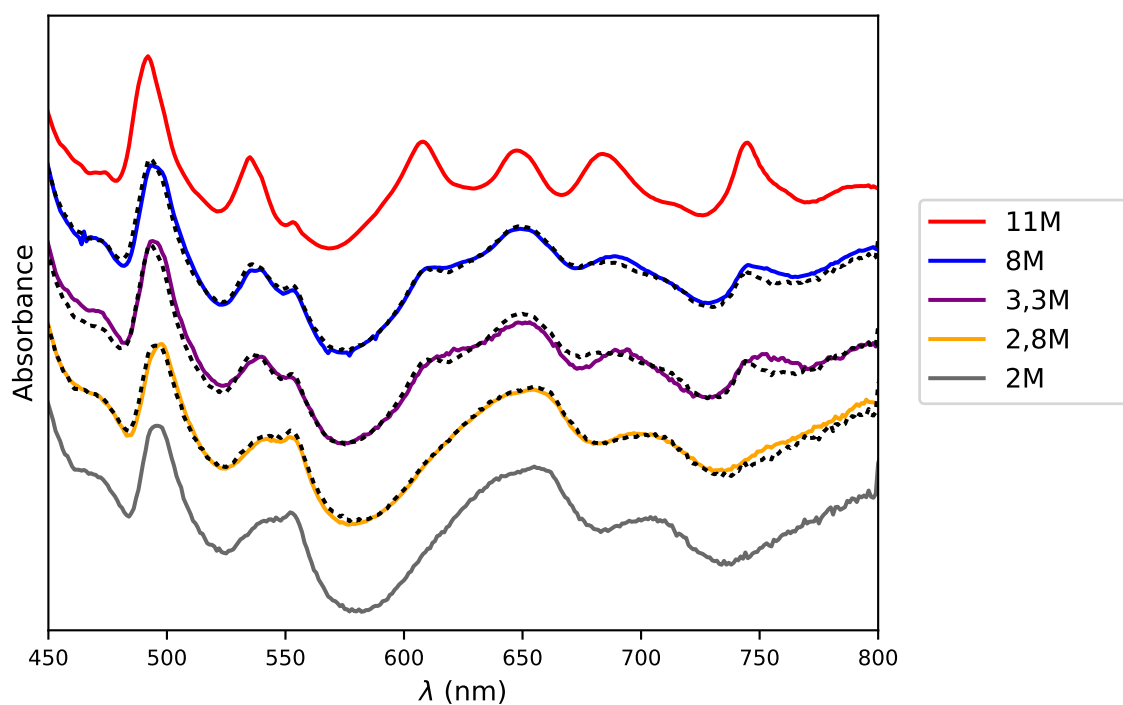


FIGURE 24 – Spectres UV-visible d’une phase oragnique {Pu-DEHiBA} après extraction pour différentes concentrations  $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = \{2; 2,8; 3,3; 8; 11\} \text{ mol.L}^{-1}$ . Les concentrations en extractant utilisées sont respectivement  $[\text{L}]_{\text{org}} = \{1; 1,6; 1; 1; \text{pur}\} \text{ mol.L}^{-1}$ . Les courbes en pointillés sont les ajustements des spectres réalisés par combinaison linéaire des spectres extrêmes obtenus à  $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 2$  et  $11 \text{ mol.L}^{-1}$ .

varient. Comme ces concentrations n'ont pas été déterminées avec précision, les spectres ne sont pas normalisés rigoureusement et une analyse quantitative serait donc inappropriée. C'est pourquoi, pour les spectres qui ont été ajustés par combinaison linéaire, les coefficients obtenus pour chaque contribution ne correspondent pas aux proportions des complexes en solution et ne sont par conséquent pas reportés.

### 5.2.2 Influence de la concentration en extractant

Afin d'évaluer l'influence de la concentration en extractant sur la spéciation, les spectres UV-visible des phases organiques obtenues par extraction du Pu(IV) par DEHiBA à partir d'une phase aqueuse à  $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 3,4 \text{ mol.L}^{-1}$  pour deux concentrations en ligand différentes ( $[\text{L}]_{\text{org}} = 1,4 \text{ mol.L}^{-1}$  et phase organique constituée de ligand pur) sont enregistrés et reportés en Figure 25. Il apparaît nettement que la concentration en extractant est un paramètre déterminant de la spéciation du plutonium(IV) dans la phase organique ; l'augmentation de cette dernière déplaçant significativement l'équilibre  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_2 \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{NO}_3)_6(\text{HL})_2$  vers la formation de l'espèce Pu-hexanitrate.

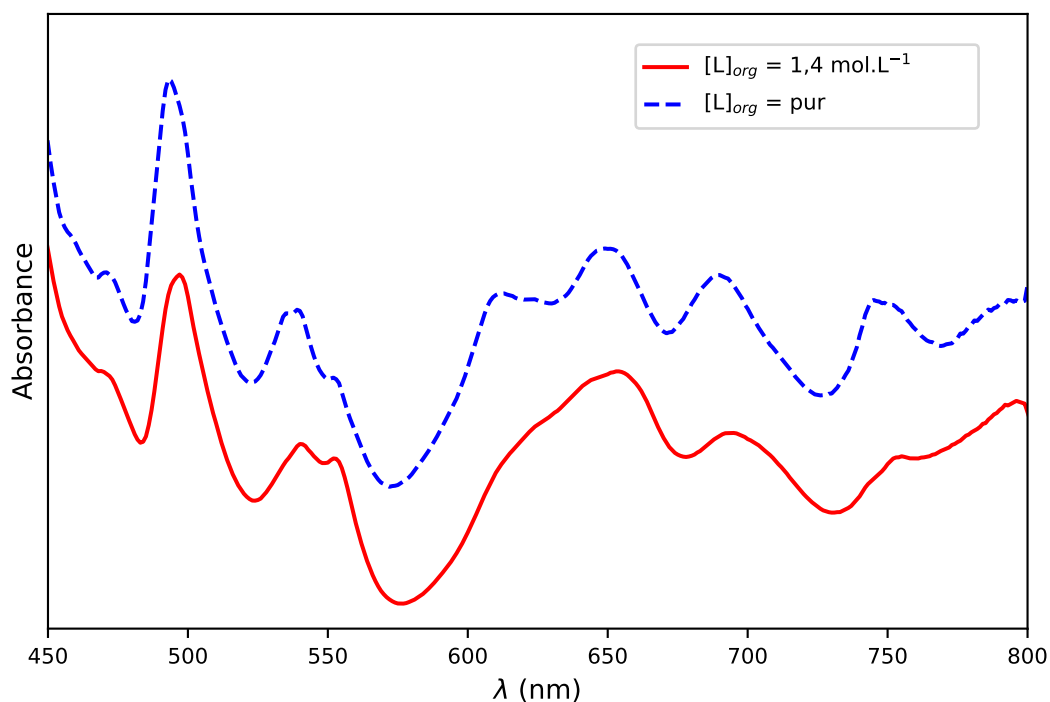


FIGURE 25 – Spectres UV-visible de phases organiques {Pu-DEHiBA} après extraction à partir d'une solution aqueuse  $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 3,3 \text{ mol.L}^{-1}$  pour deux concentrations d'extractant :  $[\text{L}]_{\text{org}} = 1,4 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{L}]_{\text{org}} = \text{pur}$ .

### 5.2.3 Influence de l'eau

D'après la stoechiométrie des complexes extraits et les études en UV-visible, il apparaît évident que la concentration d'acide nitrique extrait joue un rôle central dans le déplacement des équilibres de spéciation du plutonium en phase organique. Toutefois, lorsque l'acidité de la phase aqueuse varie, la quantité d'eau extraite en phase organique est modifiée et il n'est pas exclu que l'eau participe à la solvatation des complexes extraits - notamment des formes anioniques qui offrent *a priori* un rayon suffisant pour lier des molécules d'eau par liaison hydrogène sur les nitrates coordonnés au plutonium. Afin d'éprouver cette hypothèse et d'évaluer l'influence de la concentration d'eau en phase organique sur la spéciation, nous avons réalisé l'expérience suivante.

- À partir d'une phase aqueuse de Pu(IV) de concentration  $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 8 \text{ mol.L}^{-1}$ , le plutonium est extrait par une phase organique de DEHBA pur pré-équilibrée (à une phase eau-acide nitrique,  $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 8 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

- Les phases sont séparées, un premier spectre UV-visible est enregistré sur la phase organique et la quantité d'eau extraite en phase organique est dosée.

- Ensuite la phase organique est déshydratée par ajout de  $\text{MgSO}_4$  solide. L'eau est à nouveau dosée.

- Un second spectre UV-visible est alors enregistré sur la phase organique partiellement déshydratée.

La même expérience est réalisée à partir d'une phase {Pu-DEHiBA} obtenue par extraction à partir d'une phase aqueuse de concentration  $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 3,4 \text{ mol.L}^{-1}$  par une phase DEHiBA de concentration  $[\text{DEHiBA}]_{\text{org}} = 1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Enfin, la manipulation de séchage est réalisée sur un échantillon témoin : une phase de DEHiBA à  $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$  pré-équilibrée à une phase aqueuse acide  $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 3 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Phase organique	Témoin - DEHiBA	{Pu-DEHiBA}	{Pu-DEHBA}
$[L]_{\text{org}}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	1,4	1,4	pur
%masse <sub>H<sub>2</sub>O</sub> avant séchage	0,41	0,53	1,23
%masse <sub>H<sub>2</sub>O</sub> après séchage	0,13	0,30	0,62

Tableau 6 – Pourcentages massiques d'eau déterminés dans les phases organiques avant et après séchage sur  $\text{MgSO}_4$ .

Les pourcentages massiques d'eau déterminés pour chaque échantillon avant et après séchage sur  $\text{MgSO}_4$  sont reportés dans le Tableau 6. On remarque que les phases organiques contenant du plutonium ne sont que partiellement déshydratées et que les phases « séchées » contiennent encore beaucoup d'eau relativement aux quantités déterminées dans le cas du témoin (extraction d'eau et séchage sans plutonium). Cette première observation met en évidence une moins bonne déshydratation lorsqu'on est en présence de plutonium et suggère la présence d'eau plus fortement liée en phase organique dans ce cas.

Toutefois, les spectres UV-visible enregistrés sur les phases {Pu-DEHBA} et {Pu-DEHiBA} (reportés en Figure 26), ne mettent en évidence qu'une évolution mineure de la spéciation lors du séchage - correspondant à un très léger déplacement de l'équilibre vers le complexe de sphère in-

terne  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_2$ . En effet, pour le système  $\{\text{Pu-DEHBA}\}$ , on remarque l'apparition d'un épaulement de la bande située à 493 nm vers les plus hautes longueurs d'onde (le pic de  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_2$  est situé à 498 nm), une diminution de l'intensité et de la finesse du pic à 744 nm, une petite augmentation de l'intensité du signal à 554 nm, l'élargissement de l'épaulement vers 709 nm (pic présent dans le signal du complexe  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_2$ ) ainsi qu'une augmentation de la différence d'intensités des pics à 608 et 648 caractéristique de l'atténuation du signal du Pu-hexanitrate. Pour le système  $\{\text{Pu-DEHiBA}\}$ , la tendance observée est identique au fait près que l'équilibre initial (avant deshydratation) est déjà assez déplacé en faveur du complexe de sphère interne. Les tendances spectrales sont donc relativement similaires : les bandes situées vers 495 nm et 693 nm sont légèrement décalées vers les plus grandes longueurs d'onde et l'épaulement situé à 608 nm ainsi que le pic situé vers 750 nm se trouvent atténués.

Il semble donc que l'eau n'influence pas significativement la spéciation du plutonium(IV) en phase organique mais son rôle dans la stabilisation des complexes extraits ne peut être écarté.

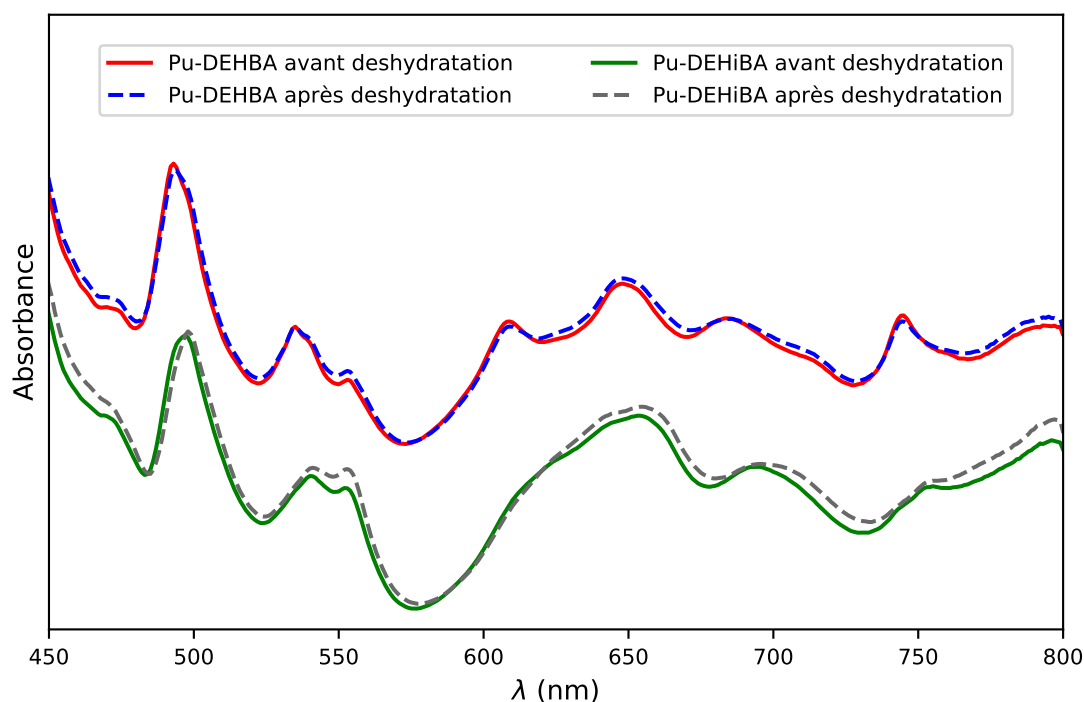


FIGURE 26 – Spectres UV-visible d'une même phase organique  $\{\text{Pu-DEHBA}\}$  et  $\{\text{Pu-DEHiBA}\}$  avant et après deshydratation partielle de la phase par  $\text{MgSO}_4$ . DEHBA : extraction de  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  à partir d'une solution aqueuse  $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 8 \text{ mol.L}^{-1}$ . DEHiBA : extraction de  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  à partir d'une solution aqueuse  $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 3,4 \text{ mol.L}^{-1}$ .

#### 5.2.4 Modification de l'équilibre des espèces en phase organique

Afin d'apprécier l'évolution de la spéciation en phase organique lorsque celle-ci n'est pas en contact avec le phase aqueuse, nous avons modifié par dilution la phase organique après extraction. Cette manipulation a été réalisée sur une phase organique de  $\{\text{Pu-DEHBA}\}$  obtenue



par extraction de Pu(IV) d'une phase aqueuse de concentration en acide nitrique  $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 8 \text{ mol.L}^{-1}$  dans une phase organique constituée de DEHBA pur pré-équilibrée. La phase organique est ensuite diluée successivement par ajout de DEHBA pur (non pré-équilibré à la phase aqueuse). On fait ainsi chuter la concentration d'acide nitrique et d'eau. Les spectres UV-visible avant dilution et après dilution d'un facteur 3 et 19 sont reportés en Figure 27. La phase initiale présente un équilibre déplacé vers l'espèce Pu-hexanitrate. Lorsqu'on dilue cette phase, l'équilibre est déplacé vers la formation du complexe de sphère interne  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_2$ .

Cette expérience permet de confirmer que l'équilibre de spéciation est sensible aux variations de concentration en phase organique lorsque cette dernière n'est plus en équilibre avec la phase aqueuse. On retiendra surtout que cette méthode peut être un moyen simple de réaliser une étude de spéciation en phase organique (*i.e.* sans devoir réaliser une extraction pour chaque point). En effet, elle permet d'atteindre la formation du complexe  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_2$  en de nombreuses étapes de dilution et ouvre ainsi la voie à une analyse des spectres intermédiaires en composantes principales à coût réduit. La réalisation de cette expérience permettrait notamment d'identifier une éventuelle troisième espèce que l'étude spectroscopique sur DEHiBA laisse supposer.

Il convient de noter que la spéciation obtenue par cette approche n'est pas rigoureusement identique à un suivi de spéciation par extraction (car la phase organique étudiée n'est pas en équilibre avec une phase aqueuse). Toutefois, les signatures spectrales des composés purs identifiées peuvent être utilisées pour l'étude ultérieure d'un équilibre d'extraction.

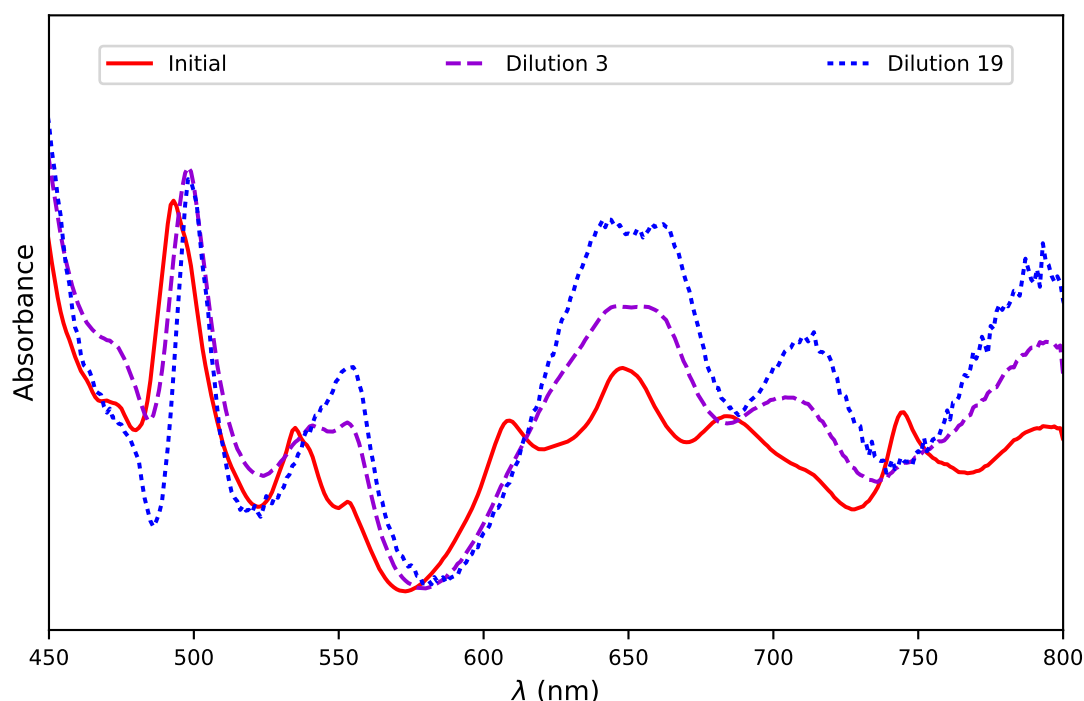


FIGURE 27 – Spectres UV-visible d'une phase organique  $\{\text{Pu-DEHBA}\}$  (extraction de  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  par une phase DEHBA pure à partir d'une solution aqueuse  $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 8 \text{ mol.L}^{-1}$ ) au cours de sa dilution par du DEHBA. Les facteurs de dilution appliqués sont 3 et 19.

## 6 Conclusion et perspectives

Dans cette partie, l'étude de la spéciation du plutonium en phase organique après extraction par deux extractants N,N-dialkylamides (DEHBA et DEHiBA) a été présentée. La combinaison d'une approche thermodynamique par calculs de chimie quantique et d'une approche spectroscopique couplant EXAFS et calculs QM nous a permis d'identifier la sphère de coordination du plutonium et de mettre en évidence la formation de plusieurs espèces en phase organique. L'étude de spéciation a ensuite été complétée par spectroscopie UV-visible. Ces études ont révélé une forte dépendance de la spéciation du plutonium à la structure du dialkylamide extractant, à la concentration de ce dernier ainsi qu'à l'acidité de la phase aqueuse. Le rôle de l'eau extraite a aussi été étudié.

Nous avons ainsi proposé un équilibre entre deux modes de coordination où le dialkylamide est soit lié en sphère interne de coordination (*i.e.* directement lié au plutonium) soit lié en sphère externe de coordination par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène.

Comme décrit dans la littérature, une espèce de formule  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_2$  (où L représente l'extractant) a été identifiée pour les faibles acidités. Lorsque l'acidité de la phase aqueuse augmente, le ligand quitte la sphère interne de coordination pour aboutir à une espèce dite anionique ou de sphère externe (selon le mode de coordination du ligand) où un motif  $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  est coordonné par des extractants. On attend au minimum deux extractants protonés liés par liaison hydrogène aux nitrates (conduisant à une formule du type  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6(\text{HL})_2$ ) mais la sphère de coordination externe (au delà des nitrates) reste à caractériser. Il a été observé que l'augmentation de la concentration en extractant déplace l'équilibre du mode de coordination interne vers le mode de coordination en sphère externe.

L'étude thermodynamique par chimie quantique a permis de mettre en évidence que la gêne stérique induite par la ramification de la chaîne alkyle sur DEHiBA défavorise la formation du complexe de sphère interne et contribue ainsi à la moins bonne extraction du plutonium(IV) à faible acidité par cet amide relativement à DEHBA. En revanche, pour les fortes concentrations en acide nitrique, la même espèce anionique ayant été observée, la différence de comportement reste à élucider. Comme le même mode de coordination est observé au niveau du plutonium (six nitrates bidentés), les différences de comportement sont nécessairement liées aux propriétés de solvation des phases monoamides et au mode de coordination de l'espèce  $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ .

Les techniques employées dans cette étude (calculs QM statiques, EXAFS, spectroscopie UV-visible), ont permis de caractériser la première sphère de coordination du plutonium, mais ne permettent pas directement d'étudier la structuration à plus grande distance du métal et donc d'approfondir cet aspect du problème. Il apparait alors souhaitable de se tourner vers des techniques de diffusion aux petits angles de type SAXS/SANS pour étudier les objets formés à une échelle plus large ainsi que vers la dynamique moléculaire classique qui permet de simuler de façon dynamique un système incluant la phase solvant sur des temps relativement longs. Les développements nécessaires à la réalisation de ce type de dynamique moléculaire constitueront le cœur du travail présenté dans la seconde partie.

Par ailleurs, tirant parti de la possibilité d'identifier la signature visible des différents com-

plexes formés au cours de l'extraction, une autre approche que nous avons initiée consiste à réaliser une spéciation quantitative du plutonium dans différentes conditions expérimentales afin d'alimenter l'interprétation des études thermodynamiques (thermodynamique d'extraction, méthode des pentes...) et ainsi accéder à des données spécifiques des différents complexes formés.

On pourra aussi retenir qu'au cours de cette étude, nous avons mis en place une méthodologie d'étude de la spéciation qui couple expériences d'EXAFS et calcul de spectres EXAFS théoriques à partir de calculs de chimie quantique. Cette approche, qui nous a notamment permis d'identifier la présence de l'espèce Pu-hexanitrate lors de l'extraction avec DEHiBA, s'est avérée efficace pour étudier la spéciation d'un métal en solution. Cette démarche a été appliquée à d'autres systèmes que les N,N-dialkylamides et peut être envisagée pour l'étude ultérieure de systèmes mal connus.

## Deuxième partie

# Champs de force pour les $An^{IV}$

## 1 Introduction

Dans la première partie, nous avons utilisé des méthodes de chimie quantique « statiques ». Cette approche, qui permet d'accéder à des données thermodynamiques et structurales importantes, souffre de limites.

- Ces méthodes sont basées sur la formulation d'une ou plusieurs hypothèses de structures pertinentes *a priori* inconnues.

- Pour une stoechiométrie donnée, la réalisation d'un bon échantillonnage des différentes géométries pertinentes sur une surface d'énergie potentielle qui présente de nombreux minima est difficile (cas d'un métal avec une coordination aussi élevée qui coordonne de multiples petites molécules). En outre, la prise en compte d'un éventuel mélange de structures proches ou éloignées ne sera pas aisé (identification des différentes géométries, évaluation de leur importance) et conduit à une multiplication des calculs.

- Enfin, la taille des systèmes que l'on peut traiter reste limitée (un complexe) et rend impossible une étude approfondie de l'influence de la physico-chimie de la phase considérée. Il sera par exemple impossible d'étudier par chimie quantique l'influence de la longueur des chaînes alkyles portées par les monoamides, bien qu'il soit connu que ce paramètre influence leur capacité à solvater le plutonium en phase organique.

Pour toutes ces raisons, il est souhaitable de pouvoir mener des études par dynamique moléculaire classique complémentaires de ces études par chimie quantique. En effet, la dynamique moléculaire classique offre la possibilité de traiter des phases liquides « complètes » sur des temps de simulation relativement longs, permettant une étude thermostatique à une température donnée. Cette méthode ne requiert pas d'hypothèses de structures *a priori* et donne des informations essentielles sur une éventuelle organisation supramoléculaire en solution. La physico-chimie des phases simulées (et son influence sur les complexes formés) peut être étudiée. Ce genre de simulations est en outre la première étape vers une modélisation multi-échelles des systèmes étudiés.

Toutefois, il n'existe pas de champ de force pour le plutonium(IV). L'objectif de ce travail sera donc de proposer un champ de force et une méthode de paramétrage robuste pour le Pu(IV).

Afin de garantir au mieux la robustesse de l'approche de paramétrage qui sera dégagée, il est essentiel de vérifier sa pertinence pour d'autres cations similaires. On s'intéressera donc à l'ensemble de la série des actinides(IV) du thorium au berkelium : ( $Th^{IV}$ ,  $Pa^{IV}$ ,  $U^{IV}$ ,  $Np^{IV}$ ,  $Pu^{IV}$ ,  $Am^{IV}$ ,  $Cm^{IV}$  et  $Bk^{IV}$ ). L'étude de la série, permettra de vérifier que l'approche de paramétrage du champ de force retenue est suffisamment robuste pour décrire l'ensemble de cette série et on bénéficiera des tendances connues (connaissances expérimentales) associées à cette série d'actinides pour évaluer la qualité des champs de force obtenus. On notera dans la liste la présence de  $Am^{IV}$  et  $Cm^{IV}$  qui ne sont pas des éléments stables en solution. Nous avons choisi de les inclure

afin d'étudier de façon théorique la continuité des propriétés de ces deux actinides(IV) au sein de la série.

La proposition d'un champ de force complet permettant de réaliser des études sur des phases complexes requiert que toutes les interactions de paire entre constituants ainsi que les éventuelles interactions à N-corps soient déterminées pour l'ensemble des constituants. La réalisation d'un tel champ de force représente un travail de développement long et nous avons choisi de nous intéresser, pour commencer, au paramétrage des interactions du système  $\{\text{An}^{\text{IV}}\text{-H}_2\text{O}\}$ . Ce système a été retenu car sa description est essentielle non seulement à l'étude des phases aqueuses mais aussi des phases organiques qui contiennent de l'eau (ce qui est souvent le cas pour des phases organiques d'extractants). En outre, on pourra bénéficier de données expérimentales auxquelles confronter les résultats issus des simulations réalisées.

Finalement, l'enjeu du travail présenté dans cette partie sera non seulement de proposer un champ de force de qualité pour les actinides(IV) dans l'eau mais aussi de proposer une méthode de paramétrage robuste dont la pertinence sera éprouvée. Ce dernier aspect est essentiel, étant donné que le peu de données expérimentales (qui offrent une possibilité de comparaison aux simulations de dynamiques moléculaires) disponibles sur les actinides(IV) sont principalement issues d'études en phase aqueuse. Le développement d'une méthode de paramétrage et d'un modèle robustes sur ce système  $\{\text{An}^{\text{IV}}\text{-H}_2\text{O}\}$  conditionne ainsi la qualité des modèles qui seront développés ultérieurement (selon une approche similaire) sur des systèmes pour lesquels les données expérimentales sont rares.

Dans un premier temps, les modèles de champs de force (formes analytiques des potentiels) ainsi que les approches de paramétrage seront présentés et suivis d'un état de l'art sur les champs de force pour les actinides. Puis l'approche de paramétrage retenue et les champs de force  $\{\text{An}^{\text{IV}}\text{-H}_2\text{O}\}$  obtenus seront développés dans une seconde section. Dans un troisième temps, les résultats des simulations de dynamique moléculaire sur les actinides(IV) dans l'eau réalisées avec les champs de force  $\text{An}^{\text{IV}}\text{-H}_2\text{O}$  paramétrés seront présentés et confrontés aux données expérimentales de la littérature. Enfin, dans une dernière section, nous reviendrons sur le potentiel et l'approche de paramétrage utilisés. Cette section sera l'occasion de justifier l'approche retenue, d'en identifier les limites et de proposer des améliorations possibles tant sur le paramétrage que sur la forme du potentiel.

## 2 Champs de force : présentation

### 2.1 Description des potentiels analytiques pour la dynamique moléculaire classique

Pour réaliser une dynamique moléculaire classique, il est nécessaire d'avoir un champ de force, c'est-à-dire un ensemble de fonctions analytiques décrivant les interactions liées et non liées entre les noyaux. Généralement, le potentiel d'interaction peut être découpé selon :

$$U_{tot} = U_{liaison} + U_{angle} + U_{torsion} + U_{qq'} + U_{répulsion} (+U_{dispersion}) (+U_{pol}) (+U_{spécifique}) \quad (20)$$

Les trois premiers termes correspondent à des potentiels liés ou intramoléculaires, tandis que les autres décrivent les interactions dites non-liées ou intermoléculaires.  $U_{répulsion}$  tient compte de la répulsion à courte portée entre nuages électroniques de deux entités.  $U_{dispersion}$  est le potentiel modélisant les interactions attractives de dispersion à courte portée,  $U_{qq'}$  le potentiel de Coulomb,  $U_{pol}$  les interactions de polarisation et  $U_{spécifique}$  correspond à un éventuel terme spécifique dépendant du système étudié (transfert de charge, liaison hydrogène). Les atomes d'une molécule situés à moins de deux (ou trois) liaisons de distance n'interagissent pas par les potentiels non-liés.

#### 2.1.1 Interactions liées

Le potentiel intramoléculaire décrivant les liaisons covalentes est généralement décrit par un terme harmonique :

$$U_{liaison} = k_{ij} (r_{ij} - r_{ij}^0)^2, \quad (21)$$

où  $k_{ij}$  est la constante de raideur et  $r_{ij}^0$  la longueur à l'équilibre de la liaison. Il est possible d'inclure des termes d'ordres supérieurs si l'on veut une description anharmonique de la liaison. Toutefois, la description harmonique est la plus utilisée. De la même façon, les angles sont généralement décrits par un potentiel harmonique selon :

$$U_{angle} = k_{angle} (\theta_{angle} - \theta_{angle}^0)^2. \quad (22)$$

Les torsions ou rotations autour d'un angle dièdre sont modélisées par une série de cosinus :

$$U_{torsion} = \sum_n V_n [1 + \cos(n \times (\varphi - \varphi_0))], \quad (23)$$

où  $n$  est un entier. Des termes non-liés de type 1-4 (interaction entre deux atomes distants de trois liaisons dans une molécule) peuvent ou non être inclus. Enfin, ce terme de torsion peut aussi contenir des torsions dites impropres qui permettent notamment d'assurer la planéité de certains systèmes (nitrates, fonctions carboxylates...). Ceux-ci prennent généralement une forme harmonique :

$$U_{torsion-impropre} = k(\varphi - \varphi_0)^2. \quad (24)$$

Certains champs de force peuvent aussi tenir compte de couplages entre ces différents termes (couplage élongation-angle ou torsion par exemple) pour prendre en compte une éventuelle non-additivité des différents potentiels. Toutefois, cet aspect reste assez peu répandu.

### 2.1.2 Répulsion et dispersion

Les termes de répulsion/dispersion tiennent compte à la fois de la répulsion des nuages électroniques à courte distance ( $< 4 \text{ \AA}$  environ) et des effets de dispersion. La forme analytique la plus répandue pour ces interactions est le potentiel de Lennard-Jones :

$$U_{LJ} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] = \epsilon \left[ \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (25)$$

qui couple un terme en  $r^{-12}$  répulsif et un terme en  $r^{-6}$  pour la contribution dispersive.  $r_{ij}$  correspond à la distance entre les deux atomes  $i$  et  $j$ ,  $\sigma$  à la distance à laquelle le potentiel passe par 0,  $\epsilon$  à la profondeur du puit de potentiel et  $r_0 = 2^{\left(\frac{1}{6}\right)}\sigma \approx 1,122\sigma$  à la position du minimum.  $\sigma$  et  $\epsilon$  sont les deux paramètres du potentiel. Une autre forme analytique répandue utilisant une forme exponentielle pour la partie répulsive est le potentiel de Buckingham :

$$U_{Buckingham} = A \exp(-br_{ij}) - \frac{C}{r_{ij}^6}, \quad (26)$$

où A, B et C sont les paramètres du potentiel.

### 2.1.3 Électrostatique

La partie électrostatique des interactions est décrite par des charges ponctuelles interagissant par un potentiel de Coulomb :

$$U_{coulomb} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (27)$$

où  $q_i$  et  $q_j$  sont les charges atomiques (éventuellement partielles) attribuées aux atomes  $i$  et  $j$ . Afin de mieux décrire le potentiel électrostatique des molécules, certains champs de force comme AMOEBA [90] incluent aussi des termes électrostatiques d'ordre supérieurs (dipôles, quadrupôles...). Les interactions sont alors calculées avec les équations classiques de l'électrostatique.

### 2.1.4 Polarisabilité

Si le terme de polarisabilité n'était pas présent dans les premiers champs de force, il s'est aujourd'hui assez largement imposé pour les systèmes chargés. La prise en compte de la polarisabilité de façon explicite tend à se généraliser mais certains champs de force, notamment appliqués à la biologie, ne contiennent pas encore ce terme. Ceci est largement dû à l'augmentation significative du temps de calcul nécessaire à la prise en compte de ces effets qui sont des interactions à N-corps coûteuses à calculer. L'interaction de polarisation peut être implémentée de différentes façons [91]. Les trois formes les plus courantes sont brièvement décrites :

**Modèle de Drude :** le modèle de Drude est basé sur la création d'un dipôle, induit par l'environnement électrostatique, situé sur chaque noyau. Il consiste à ajouter une particule chargée fictive de masse  $m_D$  sur un atome qui lui est liée par une force de rappel harmonique. Cette charge est retranchée de la charge (éventuellement partielle) de l'atome pour conserver la charge atomique initialement attribuée. La particule de Drude peut alors se déplacer en fonction du champ électrique local et induire un dipôle. L'énergie électrostatique devient :

$$U_{Elec} = \sum_{i < j}^N \frac{q_C(i) q_C(j)}{|\mathbf{r}_C(\mathbf{i}) - \mathbf{r}_C(\mathbf{j})|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^{N_D} \frac{q_C(i) q_D(j)}{|\mathbf{r}_C(\mathbf{i}) - \mathbf{r}_D(\mathbf{j})|} + \sum_{i < j}^{N_D} \frac{q_D(i) q_D(j)}{|\mathbf{r}_D(\mathbf{i}) - \mathbf{r}_D(\mathbf{j})|} + \frac{1}{2} \sum_i^{N_D} k_D |\mathbf{r}_C(\mathbf{i}) - \mathbf{r}_D(\mathbf{i})|^2, \quad (28)$$

où  $N_D$  et  $N$  sont le nombre,  $q_D$  et  $q_C$  les charges,  $\mathbf{r}_D$  et  $\mathbf{r}_C$  les positions respectivement des particules de Drude (indice D) et des atomes (indice C).  $k_D$  est la constante de force de l'oscillateur de Drude. La charge et la constante de force du modèle de Drude peuvent être reliées à la polarisabilité atomique selon :

$$\alpha = \frac{q_D^2}{k_D}. \quad (29)$$

Afin d'éviter que les interactions de polarisation divergent lorsque les atomes en interaction sont proches, une fonction d'amortissement (damping), qui écrante l'interaction à courte distance, est généralement ajoutée. La variation des dipôles de Drude peut être traitée de deux façons. La première consiste à converger les dipôles vers un minimum d'énergie via une procédure SCF (self consistent field). Cette méthode étant relativement longue (une minimisation SCF à chaque pas de la dynamique), une autre méthode, qui consiste à propager les oscillateurs selon les équations du mouvement a aussi été développée [92, 93, 94]. Dans ce cas, pour éviter de larges oscillations des dipôles, les particules de Drude sont couplées à un thermostat qui fixe leur température à une valeur très basse (de l'ordre de quelques Kelvin / quelques centièmes de kcal.mol<sup>-1</sup>) de telle sorte que leur position ne s'écarte pas trop du minimum d'énergie [95]. L'inconvénient principal de cette méthode est qu'elle requiert un pas d'intégration pour le déplacement des dipôles plus petit que pour les atomes (0,5 à 1 ordre de grandeur inférieur) et allonge ainsi le temps de calcul. Il faut aussi trouver un optimum pour le rapport  $\frac{q_D}{k_D}$ . Une charge forte imposera une grande constante de raideur et donc un plus petit pas d'intégration (coût de calcul augmenté). Une charge faible sera associée à une constante de raideur faible et la charge pourra se déplacer plus loin du noyau. On s'éloignera alors du cas où le dipôle est quasi-ponctuel et le déplacement de la charge (plus proche des atomes alentours) risque d'entraîner des catastrophes de polarisation (*i.e.* une divergence de l'énergie de polarisation). Le modèle de Drude présente un avantage significatif au niveau du développement : les interactions ajoutées sont de type charge - charge et ne requièrent donc pas l'implémentation de nouvelles équations dans un code qui au départ ne traite pas la polarisation.

**Charges variables (ou fluctuantes) :** une deuxième approche pour traiter la polarisabilité moléculaire en dynamique moléculaire est de faire varier les charges partielles portées par les



atomes d'une molécule. La polarisation induite par l'environnement sur la molécule sera alors traitée comme une variation des charges partielles portées par les atomes, simulant ainsi la délocalisation des électrons. Cette méthode est basée sur des données atomiques, à savoir l'électronégativité des atomes ainsi que leur dureté [96, 97]. Elle repose ensuite sur l'égalisation de l'électronégativité dans le système. L'énergie électrostatique du système s'écrit alors :

$$U(Q^N) = \sum_{i=1}^{N_{molec}} \sum_{\alpha=1}^{N_{atom}} \left( E_{\alpha}^0 + \chi_{\alpha}^0 Q_{i\alpha} + \frac{1}{2} J_{\alpha\alpha}^0 Q_{i\alpha}^2 \right) + \sum_{i\alpha < j\beta} J_{\alpha\beta}(r_{i\alpha j\beta}) Q_{i\alpha} Q_{j\beta}, \quad (30)$$

où  $Q_{i\alpha}$  est la charge de l'atome  $i\alpha$ ,  $E_{\alpha}^0$  est l'énergie de l'atome  $\alpha$  dans son état fondamental,  $r_{i\alpha j\beta}$  et  $J_{\alpha\beta}(r_{i\alpha j\beta})$  sont respectivement la distance entre les atomes  $i\alpha$  et  $j\beta$  et leur interaction coulombienne.  $\chi_{\alpha}^0$  et  $J_{\alpha\alpha}^0$  sont des paramètres atomiques, respectivement l'électronégativité de Mulliken et la dureté. En ce qui concerne le potentiel de Coulomb, pour les atomes éloignés on utilisera  $\frac{1}{r}$  mais pour les atomes très proches,  $J_{\alpha\beta}$  sera déterminé à partir d'un calcul orbitalaire. Le premier membre de l'équation correspond à l'énergie nécessaire à la formation des charges partielles, le second aux interactions coulombiennes résultant des charges atomiques. A cette équation, un jeu de contraintes sur la conservation des charges est ajouté. On peut considérer qu'une molécule conserve sa charge globale ou que le système conserve sa charge. Dans ce dernier cas, du transfert de charge entre molécules est autorisé. Les avantages de cette méthode est qu'elle permet de prendre en compte la polarisation sans ajout d'interactions supplémentaires. Toutefois, il faudra converger les charges et réduire le pas de temps pour assurer la stabilité de la dynamique moléculaire. L'inconvénient majeur de cette méthode est la mauvaise stabilité du transfert de charge lorsque celui-ci est autorisé entre molécules ou lorsque les molécules sont grandes [91].

**Dipôles induits :** la méthode des dipôles induits consiste à ajouter sur chaque atome que l'on veut polariser un dipôle ponctuel qui répond au champ électrique local (principe de départ assez proche du modèle de Drude sauf que les dipôles induits sont ponctuels). Ces dipôles induits sont proportionnels au champ électrique selon [98] :

$$\boldsymbol{\mu}_i = \boldsymbol{\alpha}_i \left( \mathbf{E}_i^q + \sum_{j=1, j \neq i}^{N_{\mu}} \mathbf{T}_{ij} \boldsymbol{\mu}_j \right), \quad (31)$$

où  $\boldsymbol{\alpha}_i$  est le tenseur de polarisabilité qui peut être déterminé sur la base de calculs QM,  $\mathbf{E}_i^q$  est le champ électrique en  $i$  induit par les charges permanentes,  $\mathbf{T}_{ij}$  est le tenseur d'interaction dipolaire et  $\boldsymbol{\mu}_j$  sont les autres dipôles induits. A l'instar des autres méthodes, les dipôles peuvent être convergés à chaque pas de la dynamique par méthode itérative ou propagés par dynamique classique en étendant le Lagrangien. De même, ce modèle fait intervenir des fonctions de damping développées au paragraphe 2.4. A l'instar du modèle de Drude, cette méthode allonge significativement le temps de calcul car il est nécessaire de converger les dipôles induits régulièrement ou de les propager avec un pas de temps réduit. Dans ce travail, nous retiendrons cette approche par dipôle induit pour traiter les interactions de polarisation.

### 2.1.5 Termes spécifiques

Des termes spécifiques pour certaines interactions peuvent être ajoutés au champ de force classique. Ils permettent de traiter des interactions particulières qui seraient mal décrites par les termes utilisés pour les autres interactions du système. Ces termes peuvent compenser les erreurs dues à une description trop grossière des types d'interactions déjà prises en compte (description de l'électrostatique ou de la polarisation limitée par exemple) ou permettent de tenir compte d'interactions non décrites par ces derniers comme une interaction forte due à un transfert de charge important entre deux éléments. On pourra citer, par exemple, l'emploi de termes d'interactions anisotropiques et non-additifs pour la liaison hydrogène dans le modèle d'eau TCPE [99, 100] ou encore pour l'interaction halogénure-eau [101]. Pour la description des actinides en solution, un terme de transfert de charge peut être utilisé. Ce terme est discuté depuis le début des années 2000 dans la littérature [102, 103, 104] sur la base de calculs de chimie quantique et a fait son apparition dans une partie des derniers champs de force développés pour les éléments lourds (généralement avec l'eau). La forme analytique retenue pour décrire ce transfert de charge est de type exponentiel comme proposé par Clavaguéra *et al.* pour l'uranyle [105] :

$$U_{ct} = D_{ct}^i \exp(-\beta_{ct} r_{M-i}), \quad (32)$$

où  $r_{(M-i)}$  est la distance métal/ligand et  $(D_{ct}^i, \beta_{ct})$  les paramètres de l'interaction. Jusqu'à présent, le terme de transfert de charge a généralement été considéré additif. C'est-à-dire, qu'à l'instar des potentiels de répulsion, dispersion et de Coulomb, ce potentiel d'interaction est calculé sur l'ensemble des paires d'atomes impliquées et que chaque interaction de paire ne dépend pas de la force ni même de l'existence des autres interactions de paire. Toutefois, certains auteurs ont proposé une approche non additive pour ce terme (son importance est discutée au paragraphe 5.1.1). Ces dernières sont de deux natures différentes.

- La première consiste en l'inclusion d'un terme à trois corps explicite déstabilisant qui permet de compenser l'interaction de paire [106, 107] :

$$U_{ct}^{3b} = \sum_{i < j} f(r_i) \times f(r_j) \times f'(r_{ij}), \quad (33)$$

où  $f$  reprend la forme exponentielle de l'équation précédente et tient compte de l'intensité de l'interaction de paire entre le métal et ses deux ligands  $i$  et  $j$ .  $f'$  permet d'ajouter une dépendance géométrique sur les positions relatives de  $i$  par rapport à  $j$  pour moduler la pénalisation. Dans les références [106] et [107] la fonction  $f'$  prend respectivement la forme d'une troisième exponentielle décroissante sur la distance  $i-j$  et d'une fonction affine de la distance  $i-j$ .

- La seconde approche consiste à moduler directement l'intensité de l'interaction de paire en modulant le préfacteur exponentiel  $D_{ct}^i$  en fonction de l'environnement du cation. Réal

et al. [108] ont proposé une atténuation isotrope de la forme :

$$D_{ct}^i = d_{ct} \left( 1 - \xi_{ct} \sum_{i \neq j} F_{ct}^j(r_j) \right), \quad (34)$$

où  $d_{ct}$  est une constante et  $F_{ct}^j(r_j)$  est une fonction de type Fermi<sup>4</sup> multipliée par une fonction d'atténuation permettant d'imposer un rayon de coupure à grande distance. Dans ce cas, la somme sur  $F$  agit comme un compteur d'interaction et l'interaction de paire est d'autant plus pénalisée que le nombre d'atomes interagissant avec le métal est grand.

## 2.2 Paramétrage des champs de force

Le paramétrage d'un champ de force commence par le choix des termes (et expressions analytiques associées) qu'on va utiliser. C'est un aspect crucial car il déterminera la précision du potentiel, sa vitesse d'exécution ainsi que le nombre de paramètres et donc la complexité de leur ajustement. Il s'agit de faire le meilleur compromis entre la simplicité du potentiel et la qualité de la description. Ce compromis est évidemment différent suivant les types de systèmes étudiés et la finesse de description requise. On préférera toujours un modèle plus simple si celui-ci offre la précision attendue. Enfin, ce choix de la forme du potentiel précède tout travail de paramétrage car les termes du potentiel sont ajustés simultanément et se compensent (par endroits) les uns les autres (cf Figure 31).

La modification (ou l'ajout) ultérieure d'une forme analytique ou d'un paramètre impliquera nécessairement un réajustement de l'ensemble de ceux-ci. Pour aborder cette partie, il faut garder à l'esprit que la description classique choisie reste un modèle simple des interactions entre constituants d'un système et que, par conséquent, il est impossible de proposer une description parfaite. Le travail de paramétrage consiste non pas à trouver une solution « vraie » mais un ersatz de potentiel suffisamment bon pour réaliser des dynamiques moléculaires de qualité satisfaisante (*i.e.* reproduisant les caractéristiques structurales, dynamiques et thermodynamiques du système).

### 2.2.1 Paramétrage à partir de données expérimentales

Traditionnellement, les champs de force incluent des termes de Coulomb et de Van der Waals et sont paramétrés afin de reproduire des données expérimentales connues (énergies libres de solvation, distances interatomiques, nombre de coordination). Les données de référence pour le paramétrage sont donc relativement limitées et les paramètres sont généralement développés pour un type d'interaction et étendus aux autres types par combinaison de paramètres. C'est-à-dire qu'une fois les paramètres du potentiel de Van de Waals définis pour deux types avec eux-mêmes, par exemple  $A_{UU}$  et  $A_{NN}$ , alors le paramètre d'interaction entre les deux types U et N,  $A_{UN}$ , sera défini comme combinaison des deux précédents (généralement une moyenne arithmétique ou géométrique mais d'autres règles de combinaisons sont possibles). Cela permet

---

4.  $F_{ct}^j(r) = \left[ \exp\left(2 \frac{r - r_{min}}{r_{max} - r_{min}}\right) + 1 \right]^{-1} P_5(r)$

de réduire le nombre de paramètres à ajuster et le travail nécessaire à la réalisation d'un champ de force, toutefois, cette approche souffre de la trop faible quantité de données expérimentales disponibles pour le paramétrage. Cet aspect limite assez nettement la complexité des champs de forces accessibles - un nombre limité de données de référence impose un nombre restreint de paramètres ajustables. C'est notamment pour cette raison que ces champs de force basés sur des données empiriques sont généralement simples et n'incluent pas de termes spécifiques. En outre, cette approche pragmatique présente l'inconvénient majeur de reposer sur le postulat suivant : si les quelques données de références (largement macroscopiques) sont reproduites, alors le comportement à l'échelle moléculaire est bien décrit. Si la prise en compte de données issues de l'échelle moléculaire (nombre de coordination, distance moyenne de la première sphère de coordination. . .) permet d'augmenter la confiance dans le modèle, ce postulat n'est pas sans équivoque. Pour les actinides, le peu de données expérimentales fiables limite le développement de champs de force à partir de données expérimentales pour la plupart des actinides.

Remarque : on pourra ajouter que les données expérimentales sont issues d'une phase complexe (solvant, contre-ions ...) dont les effets sur la grandeur mesurée seront implicitement inclus (éventuellement à tort) dans l'interaction métal-ligand paramétrée par cette approche.

### 2.2.2 Paramétrage à partir de données de chimie quantique

L'accessibilité grandissante des calculs de chimie quantique (développement des méthodes, codes et des machines de calcul), y compris pour les actinides, a permis d'envisager le paramétrage des champs de force à partir de données *ab initio*. En effet, la réalisation de calculs de chimie quantique offre la possibilité de générer un grand nombre de données de référence essentielles au développement des champs de force (données atomiques/moléculaires, courbes de dissociation, énergies d'interaction dans des agrégats. . .) ainsi qu'une meilleure compréhension des interactions et ouvre ainsi de nouvelles perspectives pour la simulation moléculaire des actinides en solution. Le paramétrage de champs de force à partir de données *ab initio* a permis la description de nouveaux éléments ainsi que le développement de champs de force plus complexes.

Le paramétrage de champs de force à partir de calculs *ab initio* est basé sur une stratégie dite "bottom-up". C'est-à-dire qu'on part de l'échelle atomique/moléculaire pour créer un champ de force, puis les résultats de simulations de dynamique moléculaire obtenus à partir de ce dernier sont confrontés aux données expérimentales relatives au système en solution. Le postulat de base devient alors : si le champ de force reproduit les données de référence (calculées) à l'échelle moléculaire (travail d'ajustement des paramètres) et qu'il reproduit les données expérimentales connues alors le système est bien décrit. Cette approche apporte une contrainte forte sur la description des interactions à l'échelle moléculaire en plus de la référence expérimentale. En cela, elle est, en principe, supérieure à la précédente approche décrite (ajustement des paramètres à partir de données expérimentales) puisque le champ de force, en plus de reproduire les données expérimentales d'intérêt, répond à un ensemble de critères liés aux calculs *ab initio*, à l'échelle moléculaire. Toutefois, l'amélioration de la description du système est conditionnée par la pertinence des données de référence calculées (structures et/ou énergies de systèmes modèles) ; ce qui

conduit à deux problèmes sous-jacents.

- Les données de référence calculées doivent être fiables. C'est-à-dire qu'elles doivent être suffisamment précises pour ne pas imposer une contrainte de construction du champ de force erronée.
- De plus, le choix de ces données de référence doit être pertinent. C'est-à-dire que tout ou partie de ces données calculées doivent être représentatives des états que le système est susceptible d'atteindre au cours d'une simulation (ou dans la réalité). En effet, si ces données ne sont pas représentatives, un champ de force pourra à la fois reproduire les données expérimentales et ces données calculées sans toutefois décrire de façon pertinente les situations d'intérêt.

Pour garantir une bonne description du système, il faudra donc veiller à satisfaire ces deux points lors du développement du champ de force.

En ce qui concerne les données accessibles par chimie quantique pour le paramétrage, on pourra distinguer celles concernant les molécules ou des atomes isolés et celles concernant les interactions intermoléculaires. Pour une molécule isolée ou un atome isolé, les calculs de chimie quantique permettent d'évaluer les paramètres suivant.

- Les charges atomiques partielles dans une molécule. Dans le cas d'une molécule, ces charges atomiques sont un concept classique et il n'existe pas de méthode unique pour les évaluer. Généralement, elles sont déterminées par ajustement du potentiel électrostatique QM (*i.e.* calculé par des méthodes de chimie quantique) sur une surface appropriée par un ensemble de charges centrées sur la position des noyaux atomiques (procédure de type (r)esp<sup>5</sup> ou chelpg<sup>6</sup> [109, 110, 111]). Il est aussi possible de les évaluer par une méthode d'analyse des populations électroniques (de type NPA<sup>7</sup>, NBO<sup>8</sup>, Mulliken... [112, 113, 114, 115]). Il est à noter que ces dernières méthodes conduisent souvent à des charges très différentes (d'une méthode à l'autre et en fonction des bases utilisées...) qui ne reproduisent pas toujours bien les interactions électrostatiques entre molécules [110].
- La polarisabilité moléculaire ou atomique. Dans le cas d'une molécule, la partie délicate est la découpe de la polarisabilité moléculaire en contributions atomiques. Encore une fois, il n'y a pas de définition rigoureuse pour cette étape. Elle peut être faite soit sur la base d'une analyse de type QTAIM<sup>9</sup> ou Hirshfeld [114], soit sur la base d'une évaluation des différents modèles classiques pertinents possibles.
- Les géométries et les forces intramoléculaires. Il est possible d'ajuster les potentiels intramoléculaires sur les courbes de variation (de longueur de liaison, d'angle, d'angle dièdre) correspondant au mouvement décrit ou encore sur des fréquences de vibration (pour la raideur du ressort modèle).

Pour les interactions intermoléculaires, il s'agit d'évaluer et de décomposer ces interactions (souvent réduites à des interactions de paire pour simplifier). L'énergie des structures moléculaires

---

5. (r)esp : (Restrained) ElectroStatic Potential (méthode de détermination des charges atomiques partielles)

6. chelp(g) : Charges from Electrostatic Potential (using a Grid based method)

7. NPA : Natural Population Analysis

8. NBO : Natural Bond Orbital

9. QTAIM : Quantum Theory of Atoms in Molecules

est calculée en fonction de la variation de paramètres géométriques, ce qui permet d’ajuster les différents paramètres du modèle. Toutefois, les modèles sont parfois complexes et les paramètres fortement corrélés. Il est alors possible, dans ce cas, d’avoir recours à des décompositions d’énergie au niveau quantique. Ces décompositions d’énergie permettent d’évaluer la contribution des différentes interactions classiques qui se confondent. Parmi ces méthodes on peut citer LMOEDA<sup>10</sup>, RVS<sup>11</sup>, Morokuma, SAPT<sup>12</sup> [116, 117, 118, 119]. Généralement, l’énergie d’interaction est décomposées en termes :

- d’électrostatique ;
- de répulsion / échange ;
- de dispersion ;
- de transfert de charge ;
- de polarisation.

Toutefois, ces méthodes de décomposition ne conduisent pas chacune à des résultats rigoureusement similaires étant donné que les types d’interactions d’intérêt définis ici sont des représentations classiques. Ces méthodes servent le plus souvent de guide qualitatif au paramétrage. Il faut aussi noter que le champ de force constituera une description classique ponctuelle simplifiée des interactions QM intégrales calculées. Il est donc inévitable de faire des erreurs et il sera justifié de s’écarter des valeurs QM issues de la décomposition d’énergie pour compenser des erreurs et décrire au mieux le potentiel global.

On pourra noter ici que les calculs quantiques de référence restent valables quel que soit le modèle classique employé. Un changement de description classique nécessitera un reparamétrage complet du potentiel modèle mais les calculs quantiques pourront être réutilisés.

### 2.3 Champ de force pour les actinides : état de l’art

Les études quantiques réalisées sur des complexes d’actinides (mais aussi sur ceux de lanthanides) depuis le début des années 2000 tendent à montrer que les effets de polarisation (notamment du ligand par le métal très chargé positivement) sont importants et qu’il existe un transfert de charge non-négligeable entre le métal et les ligands [102, 103, 104]. Cet aspect est mis en évidence par analyse des charges (Mulliken) sur les cations en fonction de leur environnement de coordination : Clavaguéra *et al.* reportent une variation de charge de 2,75 à 1,58 pour le gadolinium(III) respectivement solvato par une et huit molécules d’eau. De même, Hemmingsen *et al.* reportent une baisse de la charge de l’uranyle de 2 (non solvato) à 1,22 dans le cas d’une solvato du cation par cinq molécules d’eau. En outre, pour les complexes d’ions métalliques, il a été montré que les interactions métal/ligand comportent des effets à N-corps, c’est-à-dire qu’elles sont non-additives [120]. Dès lors, l’utilisation de champs de force polarisables pour étudier les actinides en solution s’est généralisée (utilisant les différentes méthodes présentées au paragraphe 2.1.4) et est aujourd’hui assez consensuelle. Toutefois, des divergences de point de vue persistent quant à l’emploi d’un terme de transfert de charge explicite tenant compte de

---

10. LMOEDA : Localized Molecular Orbitals Energy Decomposition Analysis

11. RVS : Reduced Variational Space

12. SAPT : Symmetry Adapted Perturbation Theory

la formation d'une liaison à caractère partiellement covalent. Certains auteurs préfèrent ne pas tenir compte explicitement de ces effets mais plutôt de les inclure implicitement dans les autres termes d'interaction tandis que d'autres, les modélisent par un terme de transfert de charge basé sur une forme analytique exponentielle (cf paragraphe 2.1.5). Ainsi, pour les actinides et les lanthanides on pourra distinguer deux grandes catégories de champs de force : les champs de force polarisables sans transfert de charge explicite et les champs de force polarisables avec transfert de charge explicite. Bien entendu, des modèles sans polarisation sont toujours disponibles, mais l'inclusion de cette dernière étant aujourd'hui généralisée, ces modèles ne seront pas discutés.

En ce qui concerne les champs de force polarisables sans transfert de charge explicite, on compte des champs de force pour l'uranyle, notamment celui initialement développé dans les années 90 par Guilbaud et Wipff qui a été adapté pour tenir compte des interactions de polarisation [121, 122, 123, 124, 17]. Plus récemment, des champs de forces pour les actinides(III) ainsi que pour les lanthanides(III) [125, 126, 127] ont été développés. Duvail *et al.* ont notamment proposé des modèles pour la série des lanthanides et des actinides(III) (à partir de l'uranium pour ces derniers) s'appuyant sur un modèle d'évolution des paramètres le long des séries en fonction des rayons ioniques [128, 129, 130]. Des modèles pour La(III), Eu(III), Gd(III), Ac(III), Am(III), Cm(III) et Th(IV) dans l'eau ont aussi été reportés par Marjolin *et al.* [131, 132] avec le champ de force AMOEBA qui inclue des ordres supérieurs dans le développement multipolaire pour le terme d'électrostatique.

Motivés par les résultats des études de chimie quantique, certains auteurs ont fait le choix d'inclure un terme spécifique de transfert de charge pour les interactions métal-ligand dans leurs développements les plus récents. Des champs de forces incluant un transfert de charge additif de type exponentiel ont été reportés pour l'uranyle [105, 133], le curium(III) [134], et le californium(III) [135, 136] dans l'eau ainsi que pour le thorium(IV) [137] dans l'eau en présence de bromure et chlorure ou encore pour la série des lanthanides [138]. A la différence de ces derniers travaux où le transfert de charge est considéré additif, Réal *et al.* ont opté pour un terme de transfert de charge tenant explicitement compte des effets de coopération dans le développement de leur champ de force Th(IV)-H<sub>2</sub>O [107, 108]. C'est aussi le cas d'Atta-Fynn *et al.* dans leur champ de force pour le Cm(III) [106] sans qu'ils aient toutefois inclus de terme de polarisation.

Le transfert de charge est par nature non-additif. Si les premiers travaux intégrant un transfert de charge explicite n'incluent pas explicitement les effets à N-corps associés, c'est que les auteurs font l'approximation que ces derniers sont négligeables dans les cas qu'ils traitent. Cette approximation peut se justifier dans le cas où la variation du nombre de coordination du métal solvaté (ici dans l'eau) est faible. Dans ce cas il faut tenir compte de cette approximation lors du paramétrage. Cet aspect est notamment discuté dans le travail de Rai *et al.* [120] qui conclut que pour développer un potentiel ne tenant pas compte explicitement des effets à N-corps, un paramétrage sur des structures du cation solvaté sera à privilégier par rapport à un calcul des interactions de paire métal/ligand. L'inclusion des effets à N-corps dans le terme de transfert de charge trouve, quant à elle, sa justification dans la volonté de décrire le plus rigoureusement possible les différentes contributions de l'interaction métal/ligand afin de conserver une flexibilité du potentiel suffisante pour pouvoir décrire (ultérieurement) une déshydratation partielle ou totale

de l'ion nécessaire à l'étude des phénomènes d'extraction et de substitution de l'eau en première sphère du cation.

Enfin, lorsque la première sphère de solvatation du cation n'est pas l'objet d'étude, il est possible de simplifier fortement le modèle d'interaction métal/ligand en se basant sur le concept de l'ion solvaté [139, 140, 141]. Dans ce cas, la première sphère de solvatation du cation est gelée et la dynamique moléculaire est menée sur l'ion solvaté considéré comme une seule entité fixe qui évolue dans un solvant. On prend alors implicitement en compte le transfert de charge dans la première sphère de coordination du cation actinide et aucun changement de coordination n'est possible dans cette première sphère.

On pourra noter que les seuls champs de force disponibles pour les actinides(IV) concernent le thorium [131, 137, 108, 107].

## 2.4 Approche retenue

Nous avons fait le choix de baser le développement de notre potentiel  $An^{IV}-H_2O$  sur le calcul d'énergies et de structures quantiques de référence. Le paramétrage de l'ensemble des interactions sera réalisé sans donnée expérimentale. Ces dernières serviront à valider (ou invalider) le modèle proposé. Afin de décrire au mieux les structures et énergies des complexes considérés, ceux-ci sont calculés au niveau MP2/UMP2 associé à un pseudopotentiel relativiste petit cœur (60 électrons) pour l'actinide. La base QZ correspondante pour l'actinide et des bases de type aug-cc-pVTZ pour les molécules d'eau sont utilisées. Le caractère multiconfigurationnel ainsi que l'influence du couplage spin-orbite pour ces éléments n'est bien entendu pas ignoré, mais le temps de calcul associé à l'emploi de méthodes tenant compte de ces aspects reste prohibitif pour de tels complexes. Nous avons en outre vérifié que cette approximation de calcul était satisfaisante<sup>13</sup>. Dans la suite de ce document, la référence à un calcul d'énergie QM fera implicitement référence à la méthode décrite ci-dessus<sup>14</sup>.

En ce qui concerne le potentiel classique utilisé pour développer le modèle, nous nous appuyons sur le travail déjà réalisé sur le thorium(IV) par Réal *et al.* [108] qui inclue polarisation et transfert de charge. Le potentiel utilisé, intégrant les derniers développements dans ce domaine, s'écrit comme suit :

$$U = U_{qq'} + U_{pol} + U_{rep} + U_{TC} . \quad (35)$$

13. L'influence du couplage spin-orbite sur les énergies de formation des complexes d' $An^{IV}$  hydratés a été quantifiée dans la référence [45]. L'erreur commise en les ignorant reste acceptable ( $\leq 4,3$  kcal.mol<sup>-1</sup> pour toute la série d' $An^{IV}$  à l'exception du Cm<sup>IV</sup> pour lequel l'erreur est de l'ordre de 7 kcal.mol<sup>-1</sup>).

L'influence de la prise en compte des effets multiconfigurationnels a été quantifiée pour le Pu<sup>IV</sup> par F. Réal au niveau CASPT2. L'erreur commise en n'incluant pas ces effets dans nos calcul (MP2/UMP2) est de l'ordre de 7 kcal.mol<sup>-1</sup> pour l'énergie de formation du complexe  $[Pu(H_2O)_{10}]^{4+}$ .

Méthode	UMP2/MP2	CASPT2/MP2
Énergie de formation (kcal.mol <sup>-1</sup> )	-905	-912

14. Les multiplicités de spin considérées pour les calculs d'énergie au niveau UMP2 sont :

$An^{IV}$	Th	Pa	Np	U	Pu	Am	Cm	Bk
Multiplicité de spin	1	2	3	4	5	6	7	8



Le terme de Coulomb tient compte des interactions charge-charge avec le modèle de charges ponctuelles habituel pour les potentiels classiques :

$$U_{qq'} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \quad (36)$$

Le terme de polarisation est un modèle de dipôles induits qui s'écrit comme suit [100] :

$$U_{pol} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\mu} \frac{\mu_i^2}{\alpha_i} - \sum_{i=1}^{N_\mu} \mu_i \mathbf{E}_i^q - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\mu} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_\mu} \mu_i \mathbf{T}_{ij} \mu_j, \quad (37)$$

où  $E_i^q$  est le champ électrique généré par les charges ponctuelles fixes,  $\mathbf{T}_{ij}$  est le tenseur dipolaire et  $\{\mu_i\}_{i=1..N_\mu}$  est l'ensemble des moments dipolaires ponctuels induits. Ces derniers sont définis comme suit :

$$T_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{f_5(r_{ij})}{r_{ij}^5} \begin{bmatrix} x^2 & xy & xz \\ xy & y^2 & zy \\ zx & zy & z^2 \end{bmatrix} - \frac{f_3(r_{ij})}{r_{ij}^3} I^3 \right) \quad (38)$$

et

$$\mu_i = \alpha_i \left( E_i^q + \sum_{j=1, j \neq i}^{N_\mu} T_{ij} \mu_j \right), \quad (39)$$

avec  $f_3$  et  $f_5$  des fonctions de damping et  $I_3$  la matrice identité. La polarisabilité  $\alpha_i$  est considérée isotrope.

Les fonctions de damping pour la polarisation s'expriment selon :

$$f_3(r_{ij}) = 1 - \exp(-a_{ij} r_{ij}^3) \quad (40)$$

et

$$f_5(r_{ij}) = 1 - (1 + a_{ij} r_{ij}^3) \exp(-a_{ij} r_{ij}^3). \quad (41)$$

Elles contiennent un paramètre ajustable  $a_{ij}$  que l'on appellera dans la suite du texte paramètre de damping. L'effet de cette fonction de damping est important dans le cas d'espèces très chargées. L'influence de la valeur du paramètre  $a$  sur le potentiel d'interaction de polarisation entre un ion  $\text{Th}^{4+}$  et une molécule d'eau est reporté en Figure 28b pour une gamme de valeurs de  $a=[0,100; 1,00] \text{ \AA}^{-3}$ . Malgré son importance, ce paramètre devra être ajusté car nous ne disposons d'aucune donnée de chimie quantique permettant d'estimer ce terme.

La fonction de répulsion utilisée est de type exponentiel selon :

$$U_{rep} = \sum_{i=1, j < i}^{i=N} A_{ij} \times \exp(-b_{ij} r_{ij}) \quad (42)$$

et le terme de transfert de charge selon :

$$U_{TC} = \sum_{j=1}^{N_{An}} \sum_{i=1}^N -D_{ij}^{tc} \times \exp(-\beta_{ij} r_{ij}) \quad (43)$$

où  $j$  somme sur les actinides présents dans la simulation et  $i$  sur les proches voisins.

Dans leur travail initial, Réal *et al.* avaient introduit une correction de non-additivité de ce terme de transfert de charge [108] de la forme analytique :

$$D_{ij}^{tc} = d_{ij}^{tc} \left( 1 - \xi^{tc} \sum_{k \neq i} F^{tc}(r_k) \right), \quad (44)$$

où les  $k$  autres autres molécules présentes dans la sphère de solvation de l'actinide induisent une déstabilisation de la liaison  $i-j$ . Dans ce travail, nous avons fait le choix de nous passer de cette correction que nous discuterons ultérieurement.

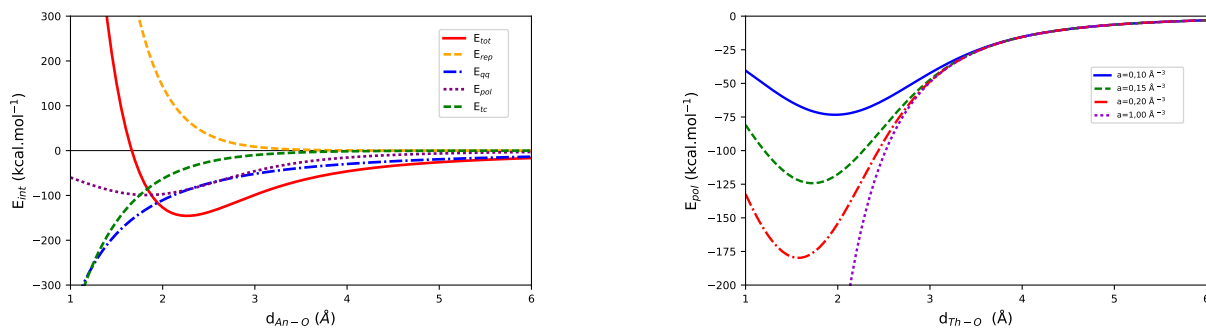
Au final, les paramètres du modèle de potentiel  $An^{IV}-H_2O$  que nous avons choisis sont les suivants :

Potentiel	Paramètre	Type de détermination du paramètre
$E_{coulomb}$	$q_{An}$	Fixé (+4)
	$q_{O_{H_2O}}$	Fixé par le modèle de l'eau
	$q_{H_{H_2O}}$	Fixé par le modèle de l'eau
$E_{polarisation}$	$\alpha_{An}$	Calculé / estimé
	$\alpha_{O_{H_2O}}$	Fixé par le modèle de l'eau
	$a_{An-O}$	Ajustable
$E_{repulsion}$	$A_{An-O_{H_2O}}$	Ajustable
	$b_{An-O_{H_2O}}$	Ajustable
$E_{TC}$	$D_{An-O_{H_2O}}^{tc}$	Ajustable
	$\beta_{An-O_{H_2O}}$	Ajustable

Tableau 7 – Liste des paramètres du potentiel  $An^{IV}-H_2O$

Au cours du développement de ce potentiel d'interaction nous travaillerons avec le modèle d'eau TCPE-2013 implémenté dans PolarisMD (décrit au Paragraphe 2.5). Tous les paramètres intrinsèques à la molécule d'eau (charges partielles et polarisabilité) sont donc fixés. De plus, nous fixerons la charge de l'actinide à sa charge nette (correspondant dans notre cas à son degré d'oxydation) et la polarisabilité à celle calculée par des méthodes de chimie quantique [142, 143]. Les paramètres restants sont considérés ajustables (cf Tableau 7). Notons que la répulsion  $An^{IV}-H_2O$  ne sera pas discutée dans ce travail ; l'électrostatique interdisant toute configuration de contact entre ces atomes. Dans la suite de ce document, comme nous travaillerons uniquement avec des potentiels  $An^{IV}-H_2O$ , les notations seront simplifiées et la mention  $H_2O$  en indice ne sera plus nécessairement faite.

Remarque : Dans le cas de Np, Am, Cm et Bk, les polarisabilités atomiques ne sont pas connues. Celles-ci sont fixées proches de celles des autres actinides considérés (pour lesquels ces polarisabilités ont été calculées par chimie quantique) et on montre que la variation de ce paramètre dans une gamme pertinente produit un effet négligeable sur le potentiel. Le calcul est réalisé pour Bk sur la courbe de dissociation du dimère pour laquelle on note une différence



(a) Décomposition (classique) du potentiel de paire An<sup>IV</sup>-H<sub>2</sub>O

(b) Influence du paramètre de damping sur le potentiel de polarisation ( $a$  en  $\text{\AA}^{-3}$ ).

FIGURE 28 – Description du potentiel classique d’interaction

d’énergie d’interaction inférieure à 1 kcal/mol au fond du puits (sur 177 kcal/mol) pour une polarisabilité qui passe de 1,0 à 1,5  $\text{\AA}^3$  (reporté en Figure E).

## 2.5 Modèle d’eau

Afin de modéliser l’hydratation des actinides par dynamique moléculaire, deux potentiels sont requis : d’une part, un potentiel d’interaction An<sup>IV</sup>-H<sub>2</sub>O, d’autre part un potentiel d’interaction H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O. Dans ce travail, nous nous basons sur le modèle d’eau TCPE [99, 100]. Ce potentiel satisfait le critère essentiel d’être un modèle polarisable (discuté au paragraphe 2.2). Il permet en outre de reproduire de façon très satisfaisante les propriétés de l’eau liquide. Enfin, dans sa version de 2013, le potentiel a été réajusté afin de reproduire les énergies d’interaction H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O dans des clusters de Th<sup>IV</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, de telle sorte que le potentiel d’interaction H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>O dans les régions de configurations atteintes lors de la structuration autour d’un cation 4+ est satisfaisant. Bien que non discuté dans la littérature, cet aspect est important, car une mauvaise description de ces interactions H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>O nous imposerait de nous écarter artificiellement du potentiel An<sup>IV</sup>-H<sub>2</sub>O réel afin de compenser les erreurs commises. La compensation d’erreurs, ajustée en quelques points, peut s’avérer hasardeuse ; et il en suit une plus grande difficulté de paramétrage ainsi qu’une détérioration de la qualité du modèle.

A titre d’exemple, les énergies d’interaction d’un cluster de dix molécules d’eau structurées autour du Th<sup>IV</sup> sont reportées dans le Tableau 8. Ces énergies sont obtenues par optimisation d’un complexe Th<sup>IV</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>, puis les énergies d’interaction dans le cluster [(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>] (*i.e.* sans thorium) sont évaluées au niveau MP2 (calcul de référence QM) puis avec différents potentiels classiques de l’eau. Ces résultats, extraits de la référence [144] montrent la tendance des modèles d’eau tels que RPOL ou TIP3P à surestimer les énergies d’interaction H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>O dans ces configurations ainsi que la significative amélioration dans la version 2013 du modèle TCPE (baisse de l’erreur de 30 kcal.mol<sup>-1</sup> à 2,5 kcal.mol<sup>-1</sup>).

Face à la spécificité de TCPE ainsi que l’importance que revêt ce potentiel dans notre pro-

Méthode	Energie d'interaction (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> (kcal.mol <sup>-1</sup> )
cluster	[ThIV](H <sub>2</sub> O) <sub>10</sub>
MP2	41
TCPE-2013	43
TCPE-2008	70
RPOL	116
TIP3p (non polarisable)	124

Tableau 8 – Energie d'un cluster à 10 molécules d'eau organisées autour du Th<sup>IV</sup> pour différents modèles d'eau, comparaison à l'énergie QM (extrait de l'HDR de F. Réal [144]).

blème, nous en ferons une brève description. Le potentiel d'interaction se décompose en :

$$U = U_{rep} + U_{qq'} + U_{pol} + U_{intra} + U_{HB}. \quad (45)$$

Les termes de répulsion, Coulomb et polarisation sont de la forme décrite précédemment pour le potentiel An<sup>IV</sup>-H<sub>2</sub>O. La molécule d'eau comporte un seul site polarisable centré sur l'oxygène dont la polarisabilité est fixée à 1,45 Å<sup>3</sup> (valeur expérimentale). La spécificité de TCPE réside dans son terme  $E_{HB}$  qui tient compte explicitement de la formation d'une liaison hydrogène. Ce terme est anisotrope et non-additif, c'est à dire que son intensité dépend de la géométrie d'interaction (angles et distances). En outre, ce modèle inclut dans ce terme des effets coopératifs tenant compte, pour le calcul de l'intensité d'une liaison hydrogène donnée, de l'environnement des molécules d'eau engagées (c'est à dire de l'éventuel engagement de ces molécules d'eau dans d'autres liaisons hydrogènes). L'extrait de la référence [100] décrivant les formes analytiques associées au terme de liaison hydrogène est reporté en Annexe B. La méthode de paramétrage, les paramètres résultants et les performances du modèle ne seront pas développés ici mais sont détaillés dans la référence [100]. Dans ce travail, la version rigide du modèle sera utilisée (distances OH et angle HOH gelés par la procédure RATTLE [145]).

Les interactions H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O sont donc fixées. Nous nous attacherons dans la suite de cette partie à décrire le paramétrage des interactions An<sup>IV</sup>-H<sub>2</sub>O.

### 3 Paramétrage des champs de force An<sup>IV</sup>-H<sub>2</sub>O

#### 3.1 Méthode de paramétrage

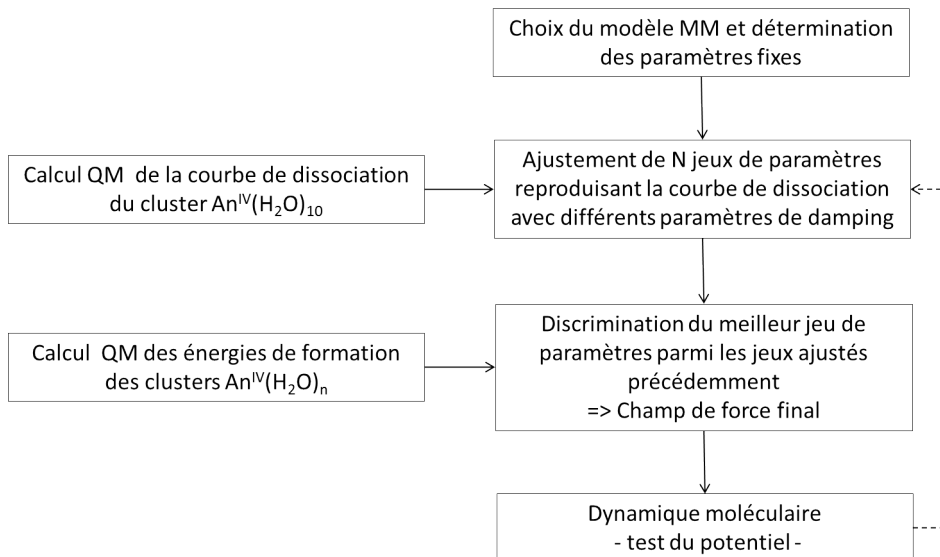


FIGURE 29 – Procédure de paramétrage - Diagramme

Le paramétrage de notre potentiel pour les ions actinides tétravalents repose sur la reproduction des géométries et énergies de formation des clusters  $An^{IV}(H_2O)_n$ ,  $n=\{1..10\}$  de référence calculées par des méthodes de chimie quantique. Nous imposons en outre que notre potentiel classique reproduise la courbe de potentiel de dissociation non relaxée d'une molécule d'eau du cluster  $An^{IV}(H_2O)_{10}$  évaluée au niveau QM (*i.e.* qu'à l'exception de la distance  $An^{IV}-H_2O$  échantillonnée, la géométrie du complexe est gelée).<sup>15</sup>

Dans un premier temps, les géométries des différents clusters d'actinides sont optimisées. Leurs énergies de formation ( $\Delta E_f$ ) corrigées de l'erreur de superposition de base (BSSE : basis set superposition error) sont calculées selon :

$$\Delta E_f = E_{cluster} - n \times E_{H_2O} - E_{An^{IV}} - E_{BSSE}, \quad (46)$$

où les énergies du cluster et des molécules d'eau sont calculées dans leur minimum d'énergie. Dans un second temps, les courbes de dissociation non relaxées sont réalisées. Pour cela, on reprend la géométrie d'équilibre du cluster  $An^{IV}(H_2O)_{10}$  puis on crée les géométries correspondant à la dissociation par éloignement d'une molécule d'eau à géométrie fixe (Figure 30). En pratique, si la distribution des distances An-O est grande dans le cluster, on préférera prendre une molécule d'eau proche afin de maximiser le ratio Interaction  $An^{IV}-H_2O$  / Interaction  $H_2O-H_2O$ . Cette fois, un calcul d'interaction ( $E_{int}$ ) entre fragments, constitués de la molécule d'eau à dissocier d'une

<sup>15</sup>. Cette approche repose sur l'hypothèse qu'il n'y a pas de relaxation géométrique importante de la molécule d'eau le long de la courbe. Cette hypothèse est vérifiée dans le cas du thorium(IV) pour des distances  $Th^{IV}-H_2O$  de 2,30 et 2,70 Å. Sur ces deux points, on laisse la géométrie de la molécule d'eau déplacée relaxer. On note un abaissement de l'énergie d'interaction inférieur à 0,1 kcal/mol.

part et du reste du cluster (fixe) d'autre part, est réalisé. Le calcul d'interaction est corrigé de la BSSE selon :

$$E_{int} = E(cluster)_{frag1-frag2} - E(fragment1)_{frag1-(frag2)} - E(fragment2)_{frag2-(frag1)}, \quad (47)$$

où les fragments sont pris dans la géométrie qu'ils adoptent dans le complexe et les indices indiquent la base dans laquelle ils sont calculés. La méthode sera illustrée sur l'exemple du thorium(IV) mais la même procédure a été appliquée à l'ensemble de la série des actinides tétravalents considérée.

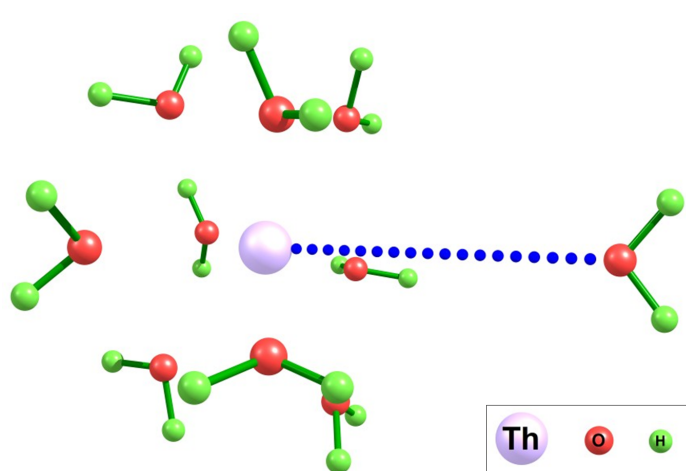


FIGURE 30 – Géométrie du complexe  $\text{Th}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_{10}$  au cours de la dissociation non relaxée,  $d_{\text{Th-O}} = 5,00 \text{ \AA}$ .

Une fois la courbe de potentiel calculée au niveau quantique, les paramètres de répulsion et de transfert de charge sont ajustés pour reproduire l'interaction, et ce, pour différentes valeurs de damping (associé à l'interaction de polarisation). Les valeurs de damping considérées sont comprises dans l'intervalle  $[0,10; 0,20] \text{ \AA}^{-3}$ . Par simplicité, cette optimisation est réalisée en deux étapes. D'abord, le potentiel d'interaction MM est calculé sans tenir compte du transfert de charge et de la répulsion (l'ensemble des autres paramètres étant fixés à l'exception du damping qui est varié de façon paramétrique). Ce potentiel d'interaction est ensuite soustrait au potentiel QM de référence. Enfin, la différence - correspondant aux termes répulsion + transfert de charge - est directement ajustée à l'aide du programme PEST [146] (programme d'optimisation de paramètres). Les N jeux de paramètres obtenus reproduisent tous très bien la courbe de dissociation et il n'est pas, à cette étape, possible de les discriminer. Pour une question de lisibilité seules les courbes de potentiel obtenues pour les paramètres de damping extrêmes et pour  $a = 0,126 \text{ \AA}^{-3}$  sont reportées en Figure 31.

Nous avons à cette étape N jeux de paramètres qui permettent de reproduire la courbe de dissociation du cluster. L'étape suivante consiste simplement à modéliser les clusters  $\text{An}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_n$  avec ces différents jeux de paramètres. Les résultats sont reportés dans le Tableau 9. On note

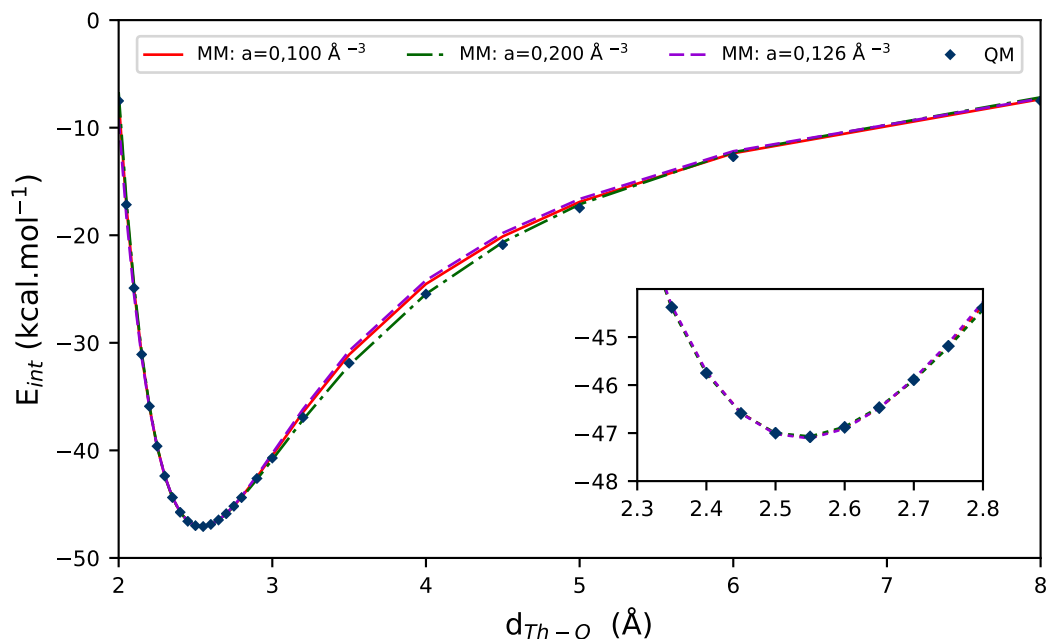


FIGURE 31 – Courbe de dissociation de  $[\text{Th}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_9 \dots (\text{H}_2\text{O})]^{4+}$  pour différentes valeurs de paramètres de damping (0,100 ; 0,126 et 0,200  $\text{\AA}^{-3}$ )

une nette évolution des énergies de formation des clusters en fonction du paramètre de damping. Ceci est dû au fait que le potentiel de polarisation n'est pas un terme de paire mais un terme d'interaction à N-corps (procédure autocohérente de convergence des dipôles induits dans le champ électrique). Comme le nombre de coordination en solution est *a priori* supérieur ou égal à 8, nous concentrerons notre attention sur les plus hauts nombres de coordination évalués - plus représentatifs des configurations accessibles - pour discriminer les différents jeux de paramètres. On remarque que seuls les jeux de paramètres ajustés pour une valeur de paramètre de damping autour de  $a = 0,126 \text{ \AA}^{-3}$  reproduisent correctement les énergies MP2/UMP2 de formation des clusters. Les distances moyennes des clusters sont bien reproduites elles aussi (Annexe D), mais leur variabilité selon le jeu de paramètres utilisé est beaucoup plus faible et ne peut constituer un critère de discrimination entre ces derniers. Pour le thorium, nous choisirons donc dans la suite de conserver les paramètres associés à un damping de  $0,126 \text{ \AA}^{-3}$ .

### 3.2 Paramètres obtenus pour la série des $\text{An}^{\text{IV}}$

Après avoir appliqué cette procédure de paramétrage à la série  $\{\text{Th}^{\text{IV}} - \text{Bk}^{\text{IV}}\}$ , les paramètres obtenus pour les différents actinides sont reportés dans le Tableau 10.

On ne note pas d'évolution systématique au niveau des paramètres le long de la série des  $\text{An}^{\text{IV}}$ . Ceci est notamment dû au fait que les paramètres du potentiel s'avèrent fortement corrélés et

n H <sub>2</sub> O	QM [144]	paramètre de damping : $a$ (Å <sup>-3</sup> )									
		0,100	0,110	0,120	0,122	0,124	<b>0,126</b>	0,128	0,130	0,140	0,200
1	<b>-155</b>	-133	-138	-143	-144	-145	<b>-146</b>	-147	-148	-152	-171
2	<b>-284</b>	-256	-266	-275	-277	-278	<b>-280</b>	-281	-283	-290	-320
3	<b>-403</b>	-365	-378	-390	-392	-394	<b>-397</b>	-399	-401	-410	-449
4	<b>-499</b>	-462	-477	-491	-494	-496	<b>-499</b>	-501	-503	-514	-558
5	<b>-577</b>	-541	-558	-573	-575	-578	<b>-581</b>	-583	-586	-597	-642
6	<b>-648</b>	-614	-632	-647	-650	-653	<b>-655</b>	-658	-661	-673	-718
7	<b>-705</b>	-669	-686	-701	-704	-707	<b>-709</b>	-712	-715	-726	-769
8	<b>-758</b>	-718	-736	-751	-753	-756	<b>-759</b>	-761	-764	-775	-817
9	<b>-800</b>	-759	-776	-791	-793	-796	<b>-798</b>	-801	-803	-814	-854
10	<b>-829</b>	-791	-807	-821	-824	-826	<b>-829</b>	-831	-833	-844	-882

Tableau 9 – Énergie de formation des clusters Th<sup>IV</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>4+</sup> (en kcal/mol) en fonction du paramètre de damping

	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk
$\alpha$ (Å <sup>3</sup> )	1,142	1,217	1,180	1,063	1,063	1,0	1,0	1,0
$a$ (Å <sup>-3</sup> )	0,126	0,140	0,148	0,146	0,148	0,178	0,180	0,158
A (kcal/mol)	39673	33783	30391	26456	30692	20823	19251	28490
$b$ (Å <sup>-1</sup> )	2,81	2,75	2,72	2,68	2,76	2,57	2,55	2,74
D <sup>ct</sup> (kcal/mol)	2511	2197	2034	1715	2027	1060	770	2015
$\beta^{-1}$ (Å)	0,54	0,56	0,57	0,59	0,57	0,67	0,73	0,57

Tableau 10 – Paramètres des potentiels An<sup>IV</sup> - H<sub>2</sub>O pour la série {Th - Bk}



qu'on obtient des compensations entre termes légèrement différentes. En effet, si on compare les potentiels de paires  $An^{IV} - H_2O$  associés à ces jeux de paramètres (Figure 32), on peut noter - à l'exception de Am et Cm - un renforcement progressif de l'interaction de Th à Bk associé à une diminution de la distance d'interaction du minimum. Dans le cas de Am et Cm, le minimum d'interaction est situé au même niveau que pour Bk (2,10 Å) mais légèrement plus profond (respectivement 4,1 et 5,7 kcal.mol<sup>-1</sup>). Ceci est le reflet d'une interaction de polarisation plus importante pour ces deux éléments (liée au paramètre de damping plus élevé), qui se trouve exacerbée dans le cas d'une interaction dimère. La comparaison des allures globales des potentiels de paire est intéressante, mais il faut garder à l'esprit que cette interaction dimère, qui exacerbe les interactions de polarisation, n'est pas très représentative des configurations accessibles en solution et donc que sa représentation parfaite n'est pas essentielle.

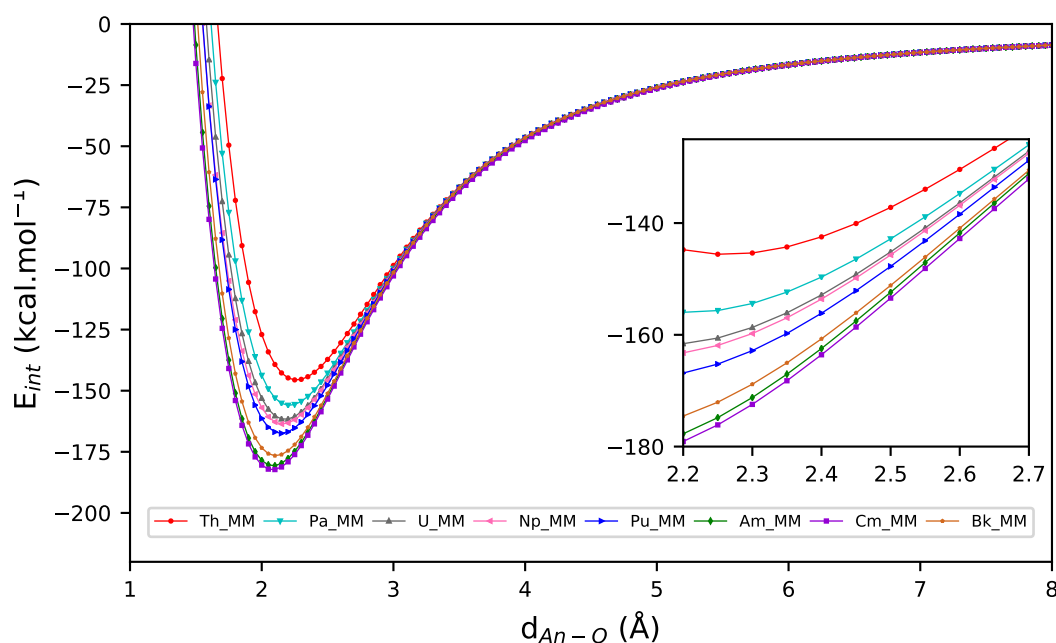


FIGURE 32 – Interaction de paire  $An^{IV} - H_2O$

Les énergies de formation pour les clusters à haut nombre de coordination sont bien reproduites pour l'ensemble de la série avec des erreurs atteignant au maximum 5 kcal/mol pour les clusters à nombre de coordination supérieur à 8 (reporté dans le Tableau 11). En absolu, cette erreur n'est pas négligeable, mais elle constitue moins de 1% de l'énergie et est de l'ordre de grandeur, à la fois des erreurs que l'on attend dans les interactions eau-eau dans le cluster mais aussi de la limite de précision attendue pour le calcul QM de référence.

Les distances d'équilibre An-O obtenues avec le modèle MM sont en très bon accord avec les distances QM (Tableau 12) ; surtout compte tenu du fait que les paramètres n'ont pas directement été ajustés pour les reproduire (ajustement sur une courbe de dissociation du cluster à 10  $H_2O$ ). On observe des erreurs de l'ordre de 0,02 Å. Cette erreur est à mettre en relation avec la forme

n	Th		Pa		U		Np		Pu		Am		Cm		Bk	
	QM	MM	QM	MM	QM	MM	QM	MM	QM	MM	QM	MM	QM	MM	QM	MM
1	-155	-146	-170	-156	-181	-162	-179	-164	-186	-168	-	-	-	-	-199	-177
2	-284	-280	-302	-298	-319	-309	-324	-313	-323	-320	-355	-342	-	-	-341	-336
3	-403	-397	-408	-421	-437	-435	-439	-441	-451	-450	-470	-475	-478	-482	-473	-472
4	-499	-499	-521	-527	-540	-544	-552	-551	-566	-563	-581	-592	-590	-597	-593	-588
5	-577	-581	-602	-610	-624	-630	-636	-637	-651	-651	-669	-680	-681	-685	-679	-678
6	-648	-655	-676	-686	-697	-707	-714	-715	-725	-731	-745	-758	-753	-764	-755	-759
7	-705	-709	-731	-740	-754	-760	-769	-769	-784	-786	-801	-809	-811	-815	-815	-813
8	-758	-759	-783	-788	-802	-807	-814	-819	-831	-834	-849	-853	-859	-860	-861	-863
9	-800	-798	-827	-827	-848	-847	-862	-858	-878	-876	-892	-891	-900	-899	-907	-902
10	-829	-829	-854	-856	-875	-876	-887	-886	-905	-905	-917	-917	-925	-925	-928	-930

Tableau 11 – Énergies de formation ( $\Delta E_f$  en kcal/mol) des clusters  $An^IV(H_2O)_n$ ,  $n=\{1..10\}$  : comparaison QM et MM

n	Th		Pa		U		Np		Pu		Am		Cm		Bk	
	QM	MM	QM	MM	QM	MM	QM	MM	QM	MM	QM	MM	QM	MM	QM	MM
1	<b>2,22</b>	2,26	<b>2,15</b>	2,22	<b>2,12</b>	2,17	<b>2,12</b>	2,16	<b>2,09</b>	2,14	-	-	-	-	<b>2,05</b>	2,10
2	<b>2,28</b>	2,28	<b>2,23</b>	2,23	<b>2,19</b>	2,20	<b>2,17</b>	2,18	<b>2,17</b>	2,17	<b>2,13</b>	2,11	-	-	<b>2,15</b>	2,12
3	<b>2,30</b>	2,31	<b>2,28</b>	2,27	<b>2,24</b>	2,23	<b>2,21</b>	2,21	<b>2,20</b>	2,20	<b>2,17</b>	2,16	<b>2,18</b>	2,14	<b>2,17</b>	2,16
4	<b>2,34</b>	2,35	<b>2,30</b>	2,30	<b>2,27</b>	2,27	<b>2,25</b>	2,25	<b>2,23</b>	2,24	<b>2,21</b>	2,19	<b>2,19</b>	2,19	<b>2,18</b>	2,20
5	<b>2,38</b>	2,38	<b>2,34</b>	2,34	<b>2,30</b>	2,31	<b>2,29</b>	2,29	<b>2,27</b>	2,28	<b>2,24</b>	2,24	<b>2,23</b>	2,24	<b>2,23</b>	2,24
6	<b>2,42</b>	2,42	<b>2,37</b>	2,38	<b>2,34</b>	2,34	<b>2,32</b>	2,33	<b>2,30</b>	2,31	<b>2,28</b>	2,28	<b>2,27</b>	2,28	<b>2,27</b>	2,28
7	<b>2,46</b>	2,45	<b>2,41</b>	2,41	<b>2,38</b>	2,38	<b>2,36</b>	2,37	<b>2,34</b>	2,35	<b>2,32</b>	2,33	<b>2,31</b>	2,33	<b>2,30</b>	2,32
8	<b>2,49</b>	2,48	<b>2,44</b>	2,45	<b>2,41</b>	2,42	<b>2,40</b>	2,40	<b>2,37</b>	2,39	<b>2,36</b>	2,37	<b>2,35</b>	2,37	<b>2,34</b>	2,35
9	<b>2,52</b>	2,52	<b>2,47</b>	2,48	<b>2,45</b>	2,45	<b>2,43</b>	2,44	<b>2,41</b>	2,42	<b>2,39</b>	2,40	<b>2,38</b>	2,41	<b>2,37</b>	2,39
10	<b>2,55</b>	2,55	<b>2,50</b>	2,51	<b>2,47</b>	2,49	<b>2,46</b>	2,47	<b>2,45</b>	2,45	<b>2,44</b>	2,44	<b>2,44</b>	2,44	<b>2,43</b>	2,42

Tableau 12 – Distances moyennes An-O (en Å) dans les clusters  $An^{IV}(H_2O)_n$ ,  $n=\{1..10\}$ , comparaison QM et MM

du potentiel de dissociation qui est très plat - relativement à l'échelle de 0,02 Å- dans la région des distances concernées. On note par exemple une variation d'énergie d'interaction inférieure à 0,2 kcal/mol sur la plage [2,5 ; 2,6] Å sur la courbe de dissociation du thorium(IV) (cf Figure 31).

## 4 Evaluation du champ de force : Hydratation des An<sup>IV</sup> par dynamique moléculaire

Une fois le potentiel classique paramétré à partir des données *ab initio*, une évaluation de sa qualité doit être réalisée. Cette évaluation sera faite par comparaison des données structurales de solvatation issues de simulations de dynamique moléculaire aux données expérimentales disponibles dans la littérature pour lesquelles nous savons que les contre-ions présents n'entrent pas dans la première sphère de coordination du métal.

### 4.1 Paramètres des simulations

Les simulations d'hydratation sont réalisées sur un An<sup>IV</sup> solvaté par 1000 molécules d'eau contenues dans une boîte cubique avec des conditions périodiques aux limites dans le code PolarisMD. Une première boîte est créée pour le thorium et laissée évoluer au cours d'une simulation de type (N, P=1 bar, T=300 K) jusqu'à convergence du volume de la boîte à  $V \approx 30000 \text{ \AA}^3$ . Le dernier point de cette simulation servira de géométrie de départ pour les autres dynamiques.

Pour chaque An<sup>IV</sup> de la série considérée, une dynamique de type (N, V, T) à une température de 300K est alors réalisée. Deux nanosecondes de simulation sont d'abord considérées pour l'équilibrage du système, puis cette phase est suivie de dix nanosecondes de production (environ 5 jours sur 8 cpu).

### 4.2 Résultats de la dynamique moléculaire

Pour chaque simulation, les fonctions de distribution radiales (RDF) An<sup>IV</sup>-O<sub>H<sub>2</sub>O</sub> et An<sup>IV</sup>-H<sub>H<sub>2</sub>O</sub> sont reportées en Figure 33. L'allure des RDF est très semblable d'un An<sup>IV</sup> étudié à l'autre. On note nettement la présence d'une première et d'une deuxième sphère de solvatation structurées autour du cation, respectivement situées vers 2,4 Å et 4,6 Å. Une troisième sphère de solvatation très peu structurée semble se mettre en place vers 7 Å.

De Th(IV) à Pu(IV), la distance métal-eau (repérée par la distance du métal à l'oxygène de l'eau) décroît progressivement. Pour la première sphère de solvatation, cette distance passe de 2,48 Å pour le thorium à 2,38 Å pour le plutonium (cf Figure 34). Il est à noter que les distances reportées correspondent au maximum de la distribution et peuvent différer légèrement des distances moyennes étant donné l'asymétrie des distributions observées.

Les distances métal-eau de la première sphère d'hydratation de Am(IV), Cm(IV) et Bk(IV) sont plus petites que celle du Pu(IV) (respectivement 2,33 Å, 2,32 Å et 2,34 Å) mais ne décroissent pas dans l'ordre des numéros atomiques croissants. On a  $d_{Cm-O} < d_{Am-O} < d_{Bk-O}$ .

En ce qui concerne les nombres de coordination (calculés à partir des distributions radiales An<sup>IV</sup>-O<sub>H<sub>2</sub>O</sub>), leur évolution en fonction de la distance est reportée en Figure 35. La prépondérance des complexes An<sup>IV</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> associés est reportée en Figure 36. Une molécule d'eau est considérée en première sphère si sa distance (repérée par la distance An<sup>IV</sup>-O<sub>H<sub>2</sub>O</sub>) est inférieure à 3,2 Å.

Dans la série Th-Pu, le nombre de coordination est très proche de 10 (compris entre 9,8 et 10,1). Ce nombre de coordination est associé à la présence majoritaire du complexe An<sup>IV</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>

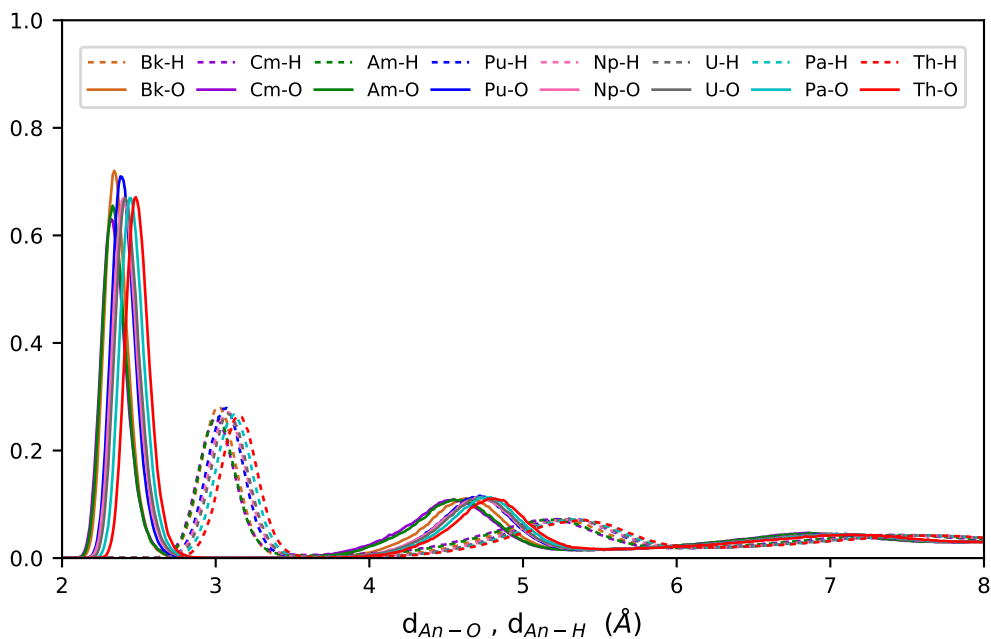


FIGURE 33 – Fonctions de distribution radiale (RDF) de l'eau autour des actinides(IV) issues des dynamiques moléculaires.

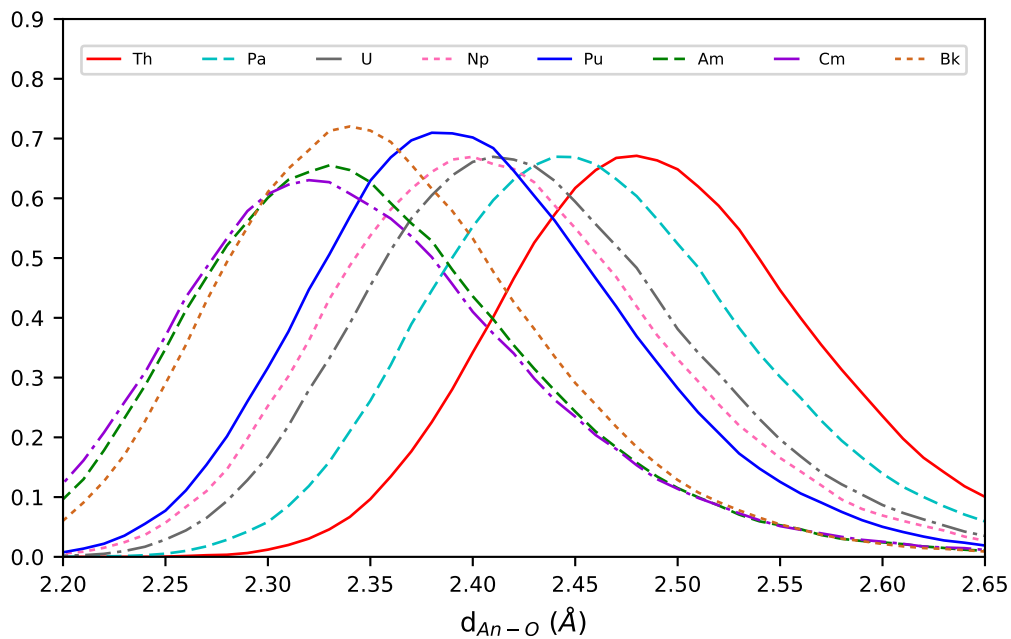


FIGURE 34 – Fonctions de distribution radiale (RDF) de l'eau autour des actinides(IV) issues des dynamiques moléculaires : zoom sur la première sphère de solvation.

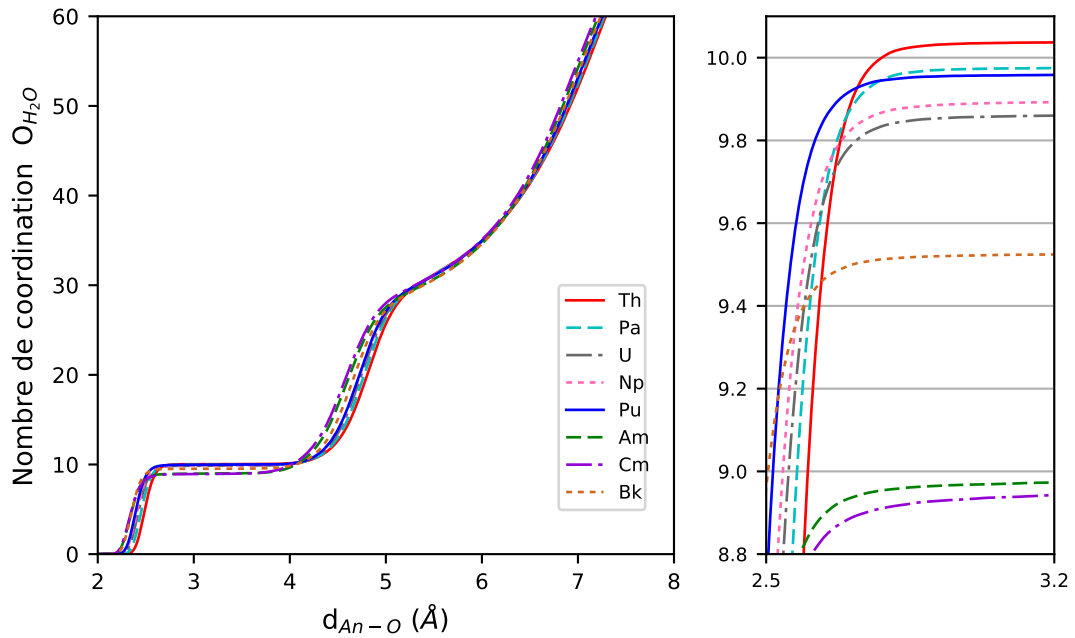


FIGURE 35 – Nombres de coordination des actinides(IV) évalués par dynamique moléculaire sur 10 ns.

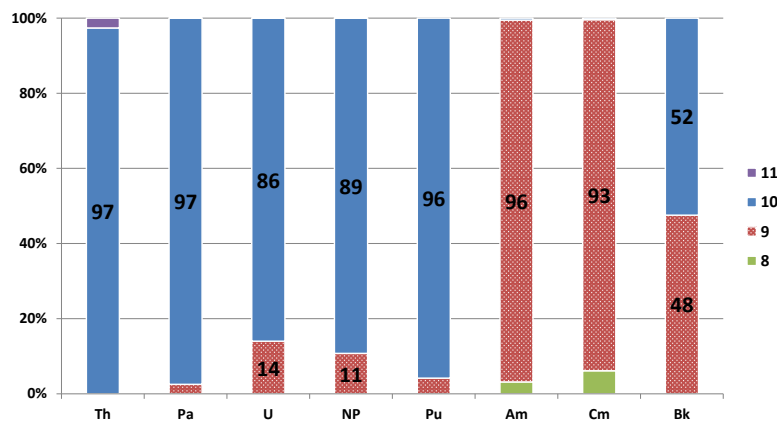


FIGURE 36 – Populations des espèces  $An^{IV}(H_2O)_n$  pour  $n = \{8, 9, 10, 11\}$  observées au cours de la dynamique moléculaire.

et une proportion faible (<15%) de complexe  $An^{IV}(H_2O)_9$ . Dans le cas (unique) de  $Th^{IV}$ , on pourra noter l'absence de cette dernière espèce au profit de la formation d'une espèce  $An^{IV}(H_2O)_{11}$  à hauteur de 3% soit très minoritaire. En ce qui concerne  $Am^{IV}$  et  $Cm^{IV}$  leur nombre de coordination est très proche de 9 (respectivement 8,97 et 8,94). A l'instar du reste de la série, ce nombre de coordination est lié à la présence très majoritaire d'un complexe (>93%), mais cette fois de coordination 9 ( $An^{IV}(H_2O)_9$ ). On pourra noter la présence minoritaire du complexe  $An^{IV}(H_2O)_8$  associé à l'espèce prépondérante. Le berkelium(IV) présente quant à lui un nombre de coordination de 9,5 associé à la présence de  $Bk^{IV}(H_2O)_9$  et  $Bk^{IV}(H_2O)_{10}$  en proportions équivalentes (resp. 48% et 52%).

L'évolution du nombre de coordination dans la série d'actinides(IV) considérés semble fortement corrélée à la valeur du paramètre de damping de l'interaction de polarisation associé à chacun des potentiels (cf Figure 37). Cet aspect sera rediscuté au paragraphe suivant (Paragraphe 4.3).

Remarque : dans le cas de Am et Cm, le degré d'oxydation (IV) est difficilement stabilisé en solution. La particularité des résultats obtenus pour ces deux éléments n'est donc pas très surprenante et leur cas ne sera pas développé dans la suite de ce travail.

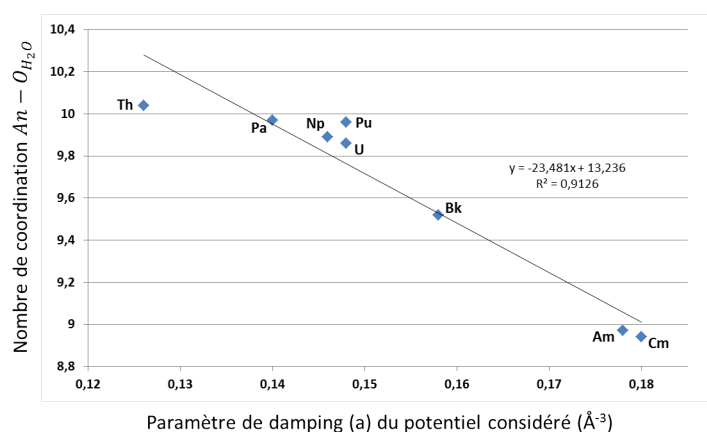


FIGURE 37 – Corrélation entre le nombre de coordination et le paramètre de damping ( $a$ ) du potentiel classique

Les résultats structuraux issus de la dynamique moléculaire (distances métal-eau et nombre de coordination) peuvent être comparés aux données expérimentales de la littérature. Pour cela, on retiendra les données issues de l'EXAFS et d'HEXS qui permettent d'estimer ces paramètres structuraux d'intérêt. Dans la mesure du possible nous avons sélectionné des systèmes où les contre-ions présents sont connus pour ne pas coordonner l'actinide(IV) en première sphère. On retiendra les données d'EXAFS en milieu  $HClO_4$  et une expérience d'HEXS<sup>16</sup> sur le système  $\{Th^{IV}, Br^-\}$ . Les données expérimentales et issues des simulations sont reportées dans le Tableau 13.

Remarque : Dans le cas de  $Pa^{IV}$ , la seule donnée disponible est une mesure d'EXAFS en milieu  $HCl$  [45]. Comme les ions chlorure coordinent le cation, on ne retiendra que la distance

16. HEXS : High-Energy X-ray Scattering



Pa<sup>IV</sup>- H<sub>2</sub>O déterminée expérimentalement par ajustement du spectre EXAFS sans exploiter les nombres de coordination.

An <sup>IV</sup>	Expérimental			Dynamique moléculaire	
	$r_{An-O}$ (Å)	NC	Ref	$r_{An-O}$ (Å)	NC
Th	2,45	9	[147]	2,48	10,0
	2,44	9,8	[148]		
	2,45	12,7	[149]		
	2,46	10,1	[150]		
	2,45	11,1	[47]		
Pa	2,43	-	[45]	2,44	10,0
U	2,40	10,5	[151]	2,41	9,9
	2,41	8,7	[152]		
	2,42	10,6	[47]		
Np	2,40	10,4	[153]	2,40	9,9
	2,37	9,0	[63]		
	2,39	8,7	[154]		
Pu	2,38	8,4	[155]	2,38	10,0
	2,39	7,8	[156]		
Bk	2,32	7,9	[48]	2,34	9,5

Tableau 13 – Comparaison des paramètres structuraux expérimentaux et calculés décrivant l’hydratation des An<sup>IV</sup>

On peut tout d’abord noter un très bon accord entre les distances calculées et simulées ; la légère contraction de la première sphère de solvatation observée de thorium(IV) à plutonium(IV) est bien reproduite et les erreurs absolues dans les distances n’excèdent pas 0,02 - 0,03 Å pour l’ensemble de la série d’actinides(IV) étudiés (avec une erreur maximale pour Th<sup>IV</sup>). Ce résultat est d’autant plus satisfaisant que le champ de force n’a en rien été ajusté sur ces distances en phase solvatée. Les nombres de coordination simulés pour Th<sup>IV</sup>, U<sup>IV</sup> et Np<sup>IV</sup> sont en bon accord avec les données expérimentales (*i.e.* situés dans la marge d’erreur des données déterminées expérimentalement). En ce qui concerne Pu<sup>IV</sup>, et Bk<sup>IV</sup>, les nombres de coordination issus de la simulation sont légèrement élevés par rapport à la littérature.

Les différences de coordination observées entre les données expérimentales et les données simulées peuvent être attribuées à plusieurs raisons.

- L’incertitude associée à la détermination des paramètres structuraux en EXAFS : si les distances ajustées sont assez précises ( $\sim 0,01$  Å) pour ces complexes hydratés (une seule distance métal-ligand), la précision des nombres de coordination déterminés souffre de la forte corrélation qui lie ces derniers au facteur de réduction d’amplitude ainsi qu’au facteur de Debye-Waller.

- Ensuite, la simulation est réalisée dans une phase d’eau pure. À la différence des solutions réelles, aucun contre-ion n’est donc présent dans la simulation. Si ces contre-ions ne sont pas coordonnés en première sphère de solvatation du cation, ils peuvent néanmoins intervenir en deuxième sphère de solvatation et modifier la structuration des molécules d’eau autour de l’actinide étudié. Cet aspect a notamment été mis en évidence par Atta-Fynn *et al.* par des calculs de dynamique moléculaire de type Car-Parrinello [157]. En cela, la simulation n’est pas totalement

représentative de la solution.

- Enfin, étant donné que les nombres de coordination mesurés sont très sensibles aux différences d'énergies entre les différentes stœchiométries de complexes accessibles, la raison la plus évidente est l'imperfection du potentiel classique utilisé pour la simulation. En effet, si les données expérimentales sont entachées d'incertitudes et qu'elles ne sont pas parfaitement comparables à la simulation, on attend tout de même que le modèle reproduise la baisse du nombre de coordination le long de la série connue expérimentalement.

### 4.3 Sensibilité de la dynamique moléculaire au champ de force

Afin d'évaluer la sensibilité des paramètres structuraux déterminés par dynamique moléculaire au champ de force, nous réalisons un jeu de tests supplémentaires sur le berkelium(IV). Nous avons choisi cet élément car c'est le seul de la série à présenter un mélange de deux complexes en proportions équivalentes et espérons ainsi observer au mieux la sensibilité du nombre de coordination au champ de force.

#### 4.3.1 Méthodologie

Pour le premier test, on reprend les différents jeux de paramètres ajustés précédemment pour reproduire la courbe de dissociation du cluster (étape 1 de la procédure d'ajustement des paramètres présentée au Paragraphe 3.1, cf Annexe D). Cette fois, plutôt que de retenir uniquement le jeu de paramètres qui reproduit au mieux les énergies de formation des clusters  $\text{Bk}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_n$  (jeu de paramètres avec un damping  $a = 0,158 \text{ \AA}^{-3}$ ), nous conservons trois jeux de paramètres situés autour de ce dernier. Les jeux de paramètres conservés correspondent aux jeux associés aux paramètres de damping  $a = \{0,154; 0,158; 0,162; 0,166\} \text{ \AA}^{-3}$ . Pour chaque potentiel retenu, on réalise une simulation de dynamique moléculaire dans les mêmes conditions que précédemment. Cela nous permet d'évaluer la sensibilité de la dynamique moléculaire à une petite variation du potentiel autour du potentiel « optimal » paramétré. Pour chaque potentiel du  $\text{Bk}^{\text{IV}}$ , les fonctions de distribution radiales calculées - et nombres de coordination associés - sont reportés en Figure 38. De même que précédemment, les populations d'espèces  $\text{Bk}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_n$  pour  $n = \{8; 9; 10\}$  sont reportées en Figure 39. Les données issues des différents potentiels sont nommées d'après le paramètre de damping associé au potentiel.

Pour le second test, on reprend la même procédure de paramétrage que celle utilisée pour l'ensemble des actinides, à la différence près que cette fois, plutôt que d'utiliser la courbe de dissociation d'une molécule d'eau à partir d'un cluster  $\text{Bk}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_{10}$  comme référence QM, on prendra la courbe de dissociation d'une molécule d'eau d'un cluster  $\text{Bk}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_8$ . A l'instar du premier test, les résultats de la dynamique moléculaire sont reportés en Figures 38 et 39 sous le label *disso-8*.

#### 4.3.2 Résultats

Pour le premier test, l'analyse de la fonction de distribution radiale (cf Figure 38) indique une petite diminution du rayon de la première sphère de solvation lorsqu'on passe du jeu de

paramètres « 0,154 » au jeu « 0,166 » avec des distances d'interaction métal-eau respectivement de 2,35 Å et 2,33 Å. Cette légère contraction est associée à une diminution du nombre de coordination qui passe de 9,7 à 9,1. Ces modifications correspondent à une baisse du rapport des populations  $[\text{Bk}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_{10}] / [\text{Bk}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_9]$  qui passe de (72 / 38) à (15 / 85) (cf Figure 39).

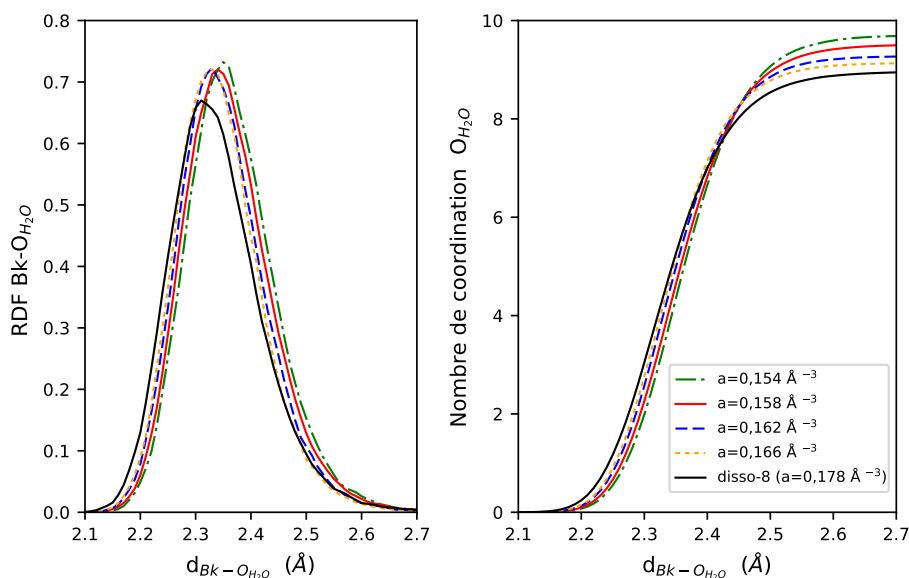


FIGURE 38 – Fonction de distribution radiale et nombre de coordination Bk-O pour différents jeux de paramètres (identifiés par leur paramètres de damping)

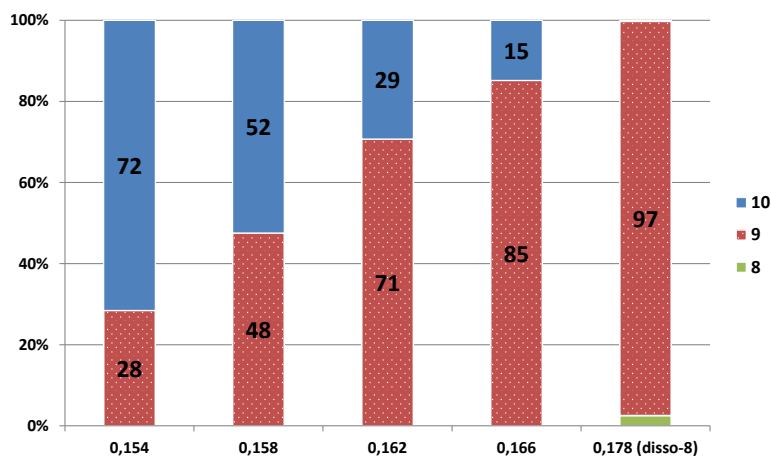


FIGURE 39 – Population des espèces  $\text{Bk}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_n$  pour  $n = \{8; 9; 10\}$  observées au cours de la dynamique moléculaire pour différents jeux de paramètres repérés par leur valeur de damping ( $a$  en Å<sup>-3</sup>)

En ce qui concerne les résultats issus du deuxième test (courbes *disso-8*), les effets observés sont amplifiés : la stœchiométrie  $\text{Bk}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_{10}$  disparaît au profit de  $\text{Bk}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_9$  qui devient majoritaire (97%) et de  $\text{Bk}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_8$  qui apparaît mais reste très minoritaire (3%) (cf dernière colonne de la Figure 39). Ce changement de stœchiométrie est accompagné d’une diminution de la distance d’interaction métal-eau à 2,31 Å. Ces effets semblent corrélés à l’augmentation du paramètre de damping associé au jeu de paramètre :  $0,178 \text{ \AA}^{-3}$  dans le cas du jeu *disso-8*.

#### 4.4 Bilan

Les distances  $\text{An}^{\text{IV}}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  calculées et expérimentales sont en bon accord et la diminution des distances avec le numéro atomique est assez bien reproduite par le modèle classique. De même, les nombres de coordination déterminés par le calcul pour les premiers éléments de la série se situent dans la gamme des nombres de coordination déterminés expérimentalement. Cependant, on notera que la diminution de ce nombre le long de la série n’est pas bien reproduite par le modèle et conduit à un écart plus important pour le plutonium(IV) et le berkelium(IV).

D’après l’analyse de sensibilité des résultats aux paramètres du champ de force, il semblerait que cette erreur provienne d’un mauvais équilibre entre interaction de paire  $\text{An}^{\text{IV}}-\text{H}_2\text{O}$  (électrostatique, répulsion et transfert de charge) et interaction de polarisation. On pourra noter que le paramétrage du potentiel  $\text{Bk}^{\text{IV}}-\text{H}_2\text{O}$  sur la courbe de dissociation du cluster  $\text{Bk}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_8$  améliore la tendance par rapport au paramétrage initial sur la courbe de dissociation du cluster  $\text{Bk}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ . Cette observation soulève la question de la dépendance des jeux de paramètres obtenus au jeu de données de référence utilisé pour le paramétrage.

On retiendra que l’emploi de la courbe de dissociation d’une molécule d’eau du cluster  $\text{An}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ , initialement retenu pour tous les éléments pour assurer une cohérence de méthode le long de la série et limiter les a priori au cours du paramétrage, est imparfait et que la sensibilité du jeu de paramètres aux données initiales (notamment la pondération entre termes de paire et terme de polarisation) est un paramètre clé de l’ajustement du champ de force. Les perspectives d’amélioration de la méthode seront discutées dans la section suivante.

## 5 Discussion du potentiel et de la méthode de paramétrage

Etant donné la sensibilité de la dynamique moléculaire au potentiel, il apparaît essentiel de discuter un peu plus finement le modèle de potentiel ainsi que l'approche de paramétrage. Dans cette section, l'approche de paramétrage retenue ainsi que la forme du potentiel seront justifiés et les difficultés rencontrées ainsi que les limites de la méthode seront développées. On s'attachera notamment à discuter les effets à N-corps, la pertinence des données de référence, les compensations d'erreurs, la corrélation entre paramètres ou encore les effets induits par le métal dans les liaisons hydrogène eau-eau.

### 5.1 Interaction $An^{IV}$ - $H_2O$

#### 5.1.1 Effets à N-corps dans le potentiel $An^{IV}$ - $H_2O$

Le champ de force que nous proposons ici, ne contient pas de terme à N-corps explicite sur le transfert de charge pour tenir compte des effets non-additifs dans les clusters. Ces effets existent et sont partiellement pris en compte au travers de la polarisation qui induit intrinsèquement des effets non-additifs. Ce choix repose sur le fait que les énergies de formation des clusters à haut nombre de coordination (reportées dans le Tableau 11) sont bien reproduites sans l'inclusion de ces effets. On peut toutefois observer sur certains éléments une légère dégradation des énergies de formation pour les plus faibles nombres de coordination, notamment pour les dimères  $An^{IV}$ - $H_2O$  ( $< 10$  kcal/mol pour les clusters  $An^{IV}(H_2O)_3$  et de l'ordre de 10% pour les dimères les moins bien reproduits). Considérant que ces erreurs restent relativement raisonnables en amplitude, que ces petits clusters - et a fortiori les dimères - ne sont pas des structures représentatives de la solution, et qu'ils exacerbent les effets de transfert de charge, nous avons fait le choix de ne pas inclure ces effets de coopération dans le terme de transfert de charge. Cette décision est en outre motivée par une volonté de conserver un champ de force qui soit le plus simple possible afin de limiter le nombre de paramètres ajustables et ainsi conserver au mieux la robustesse de notre approche de paramétrage.

Cette approximation diffère du paramétrage de  $Th^{IV}$ - $H_2O$  initialement proposé par Réal *et al.* en 2010 [108] qui tenait compte explicitement des effets à N-corps pour le transfert de charge (paragraphe 2.1.5). Cette différence s'explique principalement par la stratégie de paramétrage retenue. En effet, un paramétrage à partir de la courbe du dimère (utilisée par Réal *et al.*) aura tendance à exacerber le transfert de charge entre l'eau et le cation, et ce dernier devra ensuite être atténué par une interaction de type non-additive dans les structures solvatées.

Il nous paraît cependant important d'évaluer ces effets à N-corps, qui sont estimés de la façon suivante dans le cluster  $Th^{IV}(H_2O)_{10}$  : on reprend les géométries utilisées pour évaluer l'énergie d'interaction d'une molécule d'eau dans ce cluster au cours de la dissociation. Toutefois, pour cette estimation on ne calcule pas l'énergie d'interaction de la molécule d'eau déplacée avec le reste du cluster mais l'interaction d'une molécule d'eau fixe avec le reste du cluster - qui devient variable (Figure 40). On choisit, pour le calcul d'interaction (réalisé selon l'Équation 47), une molécule d'eau située à l'opposé de la molécule qui est déplacée de telle sorte que

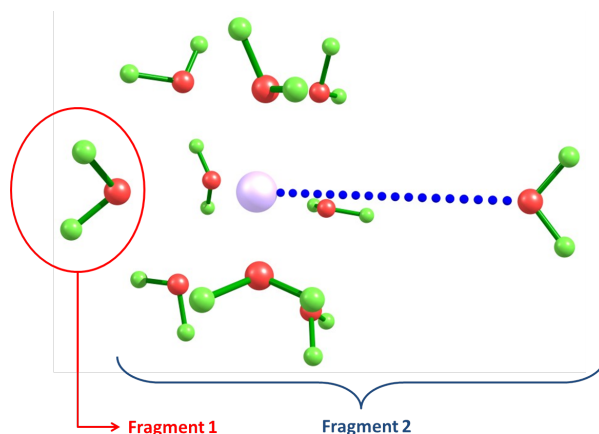


FIGURE 40 – Méthode d'estimation des effets à N-corps : schéma de principe

son environnement proche ne soit pas modifié et qu'on n'observe pas de variation d'interaction eau-eau significative dans l'interaction quantifiée. La variation de cette énergie d'interaction au niveau QM, de laquelle est retranchée la variation au niveau MM est reportée sur la Figure 41. Ainsi on caractérise les effets coopératifs non pris en compte par le modèle. Ces effets, induits par la molécule d'eau fixe sur la molécule d'eau variable et réciproquement, atteignent quelques  $\text{kcal.mol}^{-1}$  pour les distances les plus faibles, ce qui n'est pas totalement négligeable. Toutefois, ayant réalisé la dissociation sur un cluster de thorium hydraté, une partie de ces effets est pris en compte de façon moyenne dans le paramétrage. En outre, pour les petites distances, ces variations d'énergie sont relativement faibles par rapport aux variations du potentiel d'interaction global ou de paire (cf. Figure 32) ; l'absence d'effets à N-corps déstabilisants sur le transfert de charge ne sera donc pas critique dans cette région.

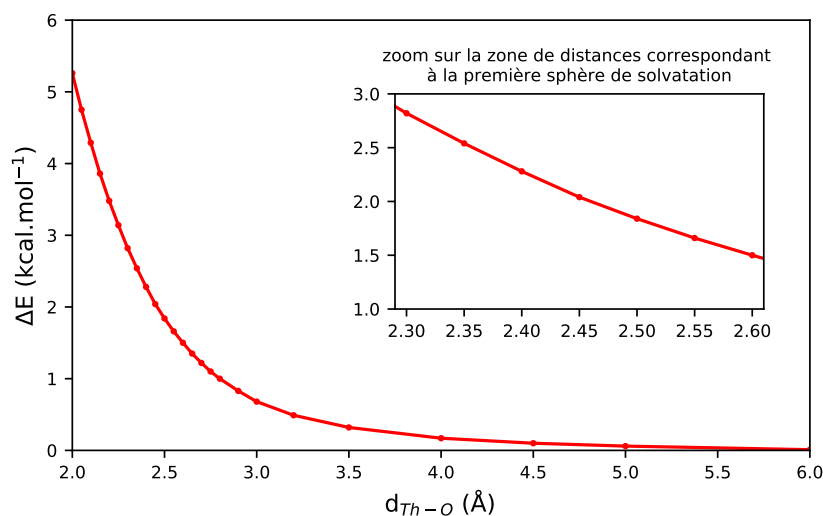


FIGURE 41 – Différence d'énergie d'interaction entre QM et MM calculé selon le schéma présenté Figure 40

Une des conséquences directes de la non prise en compte explicite des effets N-corps dans le terme de transfert de charge est la mauvaise description de l'interaction dans le dimère  $\text{Th}^{\text{IV}}\text{-H}_2\text{O}$  ( $\Delta E_{\text{QM/MM}} = 9 \text{ kcal.mol}^{-1}$  au fond du puits de potentiel). Il est alors inapproprié de se baser sur les courbes de dissociation des dimères pour paramétrer notre modèle. C'est pourquoi, nous nous sommes orientés vers la réalisation d'une courbe de dissociation d'une molécule d'eau à partir d'un cluster d'actinide complètement hydraté ( $\text{An}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ). Cette approche permet de calculer un potentiel de dissociation qui contient implicitement les effets non-additifs du transfert de charge pour des structures à haut nombre de coordination, plus représentatives de la solution [120].

### 5.1.2 Difficultés rencontrées et limites de l'approche de paramétrage

La méthode de paramétrage retenue pour ce travail a été mise au point afin de contourner certaines difficultés rencontrées. Elle n'est pas unique et comporte des limites dont certaines seront discutées dans cette sous-section.

La première question (abordée au paragraphe 2.2) est celle de la pertinence et de la fiabilité des références sur lesquelles le paramétrage est réalisé.

En ce qui concerne la fiabilité, une certaine attention a été apportée afin de fournir des calculs de bon niveau. Ceux-ci sont évidemment imparfait (méthode monoréférence, base incomplète...) et peuvent être à l'origine d'un premier biais dans le paramétrage.

Ensuite, les données de référence calculées doivent être les plus représentatives possible des conditions dans lesquelles le champ de force sera utilisé. En effet, paramétrer sur des données QM revient à ajuster le potentiel global sur quelques "échantillons" de configurations. Dans le cas où la description des interactions physiques est bien reproduite, on peut s'attendre à décrire un comportement correct autour de ces "échantillons". En revanche, pour des configurations plus éloignées, il n'est plus garanti que la description soit toujours d'aussi bonne qualité. Dans notre approche, la question de la pertinence de l'utilisation de clusters en phase gaz comme données de références peut se poser. En effet, il est connu (et observé au cours des dynamiques moléculaires réalisées) que l'hydratation complète conduit à une contraction de la première sphère de solvation des actinides [158]. Les distances d'équilibre dans la phase aqueuse seront donc légèrement décalées par rapport à la phase gaz ( $\approx 0,05 \text{ \AA}$ ). Afin de bien reproduire cette contraction, il est donc primordial de reproduire correctement le tout début du mur répulsif de l'interaction  $\text{An}^{\text{IV}}\text{-H}_2\text{O}$ . Cet aspect constitue la motivation principale à l'inclusion d'une courbe de dissociation dans le processus de paramétrage puisque cette dernière permet de donner de l'importance à des distances d'interaction  $\text{An}^{\text{IV}}\text{-H}_2\text{O}$  plus petites que la distance d'équilibre en phase gaz. On ajoutera à cela que si l'on veut reproduire correctement les fluctuations de distances An-O dans la première sphère de solvation (essentielle pour simuler des spectres EXAFS ou estimer les facteurs de Debye-Waller par exemple), il est important de bien reproduire la forme du puits de potentiel, ce que nous permet de faire un ajustement sur courbe de dissociation.

Enfin, il est assez évident que lors de l'ajustement des données de référence, nous faisons face à des compensation d'erreurs entre les termes qui dépendent des configurations échantillonnées.

L'emploi d'un nombre de configurations limité pose la question de la représentativité (statistique) des données de référence. Cette question est illustrée par le calcul de trois courbes de dissociation différentes sur  $\text{Bk}^{\text{IV}}$  (cf Figure 42).

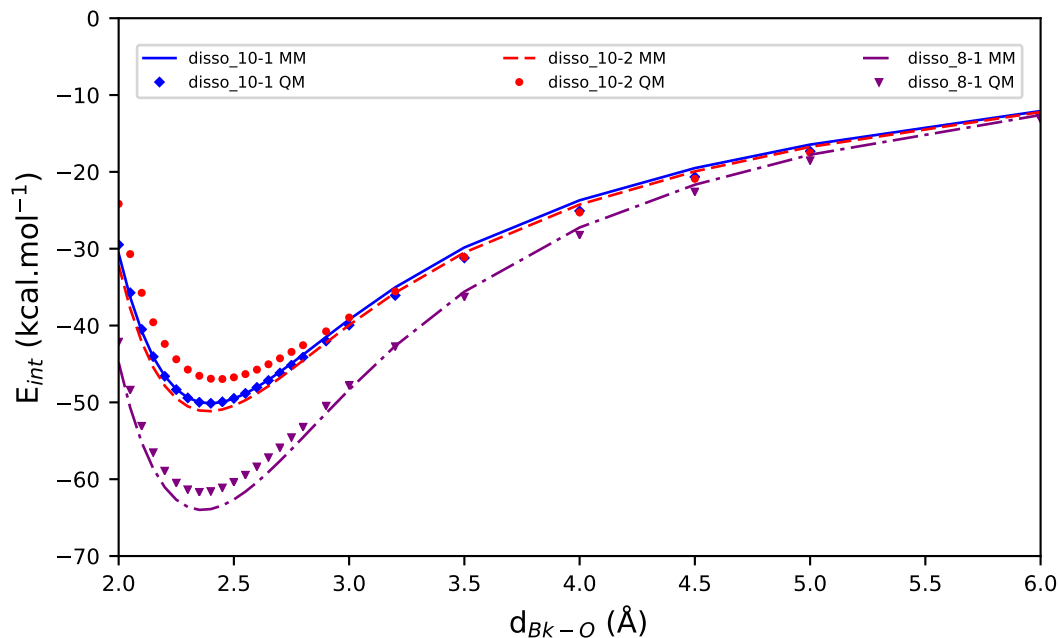


FIGURE 42 – Énergies d'interaction dans le cluster  $\text{Bk}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_n$  au cours de la dissociation. 10-1 :  $n=10$ , première molécule d'eau ; 10-2 :  $n=10$ , deuxième molécule d'eau ; 8-1 :  $n=8$ , première molécule d'eau.

Les deux premières notées 10-1 et 10-2 sont issues de la dissociation d'une molécule d'eau à partir d'un cluster de berkélium à dix molécules d'eau. 10-1 est la courbe de dissociation qui a été utilisée pour le paramétrage ; 10-2 est une seconde courbe pour vérifier le comportement sur une autre molécule d'eau qui présente un arrangement des molécules environnantes légèrement différent. La troisième courbe, notée 8-1 est issue de la dissociation d'une molécule d'eau d'un cluster à 8 molécules d'eau. Dans chacun des cas les énergies d'interaction QM et MM sont comparées. Bien que la courbe de référence utilisée pour le paramétrage soit parfaitement ajustée, on pourra noter des erreurs de quelques  $\text{kcal.mol}^{-1}$  sur les autres courbes de nature similaire non prises en compte dans l'ajustement (respectivement  $4,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$  et  $2,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour les courbes 10-2 et 8-1). Ceci illustre les limites du paramétrage discutées ci-dessus. On notera malgré tout que les erreurs restent d'amplitude raisonnable et que la forme des potentiels est correcte pour chaque courbe.

Un autre problème important avec un champ de force relativement complexe, *i.e.* qui présente un nombre d'interactions et de paramètres élevé, est la corrélation entre ces paramètres. Si l'emploi de formes analytiques multiples et assez complexes permet en principe de mieux rendre compte des interactions physiques existantes, il engendre aussi le risque de proposer un potentiel



où toutes ces interactions sont présentes mais avec une forme ou une intensité inadaptée. Ceci est directement lié à la corrélation entre les paramètres, doublée d'une quantité insuffisante de données de références pour lever la dégénérescence entre les différents jeux de paramètres qui reproduisent un même jeu de données. C'est ce qu'on observe sur la Figure 31 au cours de la première étape de paramétrage présentée pour le thorium(IV). À cette étape les différents jeux sont dégénérés et cette dégénérescence n'est levée que par le calcul des énergies de formation des clusters, c'est-à-dire l'ajout de données de référence supplémentaires.

On pourra noter que l'obtention d'un seul jeu de paramètres qui minimise les erreurs ne signifie pas nécessairement que ce dernier est unique et juste mais peut être dû à une qualité médiocre de la recherche de minimum. Dans notre cas nous avons employé des méthodes de minimisation par gradient qui peuvent apparaître limitées pour la recherche sur une surface à minima multiples. C'est la raison pour laquelle nous avons travaillé avec cette approche de minimisation paramétrique ainsi qu'avec l'utilisation de méthodes de décomposition d'énergies au niveau QM (non discuté précédemment) qui nous ont permis de cibler les jeux de paramètres de départ pour la minimisation. Afin d'explorer l'espace des jeux de paramètres satisfaisants, il serait intéressant d'avoir recours à un ajustement de paramètres par des algorithmes aléatoires de type génétique.

### 5.1.3 Perspectives

De nouvelles techniques de paramétrage automatiques à partir de dynamiques moléculaires *ab initio* ont vu le jour récemment. Ces techniques sont très intéressantes dans leur principe car elles permettent de paramétrer sur un très grand nombre de données dans des conditions "réelles" de dynamique moléculaire. Elles permettent ainsi d'avoir accès à des données de référence en suffisamment grand nombre pour paramétrer des modèles complexes ou pour mieux capter des effets moyens en ce qui concerne les compensations d'erreurs issues des approximations. Toutefois, la réalisation de ce type de dynamiques moléculaires *ab initio* est aujourd'hui très coûteux en ressources et en temps de calcul et se limite souvent à des temps courts et surtout à l'emploi de méthodes DFT (généralement avec des fonctionnelles GGA) dont la précision pour ce genre d'éléments reste discutable. Ce dernier aspect constitue aujourd'hui la principale limite à son large développement. À titre d'exemple, un calcul DFT avec PBE et une base def-TZVP pour tous les atomes donne une énergie de formation du cluster  $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  plus basse d'environ 40 kcal.mol<sup>-1</sup> (sur 904 kcal.mol<sup>-1</sup>) que par calcul MP2 selon la méthode utilisée dans ce travail.

Afin d'améliorer le paramétrage effectué, on envisage aujourd'hui deux approches principales.

La première consiste en l'intégration non pas d'une seule courbe de dissociation d'une molécule d'eau du cluster  $\text{An}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_{10}$  dans les données de références QM, mais de l'ensemble des courbes de dissociation d'une molécule d'eau du cluster considéré (dissociation calculée pour chacune des molécules d'eau); et ce, pour différentes stœchiométries (clusters à 8, 9, 10 molécules d'eau). Cette approche présente l'avantage de prendre en compte davantage de géométries et ainsi de moyenner les compensations d'erreurs dans les énergies d'interaction.

La deuxième perspective d'amélioration retenue, est la prise en compte dans le paramétrage

de géométries de clusters  $\text{An}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_n$ , représentatives de la solution. Dans l'esprit de la méthode employée par Galbis *et al.* [135], ceci peut être envisagé comme suit :

- de la dynamique moléculaire de l' $\text{An}^{\text{IV}}$  réalisée en phase aqueuse, on extrait un grand nombre d'instantanés (ou snapshots) ;
- on isole le système  $\{\text{An}^{\text{IV}}, \text{première sphère de solvatation}\}$  dans chaque instantané retenu ;
- selon la même démarche que pour les clusters en phase gaz, on réalise des calculs QM pour chacun des complexes extrait (énergies de formation, énergies d'interaction des molécules d'eau avec le reste du cluster) ;
- on réajuste les paramètres du potentiel pour reproduire au mieux ces nouvelles données de référence.

Dans le cas où le champ de force est significativement modifié, il faut envisager de répéter ce processus. Ceci assurera un meilleur échantillonnage et permettra de raffiner à nouveau le modèle.

Cette dernière approche, bien que coûteuse en ressources de calcul, présente l'avantage d'échantillonner de façon statistique des structures représentatives de la phase solvatée et ainsi d'avoir des données de référence les plus pertinentes possible. On pourra noter, qu'à défaut de reparamétriser sur ces données, celles-ci pourront constituer un excellent jeu de référence pour détecter et quantifier les erreurs dans le potentiel MM.

## 5.2 Effets de coopération 1<sup>ère</sup> / 2<sup>ème</sup> sphère de solvatation

### 5.2.1 Introduction

Dans l'eau, la liaison hydrogène s'établit entre un hydrogène accepteur et un oxygène donneur d'électrons. La forte électronégativité de l'oxygène attire les électrons des hydrogènes qui lui sont liés et ces hydrogènes, ainsi appauvris, interagissent fortement avec les doublets non-liants portés par les oxygènes des molécules d'eau voisines. Lorsque les molécules d'eau se trouvent en interaction avec un cation fortement chargé, elles sont fortement polarisées et ces effets sont renforcés (cf Figure 43). La liaison hydrogène s'en trouve modifiée et la distance d'interaction entre une molécule située dans la première sphère de solvatation d'un cation et une molécule située en seconde sphère est raccourcie. Dans notre cas, les cations étudiés sont  $4+$  et l'étude de cet effet s'avère primordial. Ceci peut notamment être illustré par l'observation d'un raccourcissement d'environ 0,1 Å de cette liaison hydrogène (par comparaison à une distance d'environ 1,8 Å dans l'eau pure) par calcul de chimie quantique sur le  $\text{Th}^{\text{IV}}$  (cf Figure 45a et 45b).

Dans cette partie, les effets de coopération dans l'interaction 1<sup>ère</sup> / 2<sup>ème</sup> sphère de solvatation est étudiée dans la sphère de coordination du  $\text{Th}^{\text{IV}}$ . La mise en évidence de ces effets est réalisée par des calculs QM puis leur prise en compte dans les potentiels d'interaction classiques est discutée.

### 5.2.2 Méthodes d'évaluation

Afin d'estimer les effets de coopération entre la première et la deuxième sphère de solvatation, nous avons étudié deux clusters de thorium(IV) contenant soit une soit deux molécules d'eau en deuxième sphère. Ces deux clusters - que l'on nommera 8+2 et 9+1 d'après leur nombre de

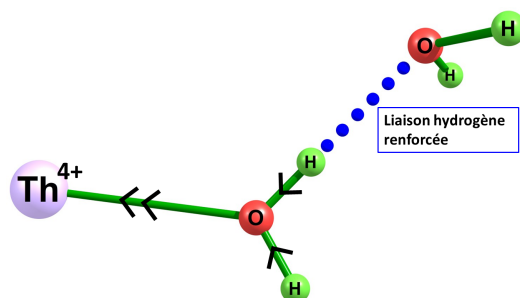


FIGURE 43 – Principe des effets de coopération 1<sup>ère</sup> / 2<sup>ème</sup> sphère de solvation

molécules d'eau respectivement en première et deuxième sphère de solvation - sont d'abord optimisés au niveau MP2 (même traitement quantique que précédemment), puis les énergies de formation ( $\Delta E_f$ ) ainsi que l'énergie d'interaction entre les molécules d'eau de deuxième sphère et le cluster central ( $E_{int}$ ) sont calculées (cf Figure 44).

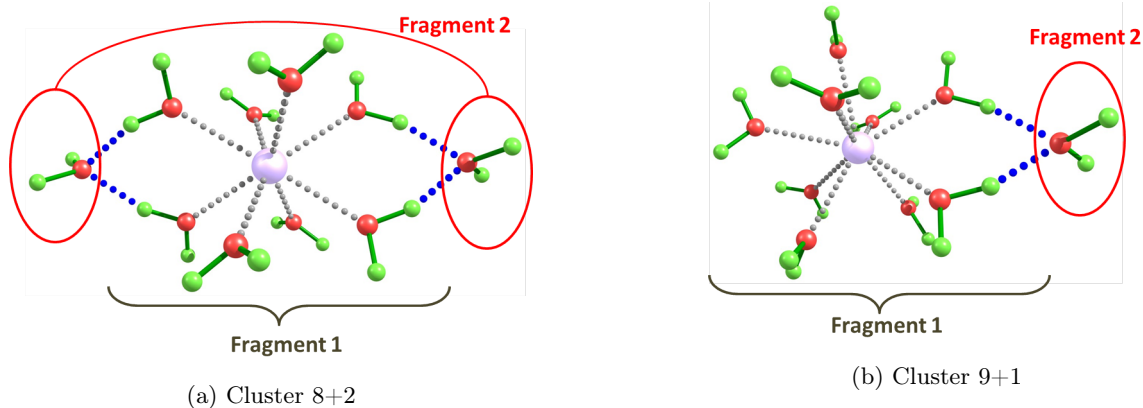


FIGURE 44 – Schéma des clusters 8+2 et 9+1 pour le calcul des effets coopératifs 1<sup>ère</sup> / 2<sup>ème</sup> sphère de solvation

Ces énergies quantiques sont ensuite comparées aux énergies MM obtenues après relaxation de la structure et sont reportées dans le Tableau 14. Les résultats MM à considérer sont ceux obtenus par le champ de force décrit précédemment noté MM-standard. On peut noter un grand manque d'énergie au niveau de l'interaction ( $E_{int}$ ) entre les molécules d'eau de deuxième sphère et le cluster central ( $\approx 10$  kcal/mol/H<sub>2</sub>O). Les énergies de formation ( $\Delta E_f$ ) ne sont, quant à elles, pas décalées d'autant.

Th(IV)	$\Delta E_f$		$E_{int}$	
	QM	MM-standard	QM	MM-standard
8+2	<b>-843,9</b>	-830,0	<b>-97,1</b>	-74,3
9+1	<b>-838,5</b>	-834,0	<b>-46,6</b>	-36,1

Tableau 14 – Quantification des effets de coopération 1<sup>ère</sup> / 2<sup>ème</sup> sphère de solvation dans les clusters 8+2 et 9+1 de Th<sup>IV</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub> : énergies de formation ( $\Delta E_f$ ) et énergies d'interaction ( $E_{int}$ ) en kcal.mol<sup>-1</sup>.

En ce qui concerne les géométries (Figures 45a, 45b, 45c et 45d), le modèle n'est pas très satisfaisant : les longueurs de liaison hydrogène des géométries classiques sont trop longues de 0,15 à 0,20 Å (correspondant à la longueur de liaison classique dans le bulk que le modèle reproduit). Il apparaît ici, sur la base des énergies et des distances, que la présence du cation renforce les interactions eau-eau de façon significative.

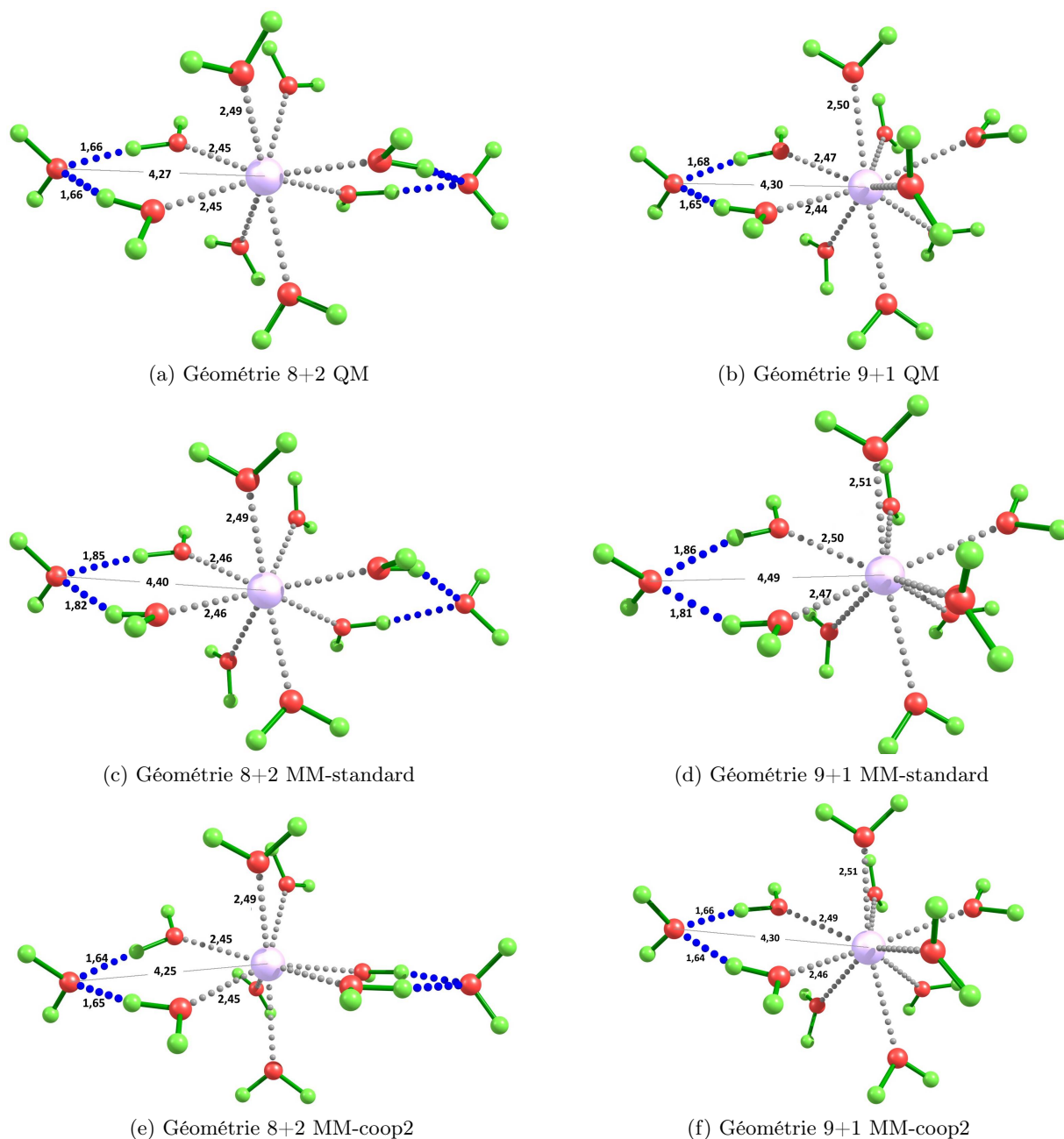


FIGURE 45 – Géométries des clusters d' $An^{IV}$  hydratés dans les configurations 8+2 et 9+1 : comparaison QM et MM

Afin d'explorer la forme de la surface de potentiel et la carte des erreurs commises (et donc des corrections à apporter), nous avons réalisé une exploration de surface sur deux dimensions

comme décrit ci-dessous.

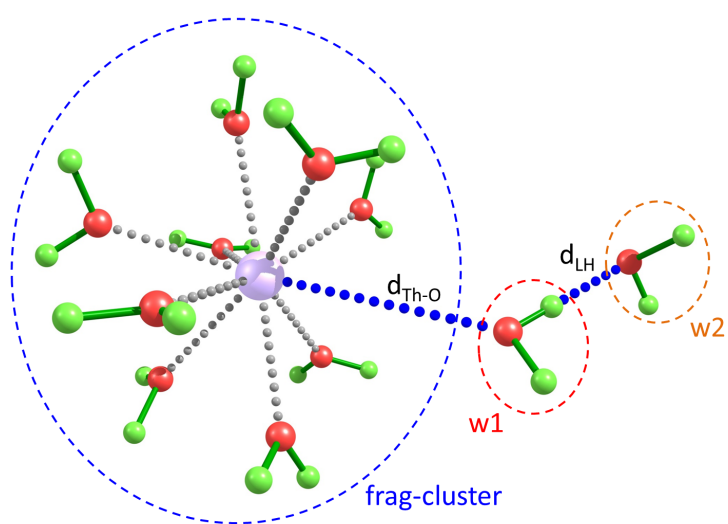


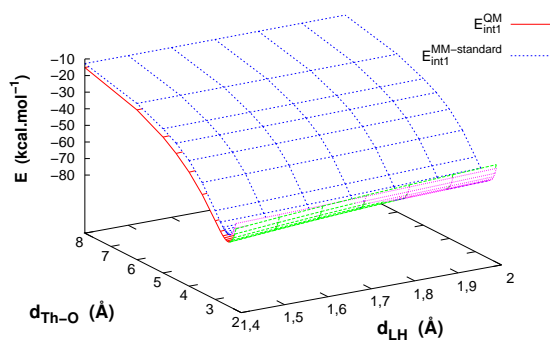
FIGURE 46 – Calcul de surface de potentiel : définition des géométries

À un cluster  $\text{Th}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ , on ajoute une molécule d'eau en interaction en seconde sphère. Cette molécule est positionnée telle qu'elle adopte une configuration favorable à la formation d'une seule liaison hydrogène (cf Figure 46). Nous réalisons ensuite le calcul de deux surfaces de potentiel correspondant à une translation de l'ensemble  $\{w1 + w2\}$  selon  $d_{\text{Th-O}}$  sur la plage  $[2,0; 8,0]$  Å et du fragment  $\{w2\}$  selon  $d_{\text{LH}}$  sur la plage  $[1,4; 2,0]$  Å. Le reste de la géométrie est conservé fixe. Pour toutes ces géométries, deux énergies d'interaction sont calculées :

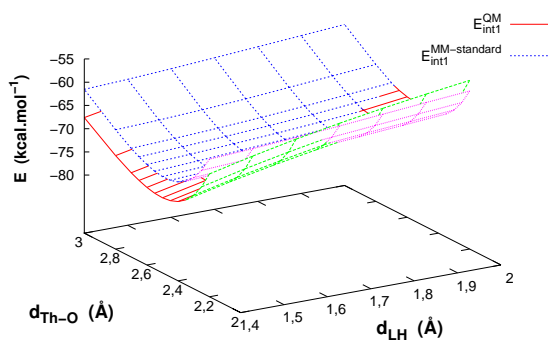
- $E_{int1}^{\text{QM}}$ , qui correspond à l'interaction entre les fragments  $\{\text{frag-cluster}\}$  et  $\{w1 + w2\}$ .
- $E_{int2}^{\text{QM}}$ , qui correspond à l'interaction entre les fragments  $\{\text{frag-cluster} + w1\}$  et  $\{w2\}$ .

Les surfaces d'énergie potentielle calculées par chimie quantique et en mécanique classique sont comparées pour les deux interactions (Figure 47). Dans le cas de  $E_{int1}$  (Figure 47a), on remarque que l'allure générale du potentiel QM est bien reproduite par le modèle classique (MM-standard). Ceci est principalement dû au fait que l'essentiel de l'interaction est déjà prise en compte dans le modèle (interaction  $\text{An}^{\text{IV}}-\text{H}_2\text{O}$  de premier ordre) et que les effets de coopération non pris en compte restent petits. En revanche, on remarque assez nettement que la dépendance de l'énergie d'interaction selon la longueur de liaison hydrogène n'est pas parfaitement reproduite (cf Figure 47b). En effet on peut noter que l'intensification de l'interaction lorsque  $d_{\text{LH}}$  est raccourcie observée au niveau QM n'est pas reproduite par le modèle MM. En ce qui concerne  $E_{int2}$  (Figure 47c), on remarque de même que le potentiel a une allure correcte mais on note un décalage en énergie et une mauvaise reproduction de la surface aux petites longueurs de liaison hydrogène. Pour une longueur de liaison hydrogène  $d_{\text{LH}} = 1,6$  Å, on note, par exemple, une erreur de  $5,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$  sur toute la gamme  $d_{\text{Th-O}} = [1,5; 2,5]$  (représentatif de la géométrie d'équilibre). Ce dernier point est dû au potentiel classique de liaison hydrogène eau-eau lui-même qui ne reproduit pas bien cette région peu pertinente dans le cas de l'eau bulk (cf Figure 48b).

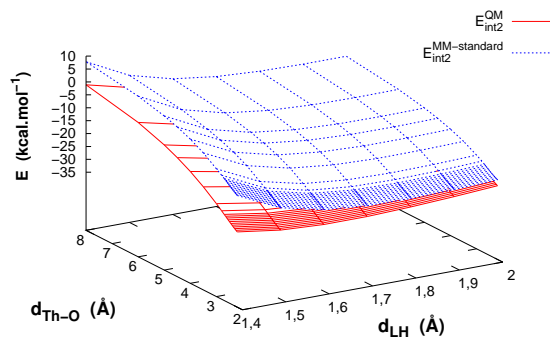
Dans les deux cas ( $E_{int1}$  et  $E_{int2}$ ), la différence d'énergie observée entre la surface de potentiel



(a) Surfaces d'énergie potentielle Eint1 : comparaison QM et MM

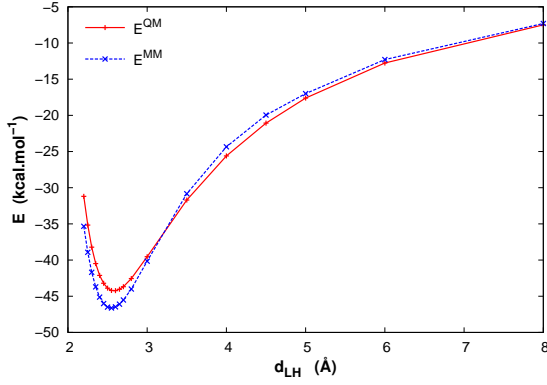


(b) Surfaces d'énergie potentielle Eint1 : comparaison QM et MM - Zoom

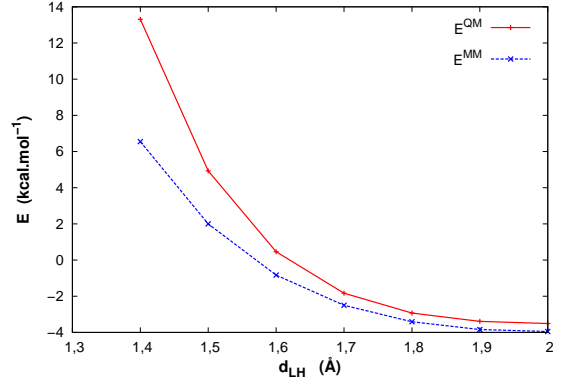


(c) Surfaces d'énergie potentielle Eint2 : comparaison QM et MM

FIGURE 47 – Graphes des potentiels QM et MM de Eint1 et Eint 2



(a)  $\Delta E_{frag-cluster/w1}^{err}$  (kcal/mol)



(b)  $\Delta E_{w1/w2}^{err}$  (kcal/mol)

FIGURE 48 – Caractérisation des erreurs dans les cas des interactions sans coopération

de référence QM et la surface MM est le résultat de deux contributions :

- les effets de coopération 1<sup>ère</sup> / 2<sup>ème</sup> sphère de solvation ;
- les erreurs de description déjà présentes dans le modèle MM pour reproduire les énergies d'interaction entre les fragments considérés.

Afin de proposer un terme de correction pertinent pour les effets coopératifs 1<sup>ère</sup> / 2<sup>ème</sup> sphère de solvation, il est important de décorréliser ces deux effets. Ceci est réalisé de la façon suivante :

Considérons l'écart entre les valeurs d'interaction QM et MM :

$$\Delta E = E_{int1}^{QM} - E_{int1}^{MM}$$

La contribution MM, peut être réécrite en séparant les termes de paires et de polarisation :

$$\Delta E = E_{int1}^{QM} - \left( E_{int1}^{paire} + E_{int1}^{pol} \right)$$

Le terme de paire peut alors être séparé en deux contributions additives :

$$\Delta E = E_{int1}^{QM} - \left( E_{frag-cluster/w1}^{paire} + E_{frag-cluster/w2}^{paire} + E_{int1}^{pol} \right)$$

Considérant maintenant que la description de polarisation et que l'interaction  $E_{frag-cluster/w2}^{paire}$  (par sa distance relativement élevée) sont justes, et que la différence d'énergie résulte du terme de coopération non pris en compte additionné d'une erreur commise dans le potentiel  $E_{frag-cluster/w1}^{paire}$ . On obtient le terme de correction pour la coopération :

$$E_{int1}^{coop} = E_{int1}^{QM} - E_{int1}^{MM} + \Delta E_{frag-cluster/w1}^{err} \quad (48)$$

De la même façon pour l'interaction 2 :

$$E_{int2}^{coop} = E_{int2}^{QM} - E_{int2}^{MM} - \Delta E_{w1/w2}^{err} \quad (49)$$

Les erreurs sur les interactions “pure”  $\Delta E_{frag-cluster/w1}^{err}$  et  $\Delta E_{w1/w2}^{err}$  sont déterminées dans les configurations considérées dans le calcul des surfaces de potentiel respectivement entre {frag-cluster} et {w1} en l’absence de {w2} et entre {w1} et {w2} en l’absence de {frag-cluster}. Après correction de ces erreurs, on obtient les deux surfaces d’énergie de coopération recherchées  $E^{coop}$  présentées Figure 49. Ces deux surfaces se confondent. Nos hypothèses de travail apparaissant satisfaisantes, le travail sur ce terme de coopération pourra continuer sur les surfaces  $E_{int1}^{coop}$  et  $E_{int2}^{coop}$  telles que définies ci-dessus.

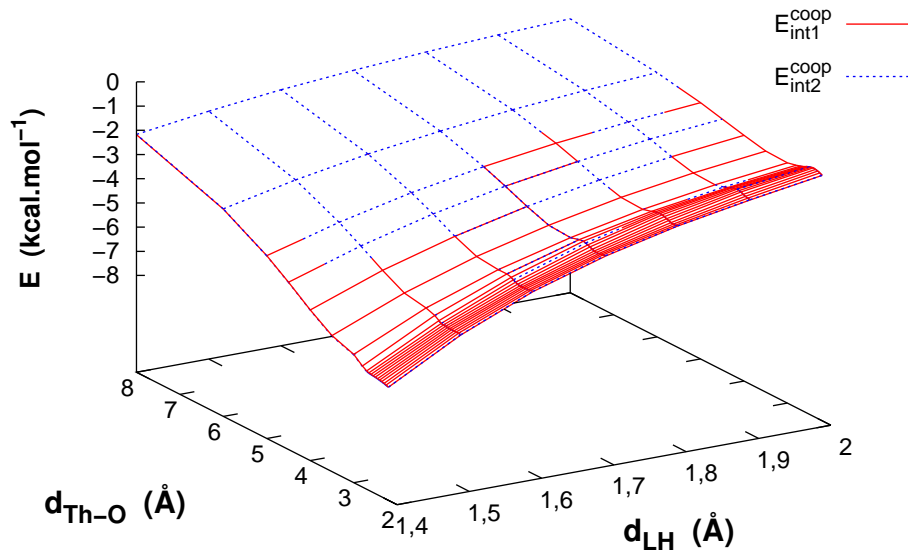


FIGURE 49 – Surface d’énergie potentielle  $E_{coop}$  : comparaison des résultats obtenus pour  $E_{int1}$  et  $E_{int2}$

### 5.2.3 Paramétrage du modèle de coopération actuel du champ de force TCPE

Ces effets de coopération 1<sup>ère</sup> / 2<sup>ème</sup> sphère de solvation autour d’un métal peuvent être pris en compte dans le modèle TCPE par l’ajout d’un terme correctif au potentiel de la liaison hydrogène. Lorsqu’une molécule d’eau se trouve en première sphère de solvation d’un ion, à la liaison hydrogène que celle-ci va former avec ses voisines on va ajouter le terme de correction suivant :

$$E_{coop} = \begin{cases} d_{coop} \times \exp\left(-\frac{(R_{An-O} - R_{coop})^2}{\gamma_{coop}}\right) & , R_{An-O} \geq R_{coop} \\ d_{coop} & , R_{An-O} < R_{coop} \end{cases} \quad (50)$$

où la distance  $R_{An-O}$  est la distance entre l’actinide et l’oxygène de la molécule d’eau de



première sphère.  $R_{coop}$ ,  $\gamma_{coop}$  et  $d_{coop}$  sont des paramètres ajustables. Le potentiel initial (appelé MM\_standard) additionné de cette correction de coopération sera nommé MM\_coop1.

Afin d'ajuster le paramètre d'amplitude  $d_{coop}$  nous nous sommes appuyés sur les énergies d'interaction des molécules d'eau de sphère externe avec le complexe ( $E_{int}$ ) dans les clusters 8+2 et 9+1. Nous avons choisi ici d'utiliser les énergies d'interaction plutôt que les énergies de formation des clusters afin d'éviter de compenser les erreurs déjà présentes sur les énergies de formation des clusters  $An^{IV}(H_2O)_8$  et  $An^{IV}(H_2O)_9$ . On évite ainsi de compenser N fois (N étant le nombre de molécules d'eau de deuxième sphère de solvation) les erreurs d'énergies commises dans la description de la première sphère. Les paramètres de la gaussienne seront ajustés pour le thorium(IV) sur la surface de potentiel calculée puis étendus aux autres éléments. Les paramètres obtenus pour le thorium(IV) sont reportés dans le Tableau 15.

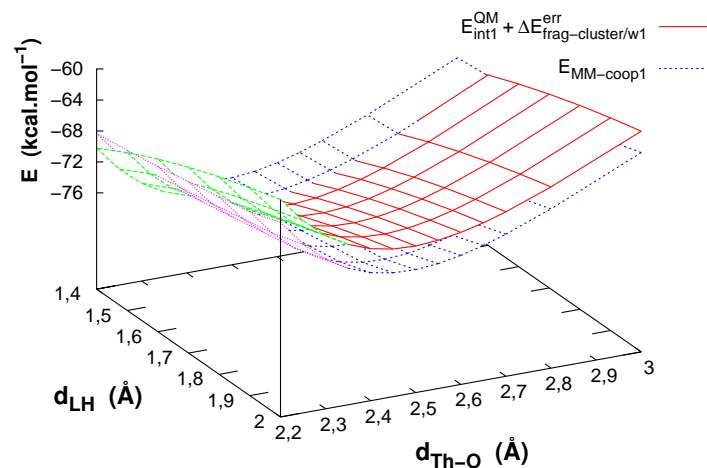
$R_{coop}$	$d_{coop}$	$\gamma_{coop}$
3,0	6,2	0,1

Tableau 15 – Paramètres du modèle de coopération “coop1” pour l’ion  $Th^{4+}$

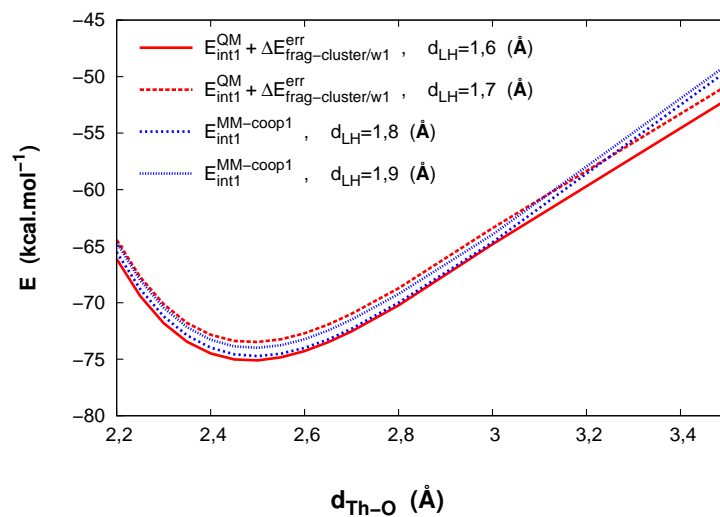
Th(IV)	$\Delta E_f$				$E_{int}$			
Cluster	QM	MM-standard	MM-coop1	MM-coop2	QM	MM-standard	MM-coop1	MM-coop2
8+2	<b>-843,9</b>	-830,0	-852,2	-844,8	<b>-97,1</b>	-74,3	-96,0	89,5
9+1	<b>-838,5</b>	-834,0	-845,1	-840,5	<b>-46,6</b>	-36,1	-47,0	42,9

Tableau 16 – Quantification des effets de coopération 1<sup>ère</sup> / 2<sup>ème</sup> sphère de solvation dans les clusters 8+2 et 9+1 de  $Th^{IV}(H_2O)_{10}$  : énergies de formation ( $\Delta E_f$ ) et énergies d'interaction ( $E_{int}$ ) en kcal/mol

Les énergies de formation ( $\Delta E_f$ ) des clusters 8+2 et 9+1 ainsi que les énergies d'interaction ( $E_{int}$ ) associées sont reportées dans le Tableau 16 sous la notation « MM-coop1 ». Les énergies d'interaction sont bien reproduites (les paramètres sont ajustés pour les reproduire). Cependant, les énergies de formation des clusters sont anormalement basses (8,3 et 6,6 kcal/mol d'erreur pour les structures 8+2 et 9+1 respectivement). Ceci est notamment dû au fait que le modèle n'induit pas de contrainte géométrique forte (à cause de la trop grande longueur de liaison hydrogène) qui devrait déstabiliser un peu les clusters (effet qui est aussi responsable de la compensation d'erreur observée dans le cas du modèle sans coopération). Les géométries MM ne sont pas modifiées par l'ajout du potentiel de coopération et ne sont donc pas reportées. La surface de potentiel  $E_{int1}$  du modèle MM-coop1 (Figure 50a) ne reproduit pas correctement la surface QM - en particulier la dépendance selon la longueur de liaison hydrogène. Toutefois, sachant que la longueur de cette liaison hydrogène n'est pas bien reproduite par ce modèle de champ de force, il apparaît plus pertinent de considérer l'existence de cette erreur de géométrie et de comparer les énergies d'interaction pour les longueurs de liaisons hydrogène correspondant au minimum de chacun des modèles. C'est pourquoi on compare dans la Figure 50b les courbes de potentiel QM correspondant à des distances de liaison hydrogène de 1,6 et 1,7 Å aux courbes du modèle



(a) Surface d'énergie potentielle  $E_{int1}$  : comparaison QM / MM-coop1.



(b) Comparaison des énergies potentielles  $E_{int1}^{MM-coop1}$  et  $E_{int1}^{QM}$  aux longueurs d'équilibre respectives des surfaces QM et MM.

FIGURE 50 – Coopération 1<sup>ère</sup> / 2<sup>ème</sup> sphère : comparaison du modèle MM-coop1 aux résultats QM.

MM-coop1 correspondant à des longueurs de liaison hydrogène de 1,8 et 1,9 Å. On note une bonne comparaison entre ces deux courbes sur la plage de distances  $\text{Th}^{\text{IV}}\text{-OH}_2 = [2,2; 3,0]$  Å. Pour des distances plus grandes, la courbe MM décroche de la courbe QM. Ceci est dû au fait que le terme de coopération est atténué progressivement à partir de cette distance  $R_{coop}$  afin de ne pas risquer de stabiliser des liaisons hydrogènes entre la 2<sup>ème</sup> et la 3<sup>ème</sup> sphère (ou bulk) de solvation. En outre, il faut garder à l’esprit que cette courbe est réalisée sans relaxation et que, par conséquent, la première sphère de solvation n’est pas relaxée. Ces géométries éloignées sont indicatives de l’allure du potentiel mais non-représentatives de la solution (où il est irréaliste de laisser un “trou” dans la sphère de solvation après départ d’une molécule d’eau). S’écarter du potentiel quantique dans cette zone, ne constitue donc nullement un problème.

Finalement, la correction de liaison hydrogène actuellement implémentée dans TCPE permet de corriger les énergies d’interaction mais ne permet pas de converger vers les bonnes géométries et surestime la stabilisation du cluster au global. Il apparaît donc souhaitable d’étudier les améliorations possibles pour cette correction de coopération.

#### 5.2.4 Amélioration de la correction

Afin d’examiner plus précisément la correction proposée, nous avons calculé la courbe de potentiel de dissociation QM d’une molécule d’eau du cluster  $\text{Th}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_{10}$  en laissant le cluster relaxer à chaque point. Les résultats sont présentés Figure 51. L’allure obtenue pour le modèle MM-coop1 n’est pas totalement satisfaisante et montre l’imperfection de ce terme de correction (qui constitue une première prise en compte des effets de coopération). Notons que les erreurs d’énergie considérées ici ne sont pas colossales, mais nous pouvons nous attendre à ce qu’une mauvaise reproduction de l’allure de cette courbe induise quelques artéfacts si l’on étudie les phénomènes d’échanges de molécules d’eau entre la première et la seconde sphère de solvation.

Afin de proposer une autre forme de correction plus adaptée, nous repartons de la surface de potentiel de coopération discutée plus tôt. Pour reproduire le raccourcissement de la liaison hydrogène (1,66 Å dans le cluster 8+2), il apparaît que, à l’instar de la façon dont est défini le terme de coopération dans les interactions eau-eau de TCPE, une méthode efficace est de moduler l’amplitude du terme de répulsion O-H. De plus, on observe que sur la plage  $d_{\text{Th-O}} \in [2, 2; 3, 0]$  Å et  $d_{\text{LH}} \in [1, 5; 2, 0]$  Å la dépendance en  $d_{\text{Th-O}}$  est faible. Nous considérerons donc un terme de stabilisation défini par :

$$E_{coop} = -a \times \exp(-5,77 \times r_{OH}) - b \quad (51)$$

L’exposant 5,77 est repris du potentiel de répulsion  $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}\text{-H}_{\text{H}_2\text{O}}$  de TCPE. Dans l’intention de fournir un potentiel de correction permettant au potentiel global de reproduire au mieux les interactions calculées par chimie quantique, nous ajusterons ce terme de coopération sur la surface  $E_{coop}^{int2} + \Delta E_{w1/w2}^{err}$  issue du calcul de  $E_{int2}$  (Figure 52); l’inclusion de l’erreur  $\Delta E_{w1/w2}^{err}$  étant motivé par le fait que, contrairement aux erreurs sur le potentiel  $\text{Th}^{\text{IV}}\text{-H}_2\text{O}$  qui dépendent de la conformation du cluster choisie pour travailler, cette erreur là sera répétée pour chaque liaison hydrogène formée et doit être corrigée autant de fois par le terme de correction en cours

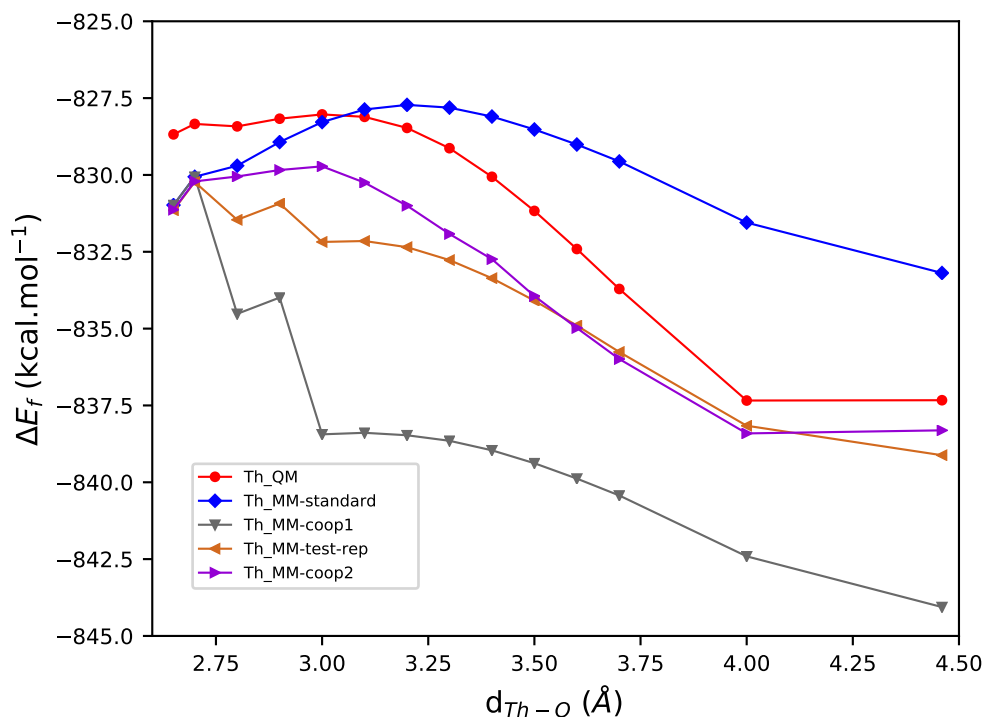


FIGURE 51 – Potentiel de dissociation relaxée de  $\text{Th}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_{10}$  : comparaison entre les résultats QM et les différents modèles MM considérés

de paramétrage.

Après ajustement de la surface on obtient les paramètres  $a=38000$  kcal/mol et  $b=2,0$  kcal/mol. Le potentiel de correction ajusté est très proche de la surface d'erreur à reproduire, ce qui valide la forme du potentiel de correction choisi. La correction proposée ne peut être correctement implémentée dans Polaris pour le moment car ces formes analytiques ne sont pas disponibles pour ce cas. Afin de tester cette forme, on modifie directement les interactions eau-eau du modèle (ceci peut être réalisé pour faire un test étant donné qu'il n'y a pas, dans les courbes calculées, de liaison hydrogène "normale", *i.e.* bulk). Le paramètre d'amplitude de répulsion  $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}\text{-H}_{\text{H}_2\text{O}}$  est abaissé de 68000 à 30000 kcal.mol<sup>-1</sup>. Par ailleurs, on fixe l'amplitude du terme de correction "régulier" (décrit et utilisé précédemment pour la potentiel de coopération de MM-coop1) à 2,0. Le potentiel de dissociation relaxé de  $\text{Th}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_{10}$  pour le nouveau modèle est reporté Figure 51 sous la légende Th\_MM-test-rep. On note une nette amélioration par rapport à la correction précédente. Toutefois, la barrière de potentiel n'est toujours pas très bien décrite et présente les artéfacts observés pour la correction utilisant la forme analytique implémentée dans Polaris (dans une moindre mesure ce qui est à mettre en relation avec l'amplitude de ce terme). Ces derniers sont dus au fait que la correction ne comporte pas de terme de contrainte de géométrie de la liaison hydrogène pour s'appliquer. C'est-à-dire que son amplitude n'est pas modulée par des termes qui contraignent les molécules d'eau à s'orienter dans une conformation favorable à la formation d'une liaison hydrogène comme c'est le cas pour la liaison hydrogène standard. Afin de pallier ce problème, nous supprimons le terme de correction "régulier" et nous augmentons

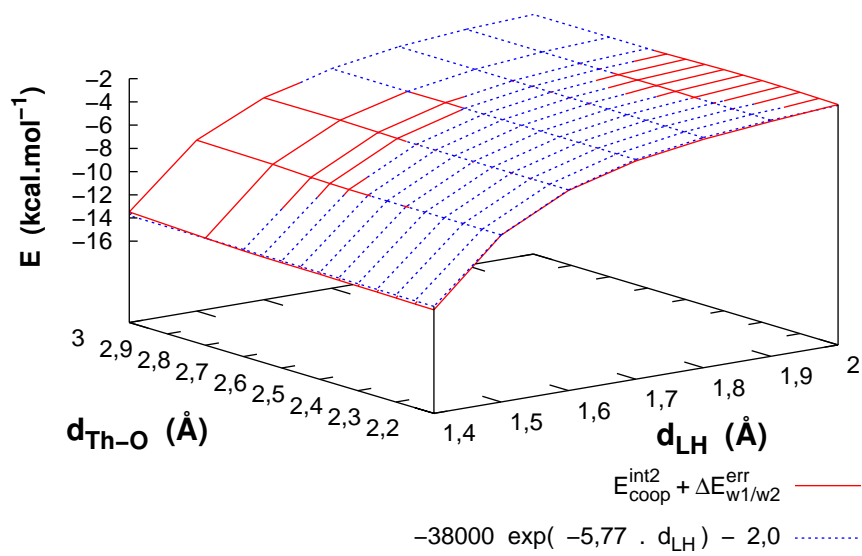


FIGURE 52 – Surface de potentiel  $E_{coop}^{int2} + \Delta E_{w1/w2}^{err}$  issue de Eint2 et ajustement de la correction associée

l'amplitude de la liaison hydrogène "naturelle" d'environ  $2,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$  ( $2,5$  après ajustement), appliquant ainsi à la correction les contraintes géométriques de la liaison hydrogène standard. Ce nouveau potentiel donne la courbe de dissociation  $\text{Th\_MM-coop2}$  présentée Figure 51. On a maintenant un très bon accord sur l'allure de la courbe entre le potentiel QM et le modèle. Le seul bémol est un décalage entre les deux courbes mais celui-ci est faible et vient d'une petite erreur de description des clusters  $\text{Th}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_n$  dans leur ensemble.

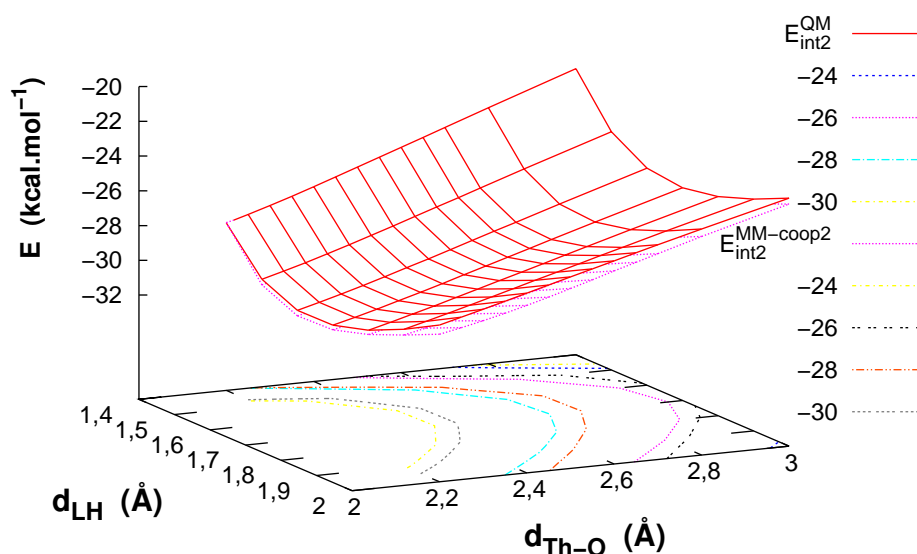


FIGURE 53 – Surface de potentiel  $E_{int2}$  : comparaison QM et MM-coop2

Par ailleurs le potentiel  $E_{int2}$  (Figure 53) est très bien reproduit (on enregistre une erreur inférieure à  $1 \text{ kcal/mol}$  sur la plage de distances tracées). Les géométries et énergies de formation des clusters  $8+2$  et  $9+1$  résultants de ce modèle sont en très bon accord avec la référence QM (reportés resp. Figures 45e et 45f et Tableau 16). Seules les énergies d'interaction des molécules d'eau de deuxième sphère avec le reste du cluster sont légèrement sous-estimées ( $\approx 4 \text{ kcal/mol/interaction}$ ).

En conclusion, nous avons montré que :

- pour reproduire l'allure de la courbe de dissociation relaxée, il est nécessaire d'introduire des contraintes d'orientation sur le terme de coopération (ici, on utilise ceux définis dans le modèle d'eau pour la liaison hydrogène eau-eau dans des conditions normales) ;
- pour reproduire le raccourcissement de la liaison hydrogène observé sur les structures quantiques il suffit de réduire l'amplitude de la répulsion  $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}\text{-H}_{\text{H}_2\text{O}}$  comme cela est fait pour tenir compte des effets de coopération des liaisons hydrogène dans le modèle de l'eau ;

- qu'il est possible en associant ces deux critères de produire une correction de bonne qualité pour tenir compte des effets de coopération 1<sup>ère</sup> / 2<sup>ème</sup> sphère de solvation.

Ce modèle apparaît comme une perspective d'amélioration du terme de coopération très intéressante, puisqu'il permet de reproduire correctement les géométries et énergies des systèmes tout en étant très simple.

## 6 Conclusion et perspectives

Dans cette partie, nous avons proposé une approche de paramétrage d'un champ de force  $An^{IV} - H_2O$  à partir de données *ab initio*. Des potentiels pour la série des ions tétravalents {Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk} ont été paramétrés, les simulations de dynamique moléculaire associées ont été réalisées et les résultats structuraux sur l'hydratation de ces actinides ont été analysés et confrontés aux données expérimentales de la littérature. Nous avons pu montrer un très bon accord entre les distances simulées et expérimentales sans que celles-ci n'aient été ajustées. Les nombres de coordination sont, quant à eux, assez bien reproduits mais il semble que leur diminution le long de la série ne soit pas assez prononcée et les nombres de coordination pour  $Bk^{IV}$  et  $Pu^{IV}$  restent manifestement surestimés.

Dans un deuxième temps, la sensibilité de la dynamique moléculaire au potentiel classique a été mise en évidence sur le Berkelium pour lequel on a montré que la coordination est sensible au jeu de paramètres utilisé. Une discussion plus approfondie de la méthode de paramétrage ainsi que de la forme du potentiel retenu a été conduite.

En ce qui concerne la méthode de paramétrage, il ressort que la prise en compte d'une seule courbe de dissociation ne soit pas tout à fait suffisante. En effet, on note que le choix d'une courbe de dissociation particulière pour ajuster le potentiel nous place dans le cas où les paramètres seront ajustés pour compenser les erreurs dans une configuration particulière qui n'est pas nécessairement représentative de l'organisation - et donc de l'erreur - moyenne qui sera observée en solution. Afin d'améliorer cet aspect, deux pistes ont été proposées. La première est d'intégrer, lors du paramétrage, un ensemble de courbes de dissociations différentes (molécules d'eau différentes d'un même cluster et clusters de stœchiométries différentes). La seconde est la correction du potentiel par ajout de données d'énergies d'interaction issues de structures représentatives de la phase aqueuse (issues de la dynamique moléculaire). Ces données permettraient dans un premier temps d'identifier les configurations les plus problématiques puis pourront servir de données de référence pour l'affinement des paramètres obtenus.

Quant à la forme analytique du potentiel, on a démontré l'importance de la prise en compte de l'effet du cation  $An^{IV}$  sur l'interaction de liaison hydrogène entre les molécules d'eau de la première sphère de solvatation et celles de la deuxième sphère de solvatation à partir de données de chimie quantique. La correction initialement prévue dans le modèle TCPE a été paramétrée et une amélioration de cette dernière a finalement été proposée. L'implémentation de cette nouvelle correction dans le code PolarisMD ainsi que l'étude de son influence sur les simulations d'hydratation feront l'objet d'une prochaine étude et constitue un point de développement rarement évoqué dans la littérature.

Enfin, l'identification de limites et de perspectives d'amélioration du modèle et de la méthode de paramétrage présentés dans la dernière partie de ce travail ne doit pas faire oublier la qualité déjà satisfaisante des champs de force développés. La discussion de ces perspectives d'amélioration traduit plutôt une volonté de séparer et quantifier les sources d'erreurs et d'envisager des solutions afin d'accroître la précision de la description classique et ainsi promouvoir l'emploi d'approches *ab initio* essentielles à un paramétrage précis des potentiels classiques. L'amélioration des méthodes



et potentiels s'inscrit dans la poursuite d'une « précision chimique » attendue pour les champs de force et indispensable à l'obtention de résultats fiables et de bonne qualité par dynamique moléculaire classique.

# Conclusion générale

L'objectif de ce travail est de combiner des méthodes de chimie théoriques aux données expérimentales afin de déterminer la spéciation du Pu(IV) en phase solvatée et en particulier dans une phase organique contenant un extractant.

De façon à répondre à cet objectif, nous avons, dans un premier temps étudié la complexation du plutonium(IV) dans la phase organique au moyen de méthodes de chimie quantique couplées à des données thermodynamiques et spectroscopiques expérimentales (EXAFS, UV-visible). Cette approche nous a permis d'identifier la formation de plusieurs complexes présentant des modes de coordination de l'extractant au plutonium différents variant selon la structure de l'extractant et les conditions opératoires. Ces résultats ont d'ores et déjà permis de reconsidérer l'origine des différences de sélectivité des extractants de la famille des N,N-dialkylamides (et familles proches) ainsi que la thermodynamique d'extraction.

Cependant, si la détermination de la sphère de coordination du plutonium constitue un premier pas essentiel vers la rationalisation de l'extraction, elle n'est pas suffisante et il convient d'étudier en sus la solvataion des complexes formés au travers des interactions de ces espèces avec la phase solvant et la structuration moléculaire induite dans la phase organique. D'un point de vue théorique, la méthode la plus adaptée pour réaliser ce travail est la dynamique moléculaire classique. Comme il n'existe pas de champs de force pour décrire le plutonium(IV), nous avons entrepris son paramétrage. Ce travail de développement a débuté par le paramétrage de la série des actinides de Th à Bk au degré d'oxydation IV dans l'eau. L'objectif était, outre de proposer un potentiel  $An^{IV}-H_2O$ , de mettre au point une approche de paramétrage *ab initio* robuste pour développer des champs de force fiables. Les résultats obtenus avec les potentiels développés sont très encourageants et des perspectives d'amélioration tant sur le potentiel que sur la méthode de paramétrage ont été identifiées. Nous n'envisageons pas ce travail comme une proposition définitive de potentiel et de méthode de développement de champ de force mais comme une contribution à la mise en place d'approches *ab initio* de paramétrage de champs de force rigoureuses qui permettront à terme de produire des potentiels d'une précision suffisante pour assurer une fiabilité accrue des résultats de dynamique moléculaire classique.

Finalement, nous espérons, au travers de cette thèse, avoir contribué à développer des méthodes et approches de chimie théorique complémentaires de l'expérience qui permettront une meilleure description des solutions d'actinides.

## Références

- [1] D. M. Templeton, F. Ariese, R. Cornelis, L. G. Danielsson, H. Muntau, H. P. Van Leeuwen, and R. Lobinski. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure and Applied Chemistry*, 72(8) :1453–1470, 2000. 12
- [2] T. H. Siddall. Effects of structure of N,N-disubstituted amides on their extraction of actinide and zirconium nitrates and of nitric acid. *Journal of Physical Chemistry*, 64(12) :1863–1866, 1960. 14
- [3] J. S. Fritz and G. M. Orf. Extraction of metal-ions with N,N-disubstituted amides. *Analytical Chemistry*, 47(12) :2043–2045, 1975. 14
- [4] G. M. Gasparini and G. Grossi. Long-chain disubstituted aliphatic amides as extracting agents in industrial applications of solvent-extraction. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 4(6) :1233–1271, 1986. 14
- [5] N. Condamines and C. Musikas. The extraction by N,N-dialkylamides. 2. Extraction of Actinide cations. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 10(1) :69–100, 1992. 14, 16, 19
- [6] C. Musikas and H. Hubert. Extraction by N,N'-tetraalkylmalonamides. 2. Extraction of metallic-ions. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 5(5) :877–893, 1987. 14
- [7] P. B. Ruikar, M. S. Nagar, S. A. Pai, and M. S. Subramanian. Extraction of Uranium(VI) and Plutonium(IV) with some aliphatic amides. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry - Articles*, 150(2) :473–481, 1991. 14
- [8] D. R. Prabhu, G. R. Mahajan, G. M. Nair, and M. S. Subramanian. Extraction of Uranium(VI) and Plutonium(IV) with unsymmetrical monoamides. *Radiochimica Acta*, 60(2-3) :109–113, 1993. 14
- [9] D. R. Prabhu, G. R. Mahajan, and G. M. Nair. Di(2-ethyl hexyl)butyramide and di(2-ethyl hexyl)isobutyramide as extractants for uranium(VI) and plutonium(IV). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 224(1-2) :113–117, 1997. 14, 16, 19
- [10] P. N. Pathak, D. R. Prabhu, Neelam Kumari, A. S. Kanekar, and V. K. Manchanda. Evaluation of N,N-dihexyloctanamide as an alternative extractant for spent fuel reprocessing : batch and mixer settler studies. *Desalination and Water Treatment*, 38(1-3) :40–45, 2012. 14
- [11] G. M. Nair, G. R. Mahajan, and D. R. Prabhu. Extraction of Uranium(VI) and Plutonium(IV) with some high-molecular-weight aliphatic monoamides from nitric acid medium. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry - Articles*, 191(2) :323–330, 1995. 14
- [12] S. Suzuki, K. Tamura, S. Tachimori, and Y. Usui. Extraction of uranium (VI) and plutonium (IV) from nitric acid solution by substituted cyclic amides. *Solvent Extraction Research and Development - Japan*, 6 :72–79, 1999. 14
- [13] K. K. Gupta, V. K. Manchanda, M. S. Subramanian, and R. K. Singh. N,N-Dihexyl hexanamide : A promising extractant for nuclear fuel reprocessing. *Separation Science and Technology*, 35(10) :1603–1617, 2000. 14

- [14] T. Vasudevan, M. S. Murali, M. S. Nagar, and J. N. Mathur. Extraction of U(VI) from nitrate and thiocyanate media with monoamides. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 20(6) :665–686, 2002. 14, 19
- [15] V. K. Manchanda and P. N. Pathak. Amides and diamides as promising extractants in the back end of the nuclear fuel cycle : an overview. *Separation and Purification Technology*, 35(2) :85–103, 2004. 14
- [16] Y. Cui, G. X. Sun, Z. W. Zhang, Y. X. Li, and S. X. Sun. Extraction of U(VI) with unsymmetrical N-methyl-N-decylalkylamide in toluene. *Radiochimica Acta*, 93(5) :287–290, 2005. 14
- [17] F. Rodrigues, G. Ferru, L. Berthon, N. Boubals, P. Guilbaud, C. Sorel, O. Diat, P. Bauduin, J. P. Simonin, J. P. Morel, N. Morel-Desrosiers, and M. C. Charbonnel. New insights into the extraction of uranium(VI) by an N,N-dialkylamide. *Molecular Physics*, 112(9-10) :1362–1374, 2014. 14, 19, 67
- [18] N. Sieffert and G. Wipff. Uranyl extraction by N,N-dialkylamide ligands studied using static and dynamic DFT simulations. *Dalton Transactions*, 44(6) :2623–2638, 2015. 14
- [19] P. K. Verma, P. N. Pathak, N. Kumari, B. Sadhu, M. Sundararajan, V. K. Aswal, and P. K. Mohapatra. Effect of Successive Alkylation of N,N-Dialkyl Amides on the Complexation Behavior of Uranium and Thorium : Solvent Extraction, Small Angle Neutron Scattering, and Computational Studies. *Journal of Physical Chemistry B*, 118(49) :14388–14396, 2014. 14
- [20] N. Condamines. *Contribution à l'étude de l'extraction d'acides minéraux et de cations actinides au degré d'oxydation (IV) et (VI) par des N,N-dialkylamides*. PhD thesis, Université Paris VI, 1990. 16, 17, 20, 22
- [21] G. Ferru. *Spéciation moléculaire et supramoléculaire des systèmes extractants à base monoamides*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2013. 16, 17, 18
- [22] F. Rodrigues. Rapport interne. Technical report, CEA, 2016. 18, 20, 22, 24, 35, 36
- [23] E. Acher, Y. H. Cherkaski, T. Dumas, C. Tamain, D. Guillaumont, N. Boubals, G. Javierre, C. Hennig, P. L. Solar, and M. C. Charbonnel. Structures of Plutonium(IV) and Uranium(VI) with N,N-Dialkyl Amides from Crystallography, X-ray Absorption Spectra, and Theoretical Calculations. *Inorganic Chemistry*, 55(11) :5558–5569, 2016. 19, 37, 40
- [24] P. Maes. Apport de la spectrométrie de masse à ionisation électrospray pour la caractérisation de complexes actinides-ligands monoamides. Master's thesis, 2012. 21
- [25] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23) :13244–13249, 1992. 25
- [26] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18) :3865–3868, 1996. 25
- [27] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *Journal of Chemical Physics*, 105(22) :9982–9985, 1996. 25

- [28] W. Kuchle, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss. Energy-adjusted pseudopotentials for the actinides - Parameter sets and test calculations for Thorium and Thorium monoxide. *Journal of Chemical Physics*, 100(10) :7535–7542, 1994. 25
- [29] X. Y. Cao, M. Dolg, and H. Stoll. Valence basis sets for relativistic energy-consistent small-core actinide pseudopotentials. *Journal of Chemical Physics*, 118(2) :487–496, 2003. 25
- [30] X. Y. Cao and M. Dolg. Segmented contraction scheme for small-core actinide pseudopotential basis sets. *Journal of Molecular Structure - Teochem*, 673(1-3) :203–209, 2004. 25
- [31] A. Schafer, C. Huber, and R. Ahlrichs. Fully optimized contracted gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *Journal of Chemical Physics*, 100(8) :5829–5835, 1994. 25
- [32] T. H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. 1. The atoms Boron through Neon and Hydrogen. *Journal of Chemical Physics*, 90(2) :1007–1023, 1989. 25
- [33] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09, Revision B.01, 2009. 25
- [34] R. Ahlrichs, M. Bar, M. Haser, H. Horn, and C. Kolmel. Electronic structure calculations on workstation computers - The program system Turbomole. *Chemical Physics Letters*, 162(3) :165–169, 1989. 25
- [35] J. Tomasi, B. Mennucci, and R. Cammi. Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical Reviews*, 105(8) :2999–3093, 2005. 25
- [36] A. Klamt and G. Schuurmann. Cosmo : a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, pages 799–805, 1993. 25
- [37] M. Sulka, L. Cantrel, and V. Vallet. Theoretical Study of Plutonium(IV) Complexes Formed within the PUREX Process : A Proposal of a Plutonium Surrogate in Fire Conditions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(43) :10073–10080, 2014. 25

- [38] S. F. Boys and F. Bernardi. Calculation of small molecular interactions by differences of separate total energies - some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*, 19(4) :553, 1970. 27
- [39] D. C. Koningsberger, B. L. Mojet, G. E. van Dorssen, and D. E. Ramaker. XAFS spectroscopy ; fundamental principles and data analysis. *Topics in Catalysis*, 10(3-4) :143–155, 2000. 28
- [40] J. J. Rehr, J. J. Kas, M. P. Prange, A. P. Sorini, Y. Takimoto, and F. Vila. Ab initio theory and calculations of X-ray spectra. *Comptes Rendus Physique*, 10(6) :548–559, 2009. 29
- [41] D. E. Sayers, E. A. Stern, and F. W. Lytle. New technique for investigating noncrystalline structures - Fourier analysis of Extended X-ray Absorption Fine Structure. *Physical Review Letters*, 27(18) :1204, 1971. 29
- [42] J. J. Rehr, J. J. Kas, F. D. Vila, M. P. Prange, and K. Jorissen. Parameter-free calculations of X-ray spectra with FEFF9. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(21) :5503–5513, 2010. 29
- [43] <http://xafs.org/Software>. 29
- [44] K. Provost, E. C. Beret, D. Muller, E. S. Marcos, and A. Michalowicz. *Impact of the number of fitted Debye-Waller factors on EXAFS fitting*, volume 430 of *Journal of Physics Conference Series*. Iop Publishing Ltd, 2013. XAFS15 Proceedings Paper 15th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS) JUL 22-28, 2012 Beijing. 30
- [45] N. L. Banik, V. Vallet, F. Réal, R. M. Belmecheri, B. Schimmelpfennig, J. Rothe, R. Marsac, P. Lindqvist-Reis, C. Walther, M. A. Denecke, and C. M. Marquardt. 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 Transactions*, 45(2) :453–457, 2016. 31, 68, 84, 85
- [46] J. Rothe, M. A. Denecke, V. Neck, R. Muller, and J. I. Kim. XAFS investigation of the structure of aqueous thorium(IV) species, colloids, and solid thorium(IV) oxide/hydroxide. *Inorganic Chemistry*, 41(2) :249–258, 2002. 31
- [47] H. Moll, M. A. Denecke, F. Jalilehvand, M. Sandstrom, and I. Grenthe. Structure of the aqua ions and fluoride complexes of uranium(IV) and thorium(IV) in aqueous solution an EXAFS study. *Inorganic Chemistry*, 38(8) :1795–1799, 1999. 31, 85
- [48] M. R. Antonio, C. W. Williams, and L. Soderholm. Berkelium redox speciation. *Radiochimica Acta*, 90(12) :851–856, 2002. 31, 85
- [49] R. Revel, C. Den Auwer, C. Madic, F. David, B. Fourest, S. Hubert, J. F. Le Du, and L. R. Morss. First investigation on the L edges of the Cf-249 aquo ion by X-ray absorption spectroscopy. *Inorganic Chemistry*, 38(18) :4139, 1999. 31

- [50] C. Le Naour, D. Trubert, M. V. Di Giandomenico, C. Fillaux, C. Den Auwer, P. Moisy, and C. Hennig. First structural characterization of a protactinium(V) single oxo bond in aqueous media. *Inorganic Chemistry*, 44(25) :9542–9546, 2005. 31
- [51] K. Muller, A. Groschel, A. Rossberg, F. Bok, C. Franzen, V. Brendler, and H. Foersterndorf. In situ Spectroscopic Identification of Neptunium(V) Inner-Sphere Complexes on the Hematite-Water Interface. *Environmental Science & Technology*, 49(4) :2560–2567, 2015. 31
- [52] M. Maloubier, H. Michel, P. L. Solari, P. Moisy, M. A. Tribalat, F. R. Oberhaensli, M. Y. D. Bottein, O. P. Thomas, M. Monfort, C. Moulin, and C. Den Auwer. Speciation of americium in seawater and accumulation in the marine sponge *Aplysina cavernicola*. *Dalton Transactions*, 44(47) :20584–20596, 2015. 31
- [53] C. Gaillard, M. Boltoeva, I. Billard, S. Georg, V. Mazan, A. Ouadi, D. Ternova, and C. Hennig. Insights into the Mechanism of Extraction of Uranium (VI) from Nitric Acid Solution into an Ionic Liquid by using Tri-*n*-butyl phosphate. *Chemphyschem*, 16(12) :2653–2662, 2015. 31
- [54] P. G. Allen, J. J. Bucher, D. K. Shuh, N. M. Edelstein, and I. Craig. Coordination chemistry of trivalent lanthanide and actinide ions in dilute and concentrated chloride solutions. *Inorganic Chemistry*, 39(3) :595–601, 2000. 31
- [55] P. G. Allen, D. K. Veirs, S. D. Conradson, C. A. Smith, and S. F. Marsh. Characterization of aqueous plutonium(IV) nitrate complexes by extended x-ray absorption fine structure spectroscopy. *Inorganic Chemistry*, 35(10) :2841–2845, 1996. 31, 46
- [56] C. Gaillard, O. Klimchuk, A. Ouadi, I. Billard, and C. Hennig. Evidence for the formation of  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4(2-)$  in an ionic liquid by EXAFS. *Dalton Transactions*, 41(18) :5476–5479, 2012. 31
- [57] K. E. Knope and L. Soderholm. Solution and Solid-State Structural Chemistry of Actinide Hydrates and Their Hydrolysis and Condensation Products. *Chemical Reviews*, 113(2) :944–994, 2013. 31
- [58] S. D. Conradson. Application of X-ray absorption fine structure spectroscopy to materials and environmental science. *Applied Spectroscopy*, 52(7) :252A–279A, 1998. 31
- [59] M. A. Denecke. Actinide speciation using X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews*, 250(7-8) :730–754, 2006. 31
- [60] C. Den Auwer, E. Simoni, S. Conradson, and C. Madic. Investigating actinyl oxo cations by X-ray absorption spectroscopy. *European Journal of Inorganic Chemistry*, (21) :3843–3859, 2003. 31
- [61] A. Ikeda, C. Hennig, A. Rossberg, S. Tsushima, A. C. Scheinost, and G. Bernhard. Structural determination of individual chemical species in a mixed system by iterative transformation factor analysis-based X-ray absorption spectroscopy combined with UV-visible absorption and quantum chemical calculation. *Analytical Chemistry*, 80(4) :1102–1110, 2008. 31

- [62] A. Leoncini, P. K. Mohapatra, A. Bhattacharyya, D. R. Raut, A. Sengupta, P. K. Verma, N. Tiwari, D. Bhattacharyya, S. Jha, A. M. Wouda, J. Huskensa, and W. Verboom. Unique selectivity reversal in  $\text{Am}^{3+}$  -  $\text{Eu}^{3+}$  extraction in a tripodal TREN-based diglycolamide in ionic liquid : extraction, luminescence, complexation and structural studies. *Dalton Transactions*, 45(6) :2476–2484, 2016. 31
- [63] M. R. Antonio, L. Soderholm, C. W. Williams, J. P. Blaudeau, and B. E. Bursten. Neptunium redox speciation. *Radiochimica Acta*, 89(1) :17–25, 2001. 31, 85
- [64] A. Ikeda, C. Hennig, S. Tsushima, K. Takao, Y. Ikeda, A. C. Scheinost, and G. Bernhard. Comparative study of uranyl(VI) and -(V) carbonato complexes in an aqueous solution. *Inorganic Chemistry*, 46(10) :4212–4219, 2007. 31
- [65] S. Tsushima, A. Rossberg, A. Ikeda, K. Muller, and A. C. Scheinost. Stoichiometry and structure of uranyl(VI) hydroxo dimer and trimer complexes in aqueous solution. *Inorganic Chemistry*, 46(25) :10819–10826, 2007. 31
- [66] F. D. Vila, J. J. Rehr, H. H. Rossner, and H. J. Krappe. Theoretical x-ray absorption Debye-Waller factors. *Physical Review B*, 76(1) :11, 2007. 31
- [67] A. V. Poiarkova. *X-Ray Absorption Fine Structure Debye-Waller Factors*. Thesis, 1999. 31
- [68] N. Dimakis, M. A. Al-Akhras, and G. Bunker. Rapid single- and multiple-scattering EXAFS Debye-Waller factor calculations on active sites of metalloproteins. *Journal of Synchrotron Radiation*, 6 :266–267, 1999. 31
- [69] G. Veronesi, C. D. Boschi, L. Ferrari, G. Venturoli, F. Boscherini, F. D. Vila, and J. J. Rehr. Ab initio analysis of the x-ray absorption spectrum of the myoglobin-carbon monoxide complex : Structure and vibrations. *Physical Review B*, 82(2) :4, 2010. 31
- [70] V. Vallet, U. Wahlgren, B. Schimmelpfennig, H. Moll, Z. Szabo, and I. Grenthe. Solvent effects on uranium(VI) fluoride and hydroxide complexes studied by EXAFS and quantum chemistry. *Inorganic Chemistry*, 40(14) :3516–3525, 2001. 31
- [71] N. Dimakis, M. J. Farooqi, E. S. Garza, and G. Bunker. Zinc cysteine active sites of metalloproteins : A density functional theory and x-ray absorption fine structure study. *Journal of Chemical Physics*, 128(11) :9, 2008. 32
- [72] E. Fonda, A. Michalowicz, L. Randaccio, G. Tauzher, and G. Vlaic. EXAFS data analysis of vitamin B-12 model compounds - A methodological study. *European Journal of Inorganic Chemistry*, (5) :1269–1278, 2001. 32
- [73] R. Atta-Fynn, D. F. Johnson, E. J. Bylaska, E. S. Ilton, G. K. Schenter, and W. A. de Jong. Structure and Hydrolysis of the U(IV), U(V), and U(VI) Aqua Ions from Ab Initio Molecular Simulations. *Inorganic Chemistry*, 51(5) :3016–3024, 2012. 32
- [74] J. L. Fulton, E. J. Bylaska, S. Bogatko, M. Balasubramanian, E. Cauet, G. K. Schenter, and J. H. Weare. Near-Quantitative Agreement of Model-Free DFT-MD Predictions with XAFS Observations of the Hydration Structure of Highly Charged Transition-Metal Ions. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(18) :2588–2593, 2012. 32



- [75] B. J. Palmer, D. M. Pfund, and J. L. Fulton. Direct modeling of EXAFS spectra from molecular dynamics simulations. *Journal of Physical Chemistry*, 100(32) :13393–13398, 1996. 32
- [76] S. Perez-Conesa, F. Torrico, J. M. Martinez, R. R. Pappalardo, and E. S. Marcos. A hydrated ion model of  $\text{UO}_2(2+)$  in water : Structure, dynamics, and spectroscopy from classical molecular dynamics. *Journal of Chemical Physics*, 145(22) :11, 2016. 32
- [77] P. J. Merklng, A. Munoz-Paez, and E. S. Marcos. Exploring the capabilities of X-ray absorption spectroscopy for determining the structure of electrolyte solutions : Computed spectra for  $\text{Cr}^{3+}$  or  $\text{Rh}^{3+}$  in water based on molecular dynamics. *Journal of the American Chemical Society*, 124(36) :10911–10920, 2002. 32
- [78] P. Nichols, E. J. Bylaska, G. K. Schenter, and W. de Jong. Equatorial and apical solvent shells of the  $\text{UO}_2^{2+}$  ion. *Journal of Chemical Physics*, 128(12) :8, 2008. 32
- [79] P. D’Angelo and R. Spezia. Hydration of Lanthanoids(III) and Actinoids(III) : An Experimental/Theoretical Saga. *Chemistry-a European Journal*, 18(36) :11162–11178, 2012. 32
- [80] P. J. Merklng, R. Ayala, J. M. Martinez, R. R. Pappalardo, and E. S. Marcos. Interplay of computer simulations and x-ray absorption spectra in the study of the bromide hydration structure. *Journal of Chemical Physics*, 119(13) :6647–6654, 2003. 32
- [81] V. T. Pham, I. Tavernelli, C. J. Milne, R. M. van der Veen, P. D’Angelo, C. Bressler, and M. Chergui. The solvent shell structure of aqueous iodide : X-ray absorption spectroscopy and classical, hybrid QM/MM and full quantum molecular dynamics simulations. *Chemical Physics*, 371(1-3) :24–29, 2010. 33
- [82] D. Roccatano, H. J. C. Berendsen, and P. D’Angelo. Assessment of the validity of intermolecular potential models used in molecular dynamics simulations by extended x-ray absorption fine structure spectroscopy : A case study of  $\text{Sr}^{2+}$  in methanol solution. *Journal of Chemical Physics*, 108(22) :9487–9497, 1998. 33
- [83] V. Migliorati and P. D’Angelo. Unraveling the  $\text{Sc}^{3+}$  Hydration Geometry : The Strange Case of the Far-Coordinated Water Molecule. *Inorganic Chemistry*, 55(13) :6703–6711, 2016. 33
- [84] P. D’Angelo, A. Zitolo, V. Migliorati, G. Chillemi, M. Duvail, P. Vitorge, S. Abadie, and R. Spezia. Revised Ionic Radii of Lanthanoid(III) Ions in Aqueous Solution. *Inorganic Chemistry*, 50(10) :4572–4579, 2011. 33
- [85] P. D’Angelo, F. Martelli, R. Spezia, A. Filipponi, and M. A. Denecke. Hydration Properties and Ionic Radii of Actinide(III) Ions in Aqueous Solution. *Inorganic Chemistry*, 52(18) :10318–10324, 2013. 33
- [86] J. H. Agondanou, I. Nicolis, E. Curis, J. Purans, G. A. Spyroulias, A. G. Coutsolelos, and S. Benazeth. Gadolinium acetylacetonate tetraphenyl monoporphyrate complex and some of its derivatives : EXAFS study and molecular dynamics simulation. *Inorganic Chemistry*, 46(17) :6871–6879, 2007. 33

- [87] K. Provost, E. C. Beret, D. B. Muller, A. Michalowicz, and E. S. Marcos. EXAFS Debye-Waller factors issued from Car-Parrinello molecular dynamics : Application to the fit of oxaliplatin and derivatives. *Journal of Chemical Physics*, 138(8) :10, 2013. 33
- [88] E. Acher, T. Dumas, C. Tamain, N. Boubals, P. L. Solari, and D. Guillaumont. Inner to outer-sphere coordination of plutonium(iv) with N,N-dialkyl amide : influence of nitric acid. *Dalton Transactions*, 46(12) :3812–3815, 2017. 44
- [89] A. M. Lines, S. R. Adami, S. I. Sinkov, G. J. Lumetta, and S. A. Bryan. Multivariate Analysis for Quantification of Plutonium(IV) in Nitric Acid Based on Absorption Spectra. *Analytical Chemistry*, 2017. 46
- [90] J. W. Ponder, C. Wu, P. Ren, V. S. Pande, J. D. Chodera, M. J. Schnieders, I. Haque, D. L. Mobley, D. S. Lambrecht, R. A. DiStasio, M. Head-Gordon, G. N. I. Clark, M. E. Johnson, and T. Head-Gordon. Current Status of the AMOEBA Polarizable Force Field. *Journal of Physical Chemistry B*, 114(8) :2549–2564, 2010. 59
- [91] P. E. M. Lopes, B. Roux, and A. D. MacKerell. Molecular modeling and dynamics studies with explicit inclusion of electronic polarizability : theory and applications. *Theoretical Chemistry Accounts*, 124(1-2) :11–28, 2009. 59, 61
- [92] A. Dequidt, J. Devemy, and A. A. H. Padua. Thermalized Drude Oscillators with the LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 56(1) :260–268, 2016. 60
- [93] G. Lamoureux, A. D. MacKerell, and B. Roux. A simple polarizable model of water based on classical Drude oscillators. *Journal of Chemical Physics*, 119(10) :5185–5197, 2003. 60
- [94] G. Lamoureux and B. Roux. Modeling induced polarization with classical Drude oscillators : Theory and molecular dynamics simulation algorithm. *Journal of Chemical Physics*, 119(6) :3025–3039, 2003. 60
- [95] J. A. Lemkul, J. Huang, B. Roux, and A. D. MacKerell. An Empirical Polarizable Force Field Based on the Classical Drude Oscillator Model : Development History and Recent Applications. *Chemical Reviews*, 116(9) :4983–5013, 2016. 60
- [96] S. W. Rick, S. J. Stuart, and B. J. Berne. Dynamical fluctuating charge force-fields - Application to liquid water. *Journal of Chemical Physics*, 101(7) :6141–6156, 1994. 61
- [97] A. K. Rappe and W. A. Goddard. Charge equilibration for molecular dynamics simulations. *Journal of Physical Chemistry*, 95(8) :3358–3363, 1991. 61
- [98] J. Applequist, J. R. Carl, and K. K. Fung. Atom Dipole Interaction Model for Molecular Polarizability - Application to Polyatomic Molecules and Determination of Atom Polarizabilities. *Journal of the American Chemical Society*, 94(9) :2952, 1972. 61
- [99] M. Masella and J. P. Flament. A pairwise and two many-body models for water : Influence of nonpairwise effects upon the stability and geometry of (H<sub>2</sub>O)(n) cyclic (n=3-6) and cagelike (n=6-20) clusters. *Journal of Chemical Physics*, 107(21) :9105–9116, 1997. 62, 71

- [100] F. Réal, V. Vallet, J. P. Flament, and M. Masella. Revisiting a many-body model for water based on a single polarizable site : From gas phase clusters to liquid and air/liquid water systems. *Journal of Chemical Physics*, 139(11) :16, 2013. 62, 69, 71, 72
- [101] F. Réal, A. S. P. Gomes, Y. O. G. Martinez, T. Ayed, N. Galland, M. Masella, and V. Vallet. Structural, Dynamical, and Transport Properties of the Hydrated Halides : How Do At-Bulk Properties Compare with Those of the Other Halides, from F- to I-? *Journal of Chemical Physics*, 144(12) :124513, 2016. 62
- [102] L. Hemmingsen, P. Amara, E. Ansoborlo, and M. J. Field. Importance of charge transfer and polarization effects for the modeling of uranyl-cation complexes. *Journal of Physical Chemistry A*, 104(17) :4095–4101, 2000. 62, 66
- [103] M. Buhl, N. Sieffert, A. Chaumont, and G. Wipff. Water versus Acetonitrile Coordination to Uranyl. Effect of Chloride Ligands. *Inorganic Chemistry*, 51(3) :1943–1952, 2012. 62, 66
- [104] C. Clavaguera, F. Calvo, and J. P. Dognon. Theoretical study of the hydrated Gd<sup>3+</sup> ion : Structure, dynamics, and charge transfer. *Journal of Chemical Physics*, 124(7) :8, 2006. 62, 66
- [105] C. Clavaguéra-Sarrio, V. Brenner, S. Hoyau, C. J. Marsden, P. Millié, and J.-P. Dognon. Modeling of Uranyl Cation-Water Clusters. *Journal of Physical Chemistry B*, 107 :3051–3060, 2003. 62, 67
- [106] R. Atta-Fynn, E. J. Bylaska, G. K. Schenter, and W. A. de Jong. Hydration Shell Structure and Dynamics of Curium(III) in Aqueous Solution : First Principles and Empirical Studies. *Journal of Physical Chemistry A*, 115(18) :4665–4677, 2011. 62, 67
- [107] F. Réal, M. Trumm, B. Schimmelpfennig, M. Masella, and V. Vallet. Further Insights in the Ability of Classical Nonadditive Potentials to Model Actinide Ion-Water Interactions. *Journal of Computational Chemistry*, 34(9) :707–719, 2013. 62, 67, 68
- [108] F. Réal, M. Trumm, V. Vallet, B. Schimmelpfennig, M. Masella, and J.-P. Flament. Quantum Chemical and Molecular Dynamics Study of the Coordination of Th(IV) in Aqueous Solvent. *Journal of Physical Chemistry B*, 114 :15913–15924, 2010. 63, 67, 68, 70, 89
- [109] U. Chandra Singh and Peter A. Kollman. An approach to computing electrostatic charges for molecules. *Journal of Computational Chemistry*, 5(2) :129–145, 1984. 65
- [110] C. I. Bayly, P. Cieplak, W. Cornell, and P. A. Kollman. A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges : the RESP model. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(40) :10269–10280, 1993. 65
- [111] C. M. Breneman and K. B. Wiberg. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis. *Journal of Computational Chemistry*, 11(3) :361–373, 1990. 65
- [112] A. E. Reed, R. B. Weinstock, and F. Weinhold. Natural population analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 83(2) :735–746, 1985. 65

- [113] A.E. Reed, L.A. Curtiss, and F. Weinhold. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chemical Reviews*, 88(6) :899–926, September 1988. 65
- [114] F. L. Hirshfeld. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica chimica acta*, 44(2) :129–138, 1977. 65
- [115] S. Saha, R. K. Roy, and P. W. Ayers. Are the Hirshfeld and Mulliken population analysis schemes consistent with chemical intuition? *International Journal of Quantum Chemistry*, 109(9) :1790–1806, 2009. 65
- [116] W. J. Stevens and W. H. Fink. Frozen fragment reduced variational space analysis of hydrogen bonding interactions. Application to the water dimer. *Chemical Physics Letters*, 139(1) :15–22, 1987. 66
- [117] P. Su and H. Li. Energy decomposition analysis of covalent bonds and intermolecular interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 131(1) :014102, 2009. 66
- [118] K. Kitaura and K. Morokuma. A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the hartree-fock approximation. *International Journal of Quantum Chemistry*, 10(2) :325–340, March 1976. 66
- [119] T. M. Parker, L. A. Burns, R. M. Parrish, Alden G. Ryno, and C. D. Sherrill. Levels of symmetry adapted perturbation theory (sapt). i. efficiency and performance for interaction energies. *The Journal of Chemical Physics*, 140(9), March 2014. 66
- [120] N. Rai, S. P. Tiwari, and E. J. Maginn. Force Field Development for Actinyl Ions via Quantum Mechanical Calculations : An Approach to Account for Many Body Solvation Effects. *Journal of Physical Chemistry B*, 116(35) :10885–10897, 2012. 66, 67, 91
- [121] P. Guilbaud and G. Wipff. Hydration of UO<sub>2</sub>(2+) cation and its NO<sub>3</sub>(-) and 18-crown-6 adducts studied by molecular dynamics simulations. *Journal of Physical Chemistry*, 97(21) :5685–5692, 1993. 67
- [122] P. Guilbaud and G. Wipff. Force field representation of the UO<sub>2</sub>(2+) cation from free energy MD simulations in water. Tests on its 18-crown-6 and NO<sub>3</sub>- adducts, and on its calix 6 arene(6-) and CMPO complexes. *Journal of Molecular Structure-Theochem*, 366(1-2) :55–63, 1996. 67
- [123] T. N. Nguyen, M. Duvail, A. Villard, J. J. Molina, P. Guilbaud, and J. F. Dufreche. Multi-scale modelling of uranyl chloride solutions. *Journal of Chemical Physics*, 142(2) :11, 2015. 67
- [124] G. Benay and G. Wipff. Liquid-Liquid Extraction of Uranyl by an Amide Ligand : Interfacial Features Studied by MD and PMF Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(24) :7399–7415, 2013. 67
- [125] A. Ruas, P. Guilbaud, C. Den Auwer, C. Moulin, J. P. Simonin, P. Turq, and P. Moisy. Experimental and molecular dynamics studies of dysprosium(III) salt solutions for a better representation of the microscopic features used within the binding mean spherical approximation theory. *Journal of Physical Chemistry A*, 110(41) :11770–11779, 2006. 67

- [126] M. Duvail, A. Ruas, L. Venault, P. Moisy, and P. Guilbaud. Molecular Dynamics Studies of Concentrated Binary Aqueous Solutions of Lanthanide Salts : Structures and Exchange Dynamics. *Inorganic Chemistry*, 49(2) :519–530, 2010. 67
- [127] M. Duvail and P. Guilbaud. Understanding the nitrate coordination to  $\text{Eu}^{3+}$  ions in solution by potential of mean force calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(13) :5840–5847, 2011. 67
- [128] M. Duvail, M. Souaille, R. Spezia, T. Cartailleur, and P. Vitorge. Pair interaction potentials with explicit polarization for molecular dynamics simulations of  $\text{La}^{3+}$  in bulk water. *Journal of Chemical Physics*, 127(3) :11, 2007. 67
- [129] M. Duvail, P. Vitorge, and R. Spezia. Building a polarizable pair interaction potential for lanthanoids(III) in liquid water : A molecular dynamics study of structure and dynamics of the whole series. *Journal of Chemical Physics*, 130(10) :13, 2009. 67
- [130] M. Duvail, F. Martelli, P. Vitorge, and R. Spezia. Polarizable interaction potential for molecular dynamics simulations of actinoids(III) in liquid water. *Journal of Chemical Physics*, 135(4) :10, 2011. 67
- [131] A. Marjolin, C. Gourlaouen, C. Clavaguéra, P. Y. Ren, J. C. Wu, N. Gresh, J.-P. Dognon, and J.-P. Piquemal. Toward accurate solvation dynamics of lanthanides and actinides in water using polarizable force fields : from gas-phase energetics to hydration free energies. *Theoretical Chemistry Accounts*, 131(4) :1198, 2012. 67, 68
- [132] A. Marjolin, C. Gourlaouen, C. Clavaguéra, P. Y. Ren, J.-P. Piquemal, and J.-P. Dognon. Hydration gibbs free energies of open and closed shell trivalent lanthanide and actinide cations from polarizable molecular dynamics. *Journal of Molecular Modeling*, 20(10) :2471, 2014. 67
- [133] D. Hagberg, G. Karlström, B. O. Roos, and L. Gagliardi. The Coordination of Uranyl in Water : A Combined Quantum Chemical and Molecular Simulation Study. *Journal of American Chemical Society*, 127 :14250–14256, 2005. 67
- [134] D. Hagberg, E. Bednarz, N. M. Edelstein, and L. Gagliardi. A Quantum Chemical and Molecular Dynamics Study of the Coordination of  $\text{Cm}(\text{III})$  in Water. *Journal of American Chemical Society*, 129(46) :14136–14137, 2007. 67
- [135] E. Galbis, J. Hernandez-Cobos, R. R. Pappalardo, and E. S. Marcos. Collecting high-order interactions in an effective pairwise intermolecular potential using the hydrated ion concept : The hydration of  $\text{Cf}^{3+}$ . *Journal of Chemical Physics*, 140(21) :11, 2014. 67, 94
- [136] E. Galbis, J. Hernández Cobos, C. DenâAuwer, C. LeâNaour, D. Guillaumont, E. Simoni, R.âR. Pappalardo, and E. SanchezâMarcos. Solving the hydration structure of the heaviest actinide aqua ion known : The californium(iii) case. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(22) :3811–3815, May 2010. 67
- [137] R. Spezia, C. Beuchat, R. Vuilleumier, P. D’Angelo, and L. Gagliardi. Unravelling the Hydration Structure of  $\text{ThX}_4$  ( $X = \text{Br}, \text{Cl}$ ) Water Solutions by Molecular Dynamics Simula-

- tions and X-ray Absorption Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 116(22) :6465–6475, 2012. 67, 68
- [138] C. Beuchat, D. Hagberg, R. Spezia, and L. Gagliardi. Hydration of Lanthanide Chloride Salts : A Quantum Chemical and Classical Molecular Dynamics Simulation Study. *Journal of Physical Chemistry B*, 114(47) :15590–15597, 2010. 67
- [139] T. Yang and B. E. Bursten. Speciation of the curium(III) ion in aqueous solution : A combined study by quantum chemistry and molecular dynamics simulation. *Inorganic Chemistry*, 45(14) :5291–5301, 2006. 68
- [140] T. X. Yang, S. Tsushima, and A. Suzuki. Chloride concentration and temperature effects on the hydration of Th(IV) ion : a molecular dynamics simulation. *Chemical Physics Letters*, 360(5-6) :534–542, 2002. 68
- [141] C. Den Auwer, D. Guillaumont, P. Guilbaud, S. D. Conradson, J. J. Rehr, A. Ankudinov, and E. Simoni. Theoretical chemical contribution to the simulation of the LIII X-ray absorption edges of uranyl, neptunyl and osmyl hydrates and hydroxides. *New Journal of Chemistry*, 28(8) :929–939, 2004. 68
- [142] P. Parmar, K. A. Peterson, and A. E. Clark. Static Electric Dipole Polarizabilities of Tri- and Tetravalent U, Np, and Pu Ions. *Journal of Physical Chemistry A*, 117(46) :11874–11880, 2013. 70
- [143] F. Réal, V. Vallet, C. Clavaguera, and J.-P. Dognon. In silico prediction of atomic static electric-dipole polarizabilities of the early tetravalent actinide ions : Th<sup>4+</sup> (5f(0)), Pa<sup>4+</sup> (5f(1)), and U<sup>4+</sup> (5f(2)). *Physical Review A*, 78(5), 2008. 70
- [144] F. Réal. Development of ab initio-based force-field model to characterize and to predict the speciation and behaviors of radionucleides in the bulk and at interfaces. Hdr thesis, Université de Lille 1, 2016. 71, 72, 76
- [145] H. C. Andersen. RATTLE - A velocity version of the SHAKE algorithm for molecular dynamics calculations. *Journal of Computational Physics*, 52(1) :24–34, 1983. 72
- [146] PEST. <http://www.pesthomepage.org>. 74
- [147] N. Torapava, I. Persson, L. Eriksson, and D. Lundberg. Hydration and Hydrolysis of Thorium(IV) in Aqueous Solution and the Structures of Two Crystalline Thorium(IV) Hydrates. *Inorganic Chemistry*, 48(24) :11712–11723, 2009. 85
- [148] C. Hennig, K. Schmeide, V. Brendler, H. Moll, S. Tsushima, and A. C. Scheinost. EXAFS investigation of U(VI), U(IV), and Th(IV) sulfato complexes in aqueous solution. *Inorganic Chemistry*, 46(15) :5882–5892, 2007. 85
- [149] V. Neck, R. Muller, M. Bouby, M. Altmaier, J. Rothe, M. A. Denecke, and J. I. Kim. Solubility of amorphous Th(IV) hydroxide - application of LIBD to determine the solubility product and EXAFS for aqueous speciation. *Radiochimica Acta*, 90(9-11) :485–494, 2002. 85

- [150] R. E. Wilson, S. Skanthakumar, P. C. Burns, and L. Soderholm. Structure of the homoleptic thorium(IV) aqua ion  $\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{4+}$ . *Angewandte Chemie-International Edition*, 46(42) :8043–8045, 2007. 85
- [151] A. Ikeda-Ohno, C. Hennig, S. Tsushima, A. C. Scheinost, G. Bernhard, and T. Yaita. Speciation and Structural Study of U(IV) and -(VI) in Perchloric and Nitric Acid Solutions. *Inorganic Chemistry*, 48(15) :7201–7210, 2009. 85
- [152] C. Hennig, J. Tutschku, A. Rossberg, G. Bernhard, and A. C. Scheinost. Comparative EXAFS investigation of uranium(VI) and -(IV) aquo chloro complexes in solution using a newly developed spectroelectrochemical cell. *Inorganic Chemistry*, 44(19) :6655–6661, 2005. 85
- [153] A. Ikeda-Ohno, C. Hennig, A. Rossberg, H. Funke, A. C. Scheinost, G. Bernhard, and T. Yaita. Electrochemical and complexation behavior of neptunium in aqueous perchlorate and nitrate solutions. *Inorganic Chemistry*, 47(18) :8294–8305, 2008. 85
- [154] M. A. Denecke, K. Dardenne, and C. M. Marquardt. Np(IV)/Np(V) valence determinations from Np L3 edge XANES/EXAFS. *Talanta*, 65(4) :1008–1014, 2005. 85
- [155] J. Rothe, C. Walther, M. A. Denecke, and T. Fanghanel. XAFS and LIBD investigation of the formation and structure of colloidal Pu(IV) hydrolysis products. *Inorganic Chemistry*, 43(15) :4708–4718, 2004. 85
- [156] K. Dardenne, A. Seibert, M. A. Denecke, and Ch. M. Marquardt. Plutonium(III,IV,VI) speciation in Gorleben groundwater using XAFS. *Radiochimica Acta*, 97(2) :91–97, 2009. 85
- [157] R. Atta-Fynn, E. J. Bylaska, and W. A. de Jong. Strengthening of the Coordination Shell by Counter Ions in Aqueous  $\text{Th}^{4+}$  Solutions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(51) :10216–10222, 2016. 85
- [158] V. Vallet, P. Macak, U. Wahlgren, and I. Grenthe. Actinide Chemistry in Solution, Quantum Chemical Methods and Models. *Theoretical Chemistry Accounts*, 115(2) :145–160, 2006. 91

# Annexes

## **A Structures of Plutonium(IV) and Uranium(VI) with N,N-dialkylamides from Crystallography, X-ray Absorption Spectra and Theoretical Calculations**

E. Acher, Y. H. Cherkaski, T. Dumas, C. Tamain, D. Guillaumont, N. Boubals, G. Javierre, C. Hennig, P. L. Solar, and M. C. Charbonnel. Structures of Plutonium(IV) and Uranium(VI) with N,N-Dialkyl Amides from Crystallography, X-ray Absorption Spectra, and Theoretical Calculations. *Inorganic Chemistry*, 55(11) :5558-5569, 2016.



# Structures of Plutonium(IV) and Uranium(VI) with *N,N*-Dialkyl Amides from Crystallography, X-ray Absorption Spectra, and Theoretical Calculations

Eléonor Acher,<sup>†</sup> Yanis Hacene Cherkaski,<sup>†</sup> Thomas Dumas,<sup>†</sup> Christelle Tamain,<sup>†</sup> Dominique Guillaumont,<sup>\*,†</sup> Nathalie Boubals,<sup>†</sup> Guilhem Javierre,<sup>†</sup> Christoph Hennig,<sup>‡</sup> Pier Lorenzo Solari,<sup>§</sup> and Marie-Christine Charbonnel<sup>†</sup>

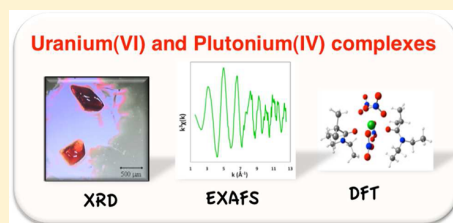
<sup>†</sup>CEA Marcoule, Nuclear Energy Division, RadioChemistry & Processes Department, DRCP 30207 Bagnols-sur-Cèze, France Bagnols sur Cèze, France

<sup>‡</sup>Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Institute of Resource Ecology, Bautzner Landstr. 400, 01314 Dresden, Germany

<sup>§</sup>Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, BP 48, St Aubin, 91192 Gif sur Yvette, France

## S Supporting Information

**ABSTRACT:** The structures of plutonium(IV) and uranium(VI) ions with a series of *N,N*-dialkyl amides ligands with linear and branched alkyl chains were elucidated from single-crystal X-ray diffraction (XRD), extended X-ray absorption fine structure (EXAFS), and theoretical calculations. In the field of nuclear fuel reprocessing, *N,N*-dialkyl amides are alternative organic ligands to achieve the separation of uranium(VI) and plutonium(IV) from highly concentrated nitric acid solution. EXAFS analysis combined with XRD shows that the coordination structure of U(VI) is identical in the solution and in the solid state and is independent of the alkyl chain: two amide ligands and four bidentate nitrate ions coordinate the uranyl ion. With linear alkyl chain amides, Pu(IV) also adopt identical structures in the solid state and in solution with two amides and four bidentate nitrate ions. With branched alkyl chain amides, the coordination structure of Pu(IV) was more difficult to establish unambiguously from EXAFS. Density functional theory (DFT) calculations were consequently performed on a series of structures with different coordination modes. Structural parameters and Debye–Waller factors derived from the DFT calculations were used to compute EXAFS spectra without using fitting parameters. By using this methodology, it was possible to show that the branched alkyl chain amides form partly outer-sphere complexes with protonated ligands hydrogen bonded to nitrate ions.



## INTRODUCTION

Nuclear fuel can be reprocessed to recover major actinides (uranium and plutonium) from spent fuel and to reduce the volume of radioactive waste. Selective separation of actinides is achieved through liquid–liquid extraction technique, where the spent fuel is dissolved into an acid aqueous solution and suitable organic ligands are used to extract actinide cations into an organic solution. The main current solvent-extraction process is Plutonium Uranium Refining by Extraction (PUREX) in which tri-*n*-butyl phosphate (TBP) extractant is used to separate uranium(VI) and plutonium(IV) from fission products in highly concentrated nitric acid solution. TBP has been used for decades but has some limitations such as the formation of degradation products in the presence of strong ionizing radiations. It is thus desirable to identify new families of extractants, among which *N,N*-dialkyl amides are the most serious alternative candidates and have received increasing attention.<sup>1–19</sup> One of the very interesting features of *N,N*-dialkyl amides is the strong influence of their alkyl groups on their extraction properties. It gives the possibility to tune their extracting strength and selectivity toward uranium(VI) and

plutonium(IV) by altering the length and branching of monoamide alkyl chains.<sup>1,6,9,20–22</sup> The most outstanding effect is obtained upon methyl substitution on the carbon atom adjacent to the carbonyl group, which diminishes very strongly plutonium(IV) extraction, while uranium(VI) extraction decreases to a much lesser extent. Notwithstanding their strong industrial interest, few basic studies have been reported, and the strong influence of *N,N*-dialkyl amides structure on extracting properties is yet to be achieved.

Among the various properties that are important for a comprehensive understanding of selective extraction processes, the stoichiometries and coordination structures of actinide ions in the organic solution can provide crucial information regarding extraction mechanisms. Stoichiometries of the extracted actinide species are largely available through solvent extraction data such as the “slope analysis method”, which follows the variation of actinide distribution ratio as a function of monoamide concentration. Uranyl extraction by *N,N*-dialkyl

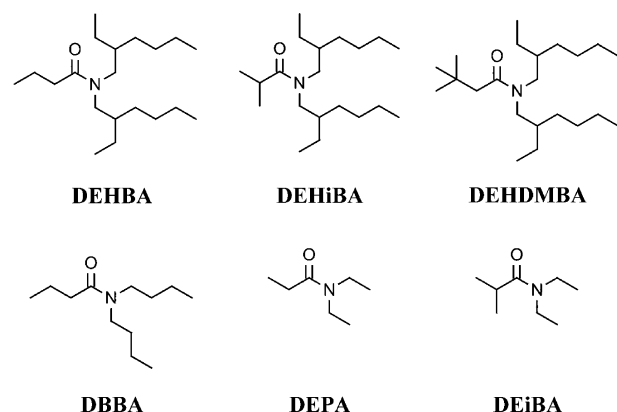
Received: March 8, 2016

Published: May 12, 2016

amide ligands (L) has been the subject of numerous solvent extraction investigations.<sup>6,11,12,15,23,24</sup> It has been shown that uranyl is solubilized in the organic phase as the neutral  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{L})_2$ .<sup>6,12,17,21,24</sup> Alternatively, plutonium complexes formed in the organic solution are not as well-characterized as those with uranium. The stoichiometric number of amide ligands in plutonium complexes varies from two to three and tends to vary with the branching of their alkyl groups.<sup>5–9,22,23,25,26</sup> At high nitric acid concentration in the aqueous phase, it has been suggested that uranium and plutonium are extracted as a nitrate anionic species with no inner-sphere complexation of amide ligands.<sup>6,26</sup> However, the formation of these species has not been further investigated. The knowledge of the stoichiometries of the extracted species in nonaqueous solutions is essential but does not provide insight into actinide inner- or outer-sphere coordination, and actinide coordination structures are largely unknown. More insight can be gained from crystal structures and direct spectroscopic measurements in organic solution. Crystal structures have been reported for uranyl with *N,N*-dialkyl amide ligands where uranyl is surrounded by two trans *N,N*-dialkyl amide ligands and two nitrate ions.<sup>24,27–30</sup> Crystal structures are very scarce for plutonium molecular compounds, and there are no known X-ray diffraction (XRD) structures for Pu(IV) with amide ligands. Extended X-ray absorption fine-structure spectroscopy (EXAFS) is a particularly powerful technique for determining local atomic environment of actinide ions, and it has been applied to uranyl in the presence of an *N,N*-dialkyl amide ligand.<sup>31</sup> To the best of our knowledge, no EXAFS investigation has been reported for Pu(IV) with amide ligands.

Herein, we combined EXAFS with crystallography and theoretical calculations to elucidate the structures of plutonium(IV) and uranium(VI) ions with a series of *N,N*-dialkyl amide ligands. To investigate the influence of alkyl substituents on actinides solvent extraction, *N,N*-dialkyl amides with linear and branched alkyl groups on the carbon of their carbonyl group were selected; *N,N*-di(2-ethylhexyl)-*iso*-butanamide (DEHiBA), *N,N*-di(2-ethylhexyl)-*n*-butanamide (DEHBA), and *N,N*-di(2-ethylhexyl)-3,3-dimethyl butanamide (DEHDMBA; see Chart 1). For the crystallographic study, a short alkyl-chain ligand (*N,N*-dibutyl-butamide DBBA; see Chart 1) was chosen to promote crystallization. Very few solid-state crystallographic structures are available for transuranic elements, but they provide important starting points to probe

Chart 1. Studied *N,N*-Dialkyl Amide Ligands



actinide coordination structures. The determination of structures from EXAFS is based on the fit of parameters (such as interatomic distances and Debye–Waller (DW) factors) for a given structural model (EXAFS simulation best-fit procedure). Yet, for actinide ions with a flexible coordination sphere, it is difficult to extract accurate structural information solely from EXAFS data. In the present work, the crystal data were used as reference structural models for EXAFS interpretation. However, for plutonium(IV) complexes in organic solution, it was not possible to resolve unambiguously plutonium coordination structures for all the series of ligands. To help EXAFS analysis, quantum chemical calculations were further performed for plutonium complexes with model short-alkyl chain amide ligands (DEPA and DEiBA; Chart 1). Quantum chemical calculations are increasingly used to provide structural models for actinide complexes in solution and to improve the quality of the fitting procedure. Alternatively, recent advances in EXAFS calculations may allow the determination of multiple-scattering XAFS DW factors from ab initio calculations.<sup>32–34</sup> To the best of our knowledge, it has not been applied to actinide complexes, although it gives the possibility to compute theoretical EXAFS spectra from ab initio DW factors and structural parameters without using fitting parameters. In the following parts, we will show that by computing directly theoretical EXAFS spectra, we uncover differences in Pu(IV) coordination structures in solution.

## EXPERIMENTAL SECTION

**Reagents.** All experiments on transuranium elements were conducted in the Atalante facility (CEA Marcoule, France), in a laboratory dedicated to the structural study of these highly radioactive elements. All experiments were performed with approved safety operating procedures in negative-pressure glovebox. Depleted uranyl nitrate from Prolabo,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , purity 99.9%, was used without further purification.<sup>239,240</sup> Pu(IV) solution was prepared by dissolving the corresponding oxide,  $\text{PuO}_2$ , with concentrated  $\text{HNO}_3$  in a glovebox. It was then purified by fixation on a DOWEX anion exchange resin at  $7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  and elution with  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ . Oxidation state and concentration of the actinide solutions were checked by visible–near-infrared (vis–NIR) spectrophotometry.

Ammonium cerium nitrate,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  (Aldrich, 98.5% Reagent grade), was used to prepare Ce(IV) solutions to simulate An(IV) solutions in pseudoactive experiments, considering some chemical analogies between Ce(IV) and An(IV) ions.

Diisopropyl ether, toluene, and *n*-dodecane were purchased from Aldrich. Hydrogenated tetrapropylene (TPH) is a diluent used in AREVA's reprocessing plant and was purchased from Novasep. All other reagents ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ) were furnished by VWR Co.

DBBA, DEHDMBA, DEHBA and DEHiBA *N,N*-dialkyl amides were synthesized by Pharmasynthese (France).

**Synthesis of Solid-State Compounds.** Single crystals of U-DBBA were synthesized by dissolution of 87 mg of DBBA in 1 mL of diisopropyl ether. Solid uranyl nitrate was added up to  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  using a 1:2.5 metal/ligand molar ratio. The slow evaporation of the mixture gave some suitable single crystals (Figure 1).

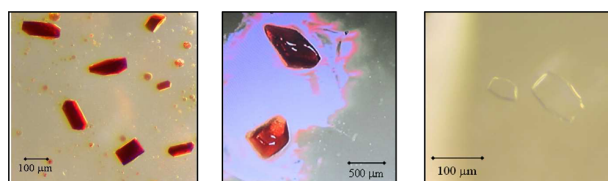


Figure 1. Photos of Ce-DBBA (left), Pu-DBBA (middle), and U-DBBA (right).

The plutonium–monoamide complex **Pu-DBBA** was prepared by volume-to-volume extraction of a 0.25 mol·L<sup>-1</sup> Pu(IV) nitric acid solution containing 7 mol·L<sup>-1</sup> of lithium nitrate by **DBBA** (0.25 mol·L<sup>-1</sup>) diluted in toluene. The organic phase was separated, and its solvent was evaporated to dryness, allowing the formation of very small crystals. A small accurate volume of toluene allowing the dissolution of the crystals was added. X-ray quality crystals were grown by vapor diffusion of hexane in this toluene solution. Isostructural **Ce-DBBA** single crystals were also grown according to the same procedure. Photos of the crystals are given in Figure 1.

**Extended X-ray Absorption Fine Structure Sample Preparation.** For solid compounds **U-DBBA-S** and **Pu-DBBA-S**, pellets were prepared with 1 mg of single crystals strongly grounded with polyethylene powder. **DBBA** liquid samples were prepared by dissolution of single crystals in toluene up to  $5 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> for the uranium solution (**U-DBBA-L**) and  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> for the plutonium sample (**Pu-DBBA-L**).

The **DEHDMBA**, **DEHBA**, and **DEHiBA** samples were prepared by liquid–liquid extraction at 25 °C. Nitric acid aqueous phases ( $c_{\text{HNO}_3}^{\text{aq}} = 3$  mol·L<sup>-1</sup>) containing the radionuclides (U(VI) or Pu(IV)) were contacted for 15 min by means of an automatic vortex shaker with organic solutions (aqueous phase volume over organic phase volume ratio:  $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$ ) containing the ligand. Before the extraction, the organic phase was pre-equilibrated with 3 mol·L<sup>-1</sup> nitric acid ( $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 3$ ) for 30 min at 25 °C. The phases were separated after centrifugation. Actinide concentrations in the organic phase were determined by  $\alpha$ -spectroscopy for plutonium samples and fluorescence spectroscopy for the uranium ones. Table 1 summarizes the

**Table 1. Compositions of DEHDMBA, DEHBA and DEHiBA Solutions Used in EXAFS Measurements**

	solvent	$c_{\text{amide}}^{\text{org}}$ (mol L <sup>-1</sup> )	$c_{\text{actinide}}^{\text{org}}$ (mmol L <sup>-1</sup> )
<b>U-DEHDMBA</b>	TPH	1.1	40
<b>Pu-DEHDMBA</b>	TPH	1.0	13
<b>U-DEHBA</b>	<i>n</i> -dodecane	1.0	6.7
<b>Pu-DEHBA</b>	<i>n</i> -dodecane	1.2	2.2
<b>U-DEHiBA</b>	<i>n</i> -dodecane	1.0	5.5
<b>Pu-DEHiBA</b>	<i>n</i> -dodecane	1.6	3.2

experimental conditions for the different samples. The absence of evolution of Pu(IV) solutions was monitored with vis–NIR spectrophotometry during several days corresponding to the delay between the sample preparations and the analyses at the Synchrotron.

**Single Crystal X-ray Diffraction.** To prevent plutonium health hazards, the crystal was mounted on a MicroMount patented by MiTeGen, inserted into a goniometer base. A MicroRT capillary was

then drawn over the sample and onto the base, where it was sealed by adhesive. The single-crystal diffraction intensities were measured on a Nonius four-circle diffractometer equipped with an Apex II CCD at 150 K using 600 series Cryostream Cooler (Oxford Cryosystem) for uranium compounds and at room temperature for the cerium and plutonium ones. The instrument was equipped with a fine-focus Mo-target X-ray tube ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) operated at 1500 W and controlled by the APEX2 software package.<sup>35</sup> Data were integrated with SAINT<sup>36</sup> and subsequently corrected for absorption with SADABS.<sup>37</sup> The SHELXTL software package<sup>38</sup> was employed for structure determination and refinement. Heavy non-hydrogen atoms were located on the difference Fourier map, and their positions were refined anisotropically. The main crystal data and details of the final refinement are reported in Table 2. For both Pu(IV) and Ce(IV), carbon atoms of one monoamide butyl chains seem to be disordered on several positions leading to important thermal agitation coefficients. Distance constraints were added to the corresponding alkyl chain. Concerning the plutonium resolution, the positions of carbon atoms of two chains of this disordered monoamide ligand were split, and partial occupation rates were given to the corresponding atoms to decrease the thermal agitation of the alkyl chain carbon atoms. In a first attempt, the occupancies were refined leading to occupancies between 0.4 and 0.65. For consistency, these occupancies were finally fixed at 0.5 for all alkyl chain atoms in the final refinement. Nevertheless, the thermal ellipsoids are larger for plutonium and cerium compounds (**Pu-DBBA** and **Ce-DBBA**) than for the uranium ones, and for technical reason it was not possible to collect the data at low temperature.

**Extended X-ray Absorption Fine Structure Data Acquisition and Treatment.** EXAFS spectra for **U-DEHDMBA**, **Pu-DEHBA**, **Pu-DEHiBA**, and **Pu-DEHDMBA** samples were recorded at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France) (6 GeV at 200 mA), at the Rossendorf beamline (BM20). BM20 is equipped with a water-cooled Si(111) double crystal monochromator (DCM). Beam collimation and rejection of higher-order harmonics were achieved with two Pt-coated cylindrical-shaped mirrors before and after the DCM. A 13-element Ge solid state detector (Canberra) was used for data collection in fluorescence mode. Monochromator energy calibration was carried out at zirconium K-edge. EXAFS spectra for samples **Pu-DBBA-S**, **PuDBBA-L**, **UDBBA-S**, **UDBBA-L**, **U-DEHiBA**, and **U-DEHBA** were recorded at Synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin, France) (2.75 GeV at 450 mA), at the MARS beamline.<sup>39</sup> MARS is equipped with a water-cooled Si(220) double crystal horizontal focusing monochromator (DCM). Beam vertical collimation/focusing and rejection of higher-order harmonics were achieved with two Pt-coated mirrors before and after the DCM. A 13-element HPGe solid state detector (ORTEC) was used for data collection in fluorescence mode. Monochromator energy calibration was carried out at zirconium K-edge for Pu measurements and at yttrium K-edge for U. All measurements were performed at room temperature in 200  $\mu\text{L}$

**Table 2. Crystal Data and Final Refinement**

compound	<b>U-DBBA</b>	<b>Ce-DBBA</b>	<b>Pu-DBBA</b>
formula	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (DBBA) <sub>2</sub>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (DBBA) <sub>2</sub>	Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (DBBA) <sub>2</sub>
temperature	150 K	296 K	296 K
formula weight (g·mol <sup>-1</sup> )	792.7	736.42	838.3
crystal size ( $\mu\text{m}$ )	$0.2 \times 0.09 \times 0.02$	$0.10 \times 0.07 \times 0.2$	$1 \times 0.5 \times 0.4$
crystal system	orthorhombic	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> , Å	9.69(1)	35.08(2)	35.34(1)
<i>b</i> , Å	18.38(1)	10.74(1)	10.88(1)
<i>c</i> , Å	19.37(1)	20.08(2)	20.33(1)
beta (deg)		111.10(1)	110.6(1)
volume, Å <sup>3</sup>	3450.60(2)	7058.90(1)	7310.40(1)
<i>Z</i>	4	8	8
$\rho_{\text{calc}}$ g·cm <sup>-3</sup>	1.590	1.340	1.622
<i>R</i> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0355	0.0615	0.0358
<i>R</i> indices (all data)	0.0746	0.1613	0.1022



double-layered cells specifically designed for radioactive samples. All spectra were recorded at the actinide L<sub>3</sub> edge (17 166 eV for U and 18 057 eV for Pu). The data represent averages of five scans, for Pu-DBBA-L and U-DBBA-L liquid samples, and eight and four scans for the two Pu-DBBA-S and U-DBBA-S solid samples, respectively. Data processing was performed with the Athena code.<sup>39</sup> After energy calibration, the E<sub>0</sub> energy was set at the maximum of the absorption edge (the X-ray absorption near edge structure spectra are given in Supporting Information, Figure S1). For all the samples, the maximum energy of the absorption edge confirms the redox states of +VI for uranium (17 178.6 eV) and +IV for plutonium (18 068.2 eV).<sup>40,41</sup> The EXAFS signal was extracted by subtracting a linear pre-edge background and a combination of cubic spline functions for atomic absorption background and then normalized by the Lengeler–Eisenberg procedure. Pseudoradial distribution functions (PRDF) were obtained by Fourier transform in  $k^3\chi(k)$  using the ATHENA code between 1.5 and 12.5 Å<sup>-1</sup> for plutonium samples and between 2.5 and 13.5 Å<sup>-1</sup> for uranium ones. The R factor (%) and the quality factor (QF, reduced chi<sup>2</sup>) of the fits are provided from ARTEMIS.<sup>39</sup>

For EXAFS data analysis, the fitting procedure is based on U-DBBA-S and Pu-DBBA-S structures. Theoretical scattering phases and amplitudes were calculated by the FEFF8.4 code<sup>33</sup> from the crystallographic parameters. Experimental EXAFS data were then adjusted using seven and six individual two-body single scattering paths for uranium and plutonium, respectively, and six three- or four-body multiple-scattering paths for uranium and three or four multiple-scattering paths for plutonium. The maximum number of floating parameters (limited by  $2\Delta k\Delta R/\pi + 2$ ) was determined for both U and Pu considering individual coordination shell.  $\Delta k$  and  $\Delta R$  are, respectively, 7 Å<sup>-1</sup> and 1.4 Å in the first coordination shell and 4 Å<sup>-1</sup> and 2.2 Å in the second coordination shell for uranium and 7 Å<sup>-1</sup> and 1.2 Å in the first coordination shell and 4 Å<sup>-1</sup> and 2.2 Å in the second coordination shell for plutonium, which allows a maximum number of floating parameters of eight and seven for uranium and plutonium first coordination shell, respectively, whereas the second shell was limited to seven in both cases. Coordination numbers (CN) were fixed according to the crystal structure. Significant amplitude reductions were noticed on experimental spectra for the two solid samples, and the self-absorption effect was corrected in the fitting procedure by lowering the total amplitude reduction factor S<sub>0</sub><sup>2</sup> to 0.85 and 0.9 for U-DBBA-S and Pu-DBBA-S, respectively.

The fit results on model compounds U-DBBA-S and Pu-DBBA-S provided references values to restrict floating metric parameters such as  $\sigma^2$  factors and  $\Delta R$  for the liquid samples. In addition to  $\Delta E_0$ , six floating parameters were taken into account for the first coordination shell of uranium ( $\Delta R_{O_{\text{yle}}}$ ,  $\sigma_{O_{\text{yle}}}$ ,  $\Delta R_{O_{\text{amide}}}$ ,  $\sigma_{O_{\text{amide}}}$ ,  $\Delta R_{O_{\text{NO}_3}}$  and  $\sigma_{O_{\text{NO}_3}}$ ) and four for the plutonium one ( $\Delta R_{O_{\text{amide}}}$ ,  $\sigma_{O_{\text{amide}}}$ ,  $\Delta R_{O_{\text{NO}_3}}$  and  $\sigma_{O_{\text{NO}_3}}$ ). The parameters considered for the second coordination sphere were identical for uranium and plutonium:  $\Delta R_{N_{\text{NO}_3}}$ ,  $\sigma_{N_{\text{NO}_3}}$ ,  $\Delta R_{C_{\text{amide}}}$ ,  $\sigma_{C_{\text{amide}}}$ ,  $\Delta R_{O'_{\text{NO}_3}}$  and  $\sigma_{O'_{\text{NO}_3}}$ . In the case of plutonium samples, an additional parameter,  $\Delta\Delta R_{O_{\text{NO}_3}}$  had to be used to fit accurately the first plutonium shell and to obtain reliable values for  $\sigma_{O_{\text{NO}_3}}$ . For multiple-scattering paths,  $\Delta R$  and  $\sigma^2$  were approximated as equal to the corresponding single scattering parameters. Spectra for the eight liquid samples were fitted with the same fixed CN from crystallographic data, and S<sub>0</sub><sup>2</sup> = 1.  $\Delta\Delta R_{O_{\text{NO}_3}}$  parameter was maintained to fit plutonium spectra.

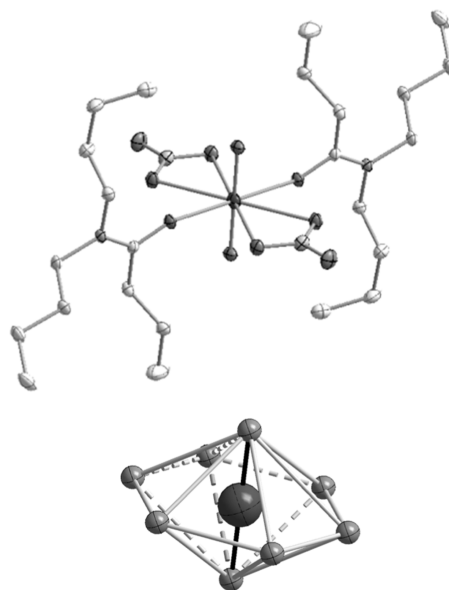
**Computational Details.** The geometry and frequency calculations were performed with Gaussian 09<sup>42</sup> at the density functional theory (DFT) level of theory with the PBE0 functional.<sup>43</sup> A small core quasi-relativistic effective core potential (RECP–60 electrons)<sup>44,45</sup> by the Stuttgart–Cologne group and its corresponding TZ-valence basis set were used for Pu,<sup>46</sup> and the def-TZVP<sup>47</sup> basis sets were used for the other atoms. Solvent effects were taken into account with a polarizable continuum model (IEFPCM) corresponding to *n*-dodecane.<sup>42</sup>

The ab initio DW factors were calculated at 300 K for each scattering path from the dynamical matrix extracted from the DFT frequency calculation with the DMDW module of FEFF9.<sup>48,49</sup> The EXAFS spectra were then simulated with FEFF9 considering these ab initio DW factors and all multiple-scattering paths up to a half-path

length of 6 Å. The scattering potentials were calculated using a self-consistent loop. The amplitude factor S<sub>0</sub><sup>2</sup> was fixed to 1 as in the EXAFS fitting procedure for the liquid samples. The shift of the photoelectron energy origin  $\Delta E_0$  is the only parameter adjusted in the EXAFS simulation and has been taken so that the first amplitudes of the simulated spectra are in phase with the experimental ones.

## RESULTS

**DBBA Solid-State Structures.** The uranyl–monoamide system has been widely studied by single-crystal X-ray diffraction. Even if halogen anions are not encountered in U and Pu extraction processes, some papers describe complexes containing halogen anion instead of nitrates.<sup>50</sup> With nitrate counterion, most reported structures contain short-chain ligands<sup>28,27,29,51</sup> or cyclic ligands,<sup>52–56</sup> but a few structures with long-chain extractant molecules have also been reported.<sup>51</sup> UO<sub>2</sub>(DBBA)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (U-DBBA) crystallizes in an orthorhombic system with P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> space group. Two different metallic centers are present in the unit cell, but their structural environments are identical. The actinyl UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> cation is coordinated in the equatorial plane to two oxygen atoms from two monoamide ligands and two bidentate nitrates, which ensure the charge compensation (Figure 2). The uranyl ion is



**Figure 2.** Uranyl cation coordination sphere with displacement ellipsoids at 30% probability level and its polyhedron in U-DBBA.

thus sixfold coordinated forming a distorted hexagonal bipyramid. The main distances and angles of the coordination sphere are gathered in Table 3. With 178.9(2)°, the uranyl angle is consistent with the 180 ± 5° of a linear structure.<sup>41</sup> The average uranyl U–Oyl distance of 1.743(1) Å is slightly shorter than the average value of 1.79 Å given by Burns<sup>57</sup> (based on the analyses of hundreds of organic and inorganic uranyl structures) but in agreement with the one reported in uranyl complexes with two bidentate nitrates and two neutral oxygen donor ligands.<sup>58</sup>

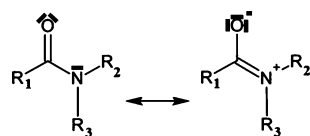
The four U–O<sub>NO<sub>3</sub></sub> shorter distances, with an average of 2.503(1) Å, are very similar within the coordination sphere and longer than the U–O<sub>amide</sub> one (2.343(1) Å). Compared to free monoamide ligands ( $d_{C=O}$  = 1.23 Å,  $d_{C-N}$  = 1.32–1.34 Å),<sup>59</sup> the C=O length increases ( $d_{C=O}$  = 1.247(1) Å), whereas the

Table 3. Selected Single-Crystal Distances and Bond Angles within U-DBBA, Pu-DBBA, and Ce-DBBA Compounds

	distances <sup>a</sup> (Å)					angles (deg)		
	U=O	M-O <sub>amide</sub>	M-O <sub>NO<sub>3</sub></sub>	C=O	C-N	O=U=O	M-O-C	M-O-C-N
U-DBBA	1.743(1)	2.343(1)	2.503(1)	1.247(1)	1.29(1)	178.9(2)	152.9(1)	163.6(1)
Ce-DBBA		2.244(5)	2.454(7)	1.30(1)	1.24(1)		158.2(6)	136.3(9)
Pu-DBBA		2.26(1)	2.44(1)	1.29(1)	1.26(1)		157.8(1)	136.1(5)

<sup>a</sup>Average values.

C-N is shortened ( $d_{C=N} = 1.295(1)$  Å). This expected property is related to the electronic delocalization and a greater contribution of the charge-separated resonance form in the complex:



With a U-O-C-N torsion angle of  $163.6(1)^\circ$ , the complex does not show the strong planar torsional preference generally found in this class of complexes.<sup>59</sup> The steric constraints due to the relatively long alkyl chains force this a priori unstable configuration.

In addition to plutonium Pu-DBBA, the crystal structure was also determined for the analogous lanthanide Ce(IV). Pu-(DBBA)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> and isomorphous Ce(DBBA)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> are characterized by a monoclinic symmetry. To the best of our knowledge, it is the first reported structure for a tetravalent ion complex (including lanthanides) with monoamide and nitrate ions. Only one structure of a tetravalent uranium complex with a monoamide was previously described corresponding to uranium-diethylpropanamide with chloride ions.<sup>60</sup> The single metallic atom in the unit cell is coordinated to two oxygen atoms from two monoamides and eight oxygen atoms from four bidentate nitrate groups (Figure 3). The metallic cation is 10-fold coordinated forming a very distorted bicapped dodecahedron.

The main distances and angles are reported in Table 3. As for the uranyl compound, the average nitrate distances with the

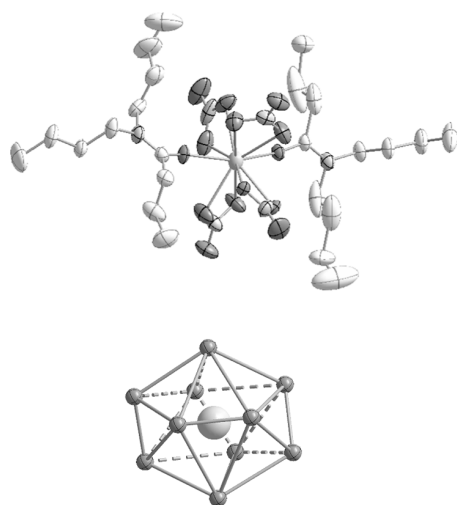


Figure 3. Plutonium cation coordination sphere with displacement ellipsoids at 30% probability level and its polyhedron in Pu-DBBA.

metallic cation ( $\langle d_{Pu-O(NO_3)} \rangle = 2.43(1)$  Å,  $\langle d_{Ce-O(NO_3)} \rangle = 2.457(1)$  Å) are longer than the monoamide ones ( $\langle d_{Pu-O(amide)} \rangle = 2.26(1)$  Å,  $\langle d_{Ce-O(amide)} \rangle = 2.250(1)$  Å). The longer Ce-O<sub>amide</sub> distances compared to the Pu-O ones are in agreement with the ionic radii ( $R_{Ce(IV)} = 0.97$  Å,  $R_{Pu(IV)} = 0.96$  Å determined for coordination number 8).<sup>61</sup> For the plutonium structure, it is interesting to note that two types of distances are observed concerning the coordinated nitrates. For each nitrate ion, one oxygen atom is closer ( $Pu-O_{NO_3} = 2.42(1)$ – $2.45(1)$  Å) than the other one ( $Pu-O_{NO_3} = 2.44(1)$ – $2.47(1)$  Å) leading to slightly asymmetric bidentate nitrates. This phenomenon is also observed to for the Ce(IV) structure with  $\langle d_{Ce-O(NO_3)} \rangle = 2.44(1)$ – $2.46(1)$  Å and  $\langle d_{Ce-O(NO_3)} \rangle = 2.45(1)$ – $2.48(1)$  Å. This trend may be related to a slightly sterically constrained coordination sphere. Asymmetric binding mode of nitrate ligands have been reported in congested coordination environment of Pu(IV).<sup>62</sup> The same evolution as for the uranyl single crystal is observed concerning the distances within the monoamide: the C<sub>amide</sub>-O<sub>amide</sub> bond lengths increase, and the C<sub>amide</sub>-N<sub>amide</sub> ones decrease compared to the free amide.<sup>59</sup> Ce-O<sub>amide</sub> distances are found shorter than the Pu-O<sub>amide</sub> ones despite the larger ionic radii of Ce(IV).<sup>61</sup> This can be due to the steric constraints of the closer bidentate nitrate ligands disturbing the monoamide complexation for Pu(IV).

**Extended X-ray Absorption Fine Structure Data Analysis.** EXAFS spectra were recorded at the actinide L<sub>3</sub> edge to characterize the actinide coordination sphere in the organic phase. Data adjustments, based on the XRD structures, were performed to extract structural parameters such as interatomic distances ( $R$ ) and DW factors ( $\sigma^2$ ). Coordination numbers were fixed. Figure 4 displays the  $k^3$ -weighted EXAFS

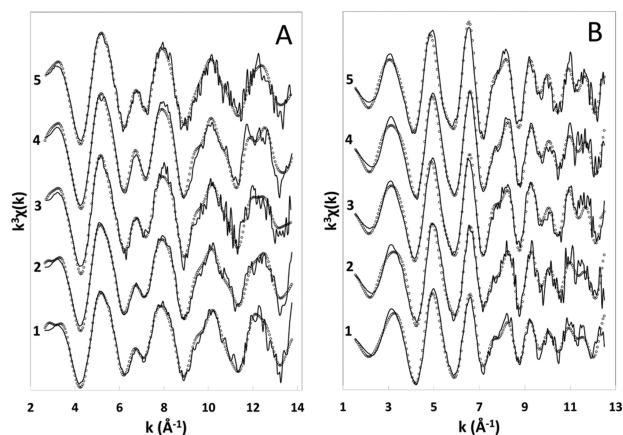
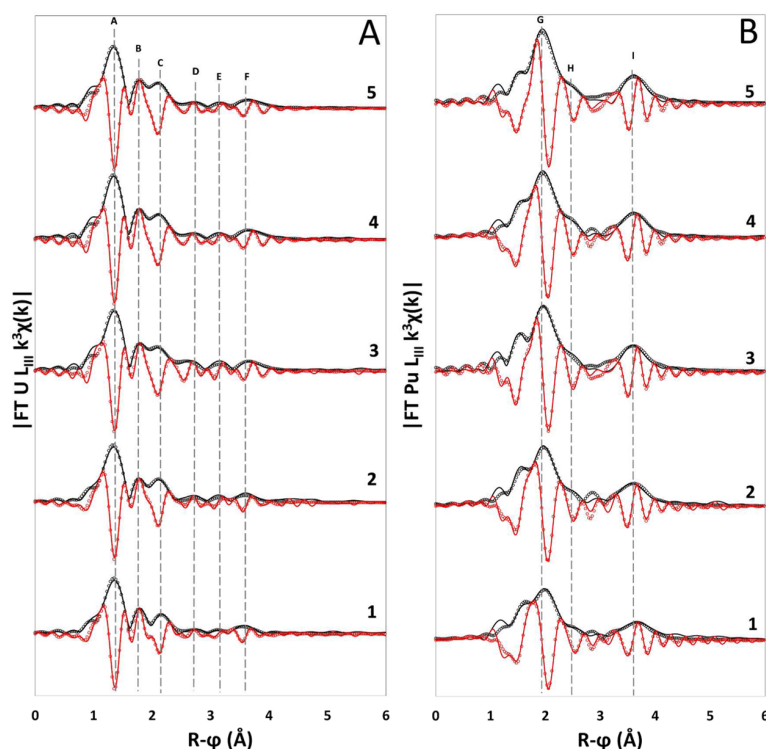


Figure 4.  $k^3$ -weighted EXAFS spectra at uranium (A) and plutonium (B) L<sub>3</sub> edge (full lines) and best fit results (O) for (1) An-DBBA-S, (2) An-DBBA-L, (3) An-DEHBA, (4) An-DEHDMBA, and (5) An-DEHiBA (An = U, Pu).



**Figure 5.** Experimental FTs modulus part (black line) and fit (black O) and experimental FTs imaginary part (red line) and fit (red O) at uranium (A) and plutonium (B)  $L_3$  edge for (1) An-DBBA-S, (2) An-DBBA-L, (3) An-DEHBA, (4) An-DEHDMBA, and (5) An-DEHiBA (An = U, Pu).

**Table 4.** EXAFS Best-Fit Parameters<sup>a</sup> of U(VI) Samples

		U-DBBA-S		U-DBBA-L		U-DEHBA		U-DEHDMBA		U-DEHiBA	
		$S_0^2 = 0.85$		$S_0^2 = 1$		$S_0^2 = 1$		$S_0^2 = 1$		$S_0^2 = 1$	
		$\Delta E^0 = 4.14$ eV		$\Delta E^0 = 1.13$ eV		$\Delta E^0 = 5.25$ eV		$\Delta E^0 = 5.25$ eV		$\Delta E^0 = 4.05$ eV	
uranium		$R_f = 2\%$		$R_f = 3\%$		$R_f = 2\%$		$R_f = 2\%$		$R_f = 1\%$	
path	$N$	$\sigma^2$ ( $\text{\AA}^2$ )	$R$ ( $\text{\AA}$ )	$\sigma^2$ ( $\text{\AA}^2$ )	$R$ ( $\text{\AA}$ )	$\sigma^2$ ( $\text{\AA}^2$ )	$R$ ( $\text{\AA}$ )	$\sigma^2$ ( $\text{\AA}^2$ )	$R$ ( $\text{\AA}$ )	$\sigma^2$ ( $\text{\AA}^2$ )	$R$ ( $\text{\AA}$ )
U=O	2	0.002	1.77(2)	0.002	1.77(1)	0.002	1.77(1)	0.003	1.77(1)	0.002	1.77(1)
U-O <sub>amide</sub>	2	0.004	2.36(2)	0.008	2.36(1)	0.003	2.40(2)	0.005	2.40(2)	0.005	2.38(2)
U-O <sub>NO3</sub>	4	0.005	2.54(2)	0.006	2.52(1)	0.005	2.54(2)	0.006	2.54(2)	0.006	2.53(1)
U-N <sub>NO3</sub>	4	0.005	2.98(1)	0.006	2.96(3)	0.005	2.96(2)	0.003	2.97(1)	0.004	2.97(3)
U-C <sub>amide</sub>	2	0.006	3.61(8)	0.009	3.61(6)	0.028	3.47(14)	0.012	3.37(8)	0.012	3.33(8)
U-O <sub>NO3</sub>	4	0.002	4.19(1)	0.003	4.15(2)	0.005	4.19(2)	0.004	4.22(2)	0.007	4.20(2)

<sup>a</sup>Distances are restricted within  $\pm 10\%$  of the solid-state values (U-DBBA-S). DW factors ( $\sigma^2$ ) are restricted between  $1 \times 10^{-3}$  and  $3 \times 10^{-2} \text{\AA}^2$ .

**Table 5.** EXAFS Best-Fit Parameters<sup>a</sup> of Pu(IV) Samples

		Pu-DBBA-S		Pu-DBBA-L		Pu-DEHBA		Pu-DEHDMBA		Pu-DEHiBA	
		$S_0^2 = 0.9$		$S_0^2 = 1$		$S_0^2 = 1$		$S_0^2 = 1$		$S_0^2 = 1$	
		$\Delta E^0 = 0.12$ eV		$\Delta E^0 = 0.2$ eV		$\Delta E^0 = -1.5$ eV		$\Delta E^0 = 0.2$ eV		$\Delta E^0 = 0.8$ eV	
plutonium		$R_f = 4\%$		$R_f = 4\%$		$R_f = 3\%$		$R_f = 3\%$		$R_f = 3\%$	
path	$N$	$\sigma^2$ ( $\text{\AA}^2$ )	$R$ ( $\text{\AA}$ )	$\sigma^2$ ( $\text{\AA}^2$ )	$R$ ( $\text{\AA}$ )	$\sigma^2$ ( $\text{\AA}^2$ )	$R$ ( $\text{\AA}$ )	$\sigma^2$ ( $\text{\AA}^2$ )	$R$ ( $\text{\AA}$ )	$\sigma^2$ ( $\text{\AA}^2$ )	$R$ ( $\text{\AA}$ )
Pu-O <sub>amide</sub>	2	0.003	2.25 (1)	0.004	2.24 (1)	0.003	2.23 (1)	0.004	2.26 (2)	0.009	2.28 (2)
Pu-O <sub>NO3-1</sub>	4	0.006	2.41 (1)	0.005	2.39 (1)	0.003	2.39 (1)	0.004	2.40 (1)	0.003	2.40 (1)
Pu-O <sub>NO3-2</sub>	4	0.006	2.46 (1)	0.005	2.47 (1)	0.003	2.47 (1)	0.004	2.47 (1)	0.003	2.50 (1)
Pu-N <sub>NO3</sub>	4	0.004	2.95 (1)	0.004	2.93 (1)	0.003	2.92 (1)	0.003	2.92 (1)	0.003	2.93 (1)
Pu-C <sub>amide</sub>	2	0.009	3.35 (6)	0.008	3.38 (3)	0.013	3.17 (8)	0.009	3.32 (3)	0.007	3.19 (4)
Pu-O <sub>NO3</sub>	4	0.006	4.12 (3)	0.005	4.11 (2)	0.003	4.11 (2)	0.004	4.11 (2)	0.003	4.12 (2)

<sup>a</sup>Distances are restricted within  $\pm 10\%$  of the solid-state ones (Pu-DBBA-S). DW factors ( $\sigma^2$ ) are restricted between  $1 \times 10^{-3}$  and  $3 \times 10^{-2} \text{\AA}^2$ .

spectra of each solution sample and solid-state compound, superimposed with the best-fit results obtained using the crystallographic model. The corresponding Fourier transforms (FT) and imaginary part of the FT are shown in Figure 5 for both cations.

Experimental EXAFS spectra for uranium samples are presented in Figure 4A. Amplitudes and frequencies of the  $k^3$ -weighted EXAFS signal are similar for all the samples. They are also similar to the one obtained by Yaita et al. for the  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DH}_3\text{EHA}$  (*N,N*-dihexyl-3-ethylhexanamide) complex in dodecane solution.<sup>63</sup> Moreover, no significant differences were found for EXAFS spectra between DEHiBA and DEHBA samples that were recorded within the same experimental conditions (in *n*-dodecane and with similar uranyl concentrations).

The EXAFS spectra are dominated by the two axial O-yl contributions as observed on the FT (Figure 5A, peak A). Contributions at  $R + \varphi < 1.2 \text{ \AA}$  are low frequency spline removal artifacts. Equatorial ligands are split into two distinct contributions (Figure 5A, peaks B and C). In the crystal structure, the equatorial shells correspond to short uranyl monoamide distances and long uranyl nitrate distances. Three smaller peaks are observed at longer distances on the FT spectra and can be attributed to the nitrate nitrogen (peak D) and terminal oxygen atoms (denoted O', peak F) and to the two monoamide carbon atoms and/or multiple-scattering in the axial uranyl system (peak E). EXAFS best-fit parameters (interatomic distances and DW factors) are given in Tables 4 and 5.

The uranyl U–O<sub>yl</sub> bond distance is constant for the five samples and equal to 1.77 Å. It is 0.03 Å shorter than the XRD distances. Such difference in uranyl distances between the two techniques has been reported in the literature and may be due to sample preparation.<sup>64</sup> The U–O<sub>NO<sub>3</sub></sub> and U–N<sub>NO<sub>3</sub></sub> distances are almost equivalent for the five samples ( $2.52 \text{ \AA} < d(\text{U} - \text{O}_{\text{NO}_3}) < 2.54$  and  $2.96 \text{ \AA} < d(\text{U} - \text{N}_{\text{NO}_3}) < 2.98 \text{ \AA}$ ). The third oxygen atoms of the two nitrate molecules (O') are at longer distances and appeared to be more scattered over the five samples ( $4.15 \text{ \AA} < d(\text{U} - \text{O}'_{\text{NO}_3}) < 4.23 \text{ \AA}$ ).

The U–O<sub>amide</sub> distances differ slightly for the different U-DEHDMBA, U-DEHiBA, and U-DEHBA complexes. U–O<sub>amide</sub> distances are shorter by 0.02 Å with DEHiBA than with DEHDMBA. This shortening can be explained by the slightly higher electronic donation from DEHiBA compared to DEHDMBA. Unexpectedly, U–O<sub>amide</sub> distance with DBBA is shorter by 0.02 to 0.04 Å than with the longer alkyl chain molecules (DEHiBA and DEHDMBA). It cannot be explained by similar electronic effect, but it may be due to different medium effects; U-DBBA samples are solid-state compound or dissolved in toluene, whereas DEHiBA and DEHDMBA samples were prepared in *n*-dodecane, which is less polar. U–C<sub>amide</sub> distances differ more significantly in the different complexes. However, such differences must be interpreted with care. The C<sub>amide</sub> contribution to the EXAFS spectrum (peak E on Figure 5A) highly depends on the U–O<sub>amide</sub>–C<sub>amide</sub> angle, which is held fixed to the crystallographic value (165.5°) in the fitting procedure. Hence, error bars as well as the DW factors ( $\sigma^2 > 1 \times 10^{-2} \text{ \AA}^2$ ) are found to be large. The monoamide carbon atoms, not directly bound to uranium, are in a disordered second coordination shell.

EXAFS fitting results obtained for uranium allows us to draw two main conclusions:

- The uranyl coordination structure in organic solution for short and long alkyl chain monoamides is identical to its solid-state XRD structure obtained with a short-chain monoamide.
- Distances and disorder in the uranyl equatorial plane are constant over all the samples for the bidentate nitrate ligand, whereas small variations were measured for U–O<sub>amide</sub> distances as a function of the alkyl group and of the media (solid state and solutions in toluene or in *n*-dodecane).

Experimental EXAFS spectra for plutonium samples are presented in Figure 4B. As observed for uranium samples, frequencies and amplitudes of the experimental oscillations are similar for all the samples. However, some differences are present in the spectra of DEHiBA and DEHBA samples, even if they were recorded in the same experimental conditions (a superposition of the FTs is presented in Supporting Information, Figure S2). EXAFS spectra seem to be dominated by a single frequency oscillation in the low  $k$  region (below  $8 \text{ \AA}^{-1}$ ), and oscillations with higher frequency beatings appear above  $8 \text{ \AA}^{-1}$ . The spectra are dominated by the first-shell oxygen contributions as observed on the FT at  $R + \varphi = 2 \text{ \AA}$  (Figure 5B, peak G), which are likely to be split into more than one contribution (monoamide distances and nitrate distances). An intermediate contribution (shoulder H) is attributed to the short Pu–N interaction due to bidentate nitrate ligands.<sup>31</sup> The last contribution at  $R + \varphi = 3.6 \text{ \AA}$  (peak I) is attributed to the terminal oxygen atoms from the nitrate molecules. The high amplitude of this peak highlights an important focusing effect<sup>65</sup> in the quasi-linearity of Pu–N–O, also characteristic of bidentate coordination mode for nitrate anion. It is well-known that linear three-body configuration greatly enhances the long-range interaction through the so-called focusing effect, which generates strong multiple-scattering effects. Between peaks H and I, various features are observed ( $2.7 \text{ \AA} < R + \varphi < 3.3 \text{ \AA}$ ). According to the crystal structure, this contribution to the EXAFS spectrum might correspond to the monoamide carbon backscatterer and multiple-scattering effects with the monoamide oxygen and carbon atoms. The amplitude and phase for multiple-scattering contribution strongly depend on monoamide C<sub>amide</sub>–O<sub>amide</sub> bond length and on the Pu–O–C angle.

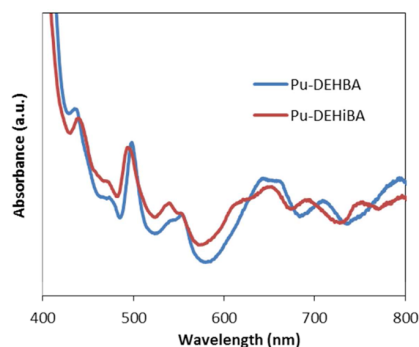
Metrical parameters obtained for plutonium complexes are presented in Table 5. For all plutonium(IV) samples, in contrast to uranyl, the EXAFS spectra are dominated by the first coordination shell composed of oxygen atoms from the four bidentate nitrate ions and the two monoamides. Moreover, in contrast to uranyl, two distinct Pu–O<sub>NO<sub>3</sub></sub> distances must be included in the fit to reproduce the first plutonium coordination shell. This is consistent with XRD results, which give almost identical U–O<sub>NO<sub>3</sub></sub> distances ( $2.525 \text{ \AA} < d(\text{U} - \text{O}_{\text{NO}_3}) < 2.527 \text{ \AA}$ ) and more dispersed Pu–O<sub>NO<sub>3</sub></sub> distances ( $2.418 \text{ \AA} < d(\text{Pu} - \text{O}_{\text{NO}_3} \text{ XRD}) < 2.470 \text{ \AA}$ ). The double O<sub>NO<sub>3</sub></sub> shell used in the fit (noted O<sub>NO<sub>3</sub></sub>-1 and O<sub>NO<sub>3</sub></sub>-2 in Table 5) resulted in a more accurate description of the plutonium structure, lowering *R*-factor values below 5%, and providing more meaningful DW factor ( $< 1 \times 10^{-2}$ ). For the five samples, nitrate metrical parameters used to fit the nitrate contribution to EXAFS spectra are very similar to the XRD distances. N<sub>NO<sub>3</sub></sub> and O'<sub>NO<sub>3</sub></sub> shells are both in agreement with the crystal structure. So it is reasonable to conclude that the nitrate groups



are mostly bidentate in the plutonium coordination sphere in all the studied samples both in the solid and liquid states.

Large variations between the linear and branched alkyl chain ligands are found in scattering paths that involve monoamide atoms ( $O_{\text{amide}}$  and  $C_{\text{amide}}$ ). If the short Pu– $O_{\text{amide}}$  distance is consistent with XRD values for Pu-DBBA-S, it becomes longer as the sterical hindrance increases over the monoamide series (from 2.24 Å for Pu-DBBA-L to 2.28 Å for Pu-DEHiBA with an intermediate value of 2.26 Å for Pu-DEHDMBA). A longer distance (+0.05 Å from Pu-DEHBA to Pu-DEHiBA) seems to be related with plutonium coordination sphere congestion. The concomitant increase of the DW factors (from 0.004 Å<sup>2</sup> for Pu-DBBA to 0.009 Å<sup>2</sup> for Pu-DEHiBA) confirms the trend. Pu-DEHiBA DW factor is the largest for this scattering path ( $\sigma^2 O_{\text{amide}} = 0.009 \text{ Å}^2$ ). Conversely, the carbon shell ( $C_{\text{amide}}$ ) distances are smaller for Pu-DEHBA, Pu-DEHiBA, and Pu-DEHDMBA samples than for short alkyl chain ligand complexes (Pu-DBBA-S and Pu-DBBA-L). A shorter distance would indicate a bending of the pseudolinear Pu– $O_{\text{amide}}-C_{\text{amide}}$  angle. However, as for uranium, the monoamides carbon atoms, not directly bound to plutonium, are in a disordered second coordination shell. The model considering a fixed Pu–O–C angle (162°) spuriously increases DW factors to reduce the oscillation amplitudes. A poorest agreement with the experimental data is thus observed in the range of  $2.7 \text{ Å} < R + \varphi < 3.3 \text{ Å}$ .

To conclude this section on plutonium, in spite of the differences found in the Pu-DEHBA and Pu-DEHiBA EXAFS spectra, it was possible to obtain a correct fit for both systems. However, we notice that the DW factor for the Pu– $O_{\text{amide}}$  path of Pu-DEHiBA is particularly high ( $\sigma^2 O_{\text{amide}} = 0.009 \text{ Å}^2$ ), and this may indicate that the crystallographic model is not the best suited for this system. This hypothesis is strengthened by the comparison of vis–NIR solution spectra of Pu-DEHiBA and Pu-DEHBA (Figure 6). The two spectra have significant



**Figure 6.** Absorption spectra (vis–NIR) of Pu-DEHBA and Pu-DEHBA liquid–liquid extraction samples in *n*-dodecane (Pu and amide concentrations are given in Table 1,  $c_{\text{HNO}_3}^{\text{aq}} = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , path cell = 1 cm).

differences; a shift of the band at 480 nm, the emerging of a band at 610 nm for Pu-DEHiBA, and an inversion of the doublet intensities around 550 nm. Such differences between vis–NIR spectra of Pu-DEHiBA and Pu-DEHBA were previously reported at lower and higher nitric acid concentrations<sup>6</sup> and are consistent with different geometries around Pu(IV) for the two monoamides. To investigate further this hypothesis, we performed theoretical calculations on Pu(IV) complexes.

**Theoretical Calculations.** Different structural Pu(IV)-monoamide complexes models were optimized through DFT, and corresponding thermal DW factors were determined from the vibrational frequencies. For each geometry, the theoretical EXAFS spectrum was calculated and compared to the experimental ones. It should be stressed that the only adjusted parameter in the calculated EXAFS spectra is the photoelectron energy origin  $\Delta E_0$ . To draw a comparison between DEHiBA and DEHBA, two model ligands with a branched or linear alkyl chain on the carbonyl were selected; *N,N*-diethylisobutanamide (DEiBA) and *N,N*-diethylpropionamide (DEPA; see Chart 1.) The alkyl chains were truncated to diminish computational time. This is a good approximation considering that EXAFS spectra contain information on interatomic distances up to  $\sim 5\text{--}6 \text{ Å}$  and that longer alkyl chains should not alter the EXAFS spectra. DEPA and DEiBA ligands will be, respectively, compared to DEHBA and DEHiBA.

We considered the structural models **a**, **b**, **c**, and **d** described in Figure 7. The first complex is Pu( $\text{NO}_3$ )<sub>4</sub>L<sub>2</sub> (**a**) with two inner-sphere amide ligands L and four bidentate nitrate corresponding to the XRD crystal structure previously used as a model for the EXAFS fitting procedure. The second complex is Pu( $\text{NO}_3$ )<sub>4</sub>L<sub>3</sub> (**b**) with three inner-sphere amide ligands L corresponding to the stoichiometry, which has been suggested from solvent extraction data for some amides with branched alkyl groups.<sup>6</sup> The third complex is Pu( $\text{NO}_3$ )<sub>6</sub>(HL)<sub>2</sub> (**c**) corresponding to Pu( $\text{NO}_3$ )<sub>6</sub><sup>2-</sup> with two HL<sup>+</sup> protonated monoamides in the cation outer-coordination sphere hydrogen-bonded to the nitrate ions. *N,N*-dialkyl amides are known to undergo protonation at high nitric acid concentration, and the presence of such anionic species has been suggested in previous reports at high nitric acid concentration in the aqueous phase,  $c_{\text{HNO}_3}^{\text{aq}} > 6 \text{ M}$ .<sup>6,26</sup> For DEiBA ligand, a fourth complex was taken into account; Pu( $\text{NO}_3$ )<sub>5</sub>L(HL) (**d**) corresponding to Pu( $\text{NO}_3$ )<sub>5</sub>L<sup>-</sup> with one HL<sup>+</sup> protonated ligand hydrogen-bonded to one nitrate ion.

On Figure 8, the calculated EXAFS spectra for Pu-DEPA complexes with structures **a**, **b**, and **c** are compared to the experimental one recorded for Pu-DEHBA. Provided that no interatomic distances or DW factors have been fitted, the spectrum simulated for **a** exhibits an excellent agreement with the experimental one. Concerning the  $k^3\chi(k)$  curve, the first oscillations are almost superimposed, and a small phase shift emerges after  $6.5 \text{ Å}^{-1}$ . On the Fourier transform, the two major peaks are very well reproduced. As previously mentioned, contributions below  $1.2 \text{ Å}$  are low frequencies spline removal artifacts. The only discrepancy occurs in the intermediate region (2.6–3.2 Å), where the signal is not very well reproduced. This can be attributed to the flexibility of the carbonyl carbon atoms that are not directly bound to Pu(IV). DW terms account for thermal and structural disorders, while in our calculations only the thermal disorder is taken into account. Structural disorder is expected to be significant for such unbound atoms. The calculated spectrum for **b** does not reproduce as well as **a** the experimental spectrum. The first oscillations and the first FT peaks are not very well described. Model **c** gives really poor agreement with experimental spectrum. The very intense first oscillations and first peak on the Fourier transform are due to higher coordination number in the inner coordination shell (12 oxygen atoms). To summarize, as expected from XRD and EXAFS results, for a linear alkyl



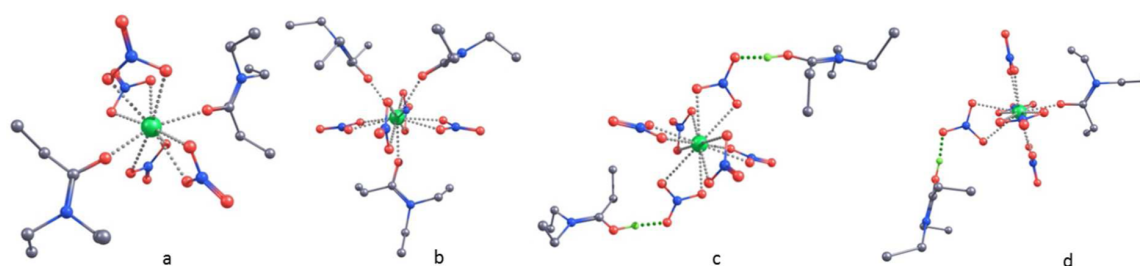


Figure 7. DFT-optimized geometries of  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_2$  (a),  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_3$  (b),  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6(\text{HL})_2$  (c), and  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_5\text{L}(\text{HL})$  (d).

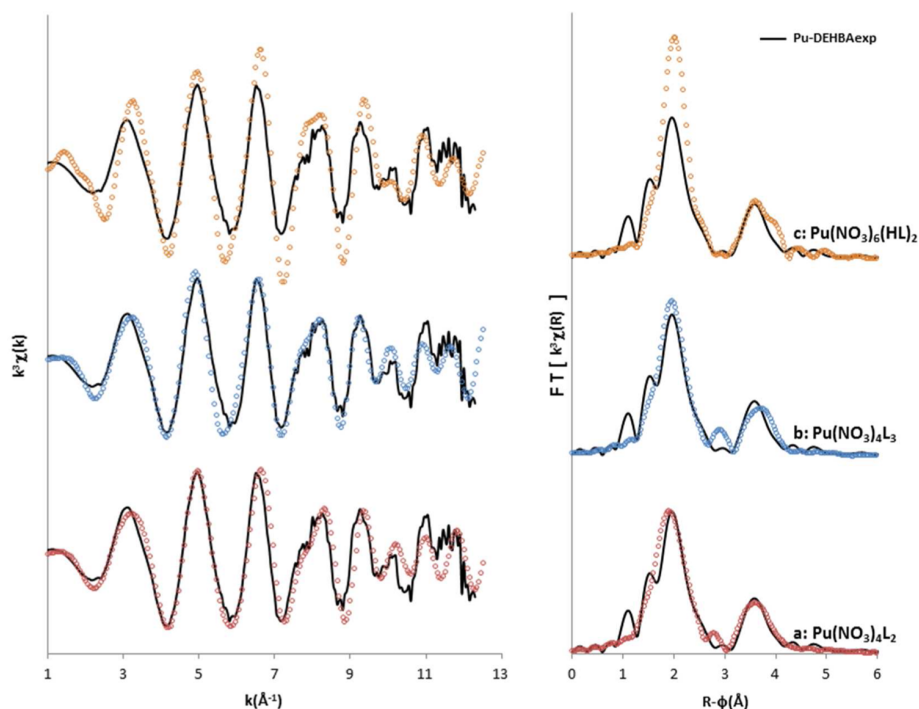


Figure 8.  $k^3$ -weighted experimental EXAFS spectrum of Pu-DEHBA sample (solid black line) compared to theoretical EXAFS spectra of Pu-DEPA in a (red), b (blue), and c (orange) geometries (left) and corresponding FTs (right).

chain amide, complex a is the most likely predominant species in solution.

DFT-calculated structural parameters and DW factors are given in Table 6 for model a. Overall, calculated parameters for Pu-DEPA agree very well with EXAFS and XRD results. Interatomic distances between Pu and nitrate atoms are totally consistent with EXAFS best-fit and XRD values. The calculated

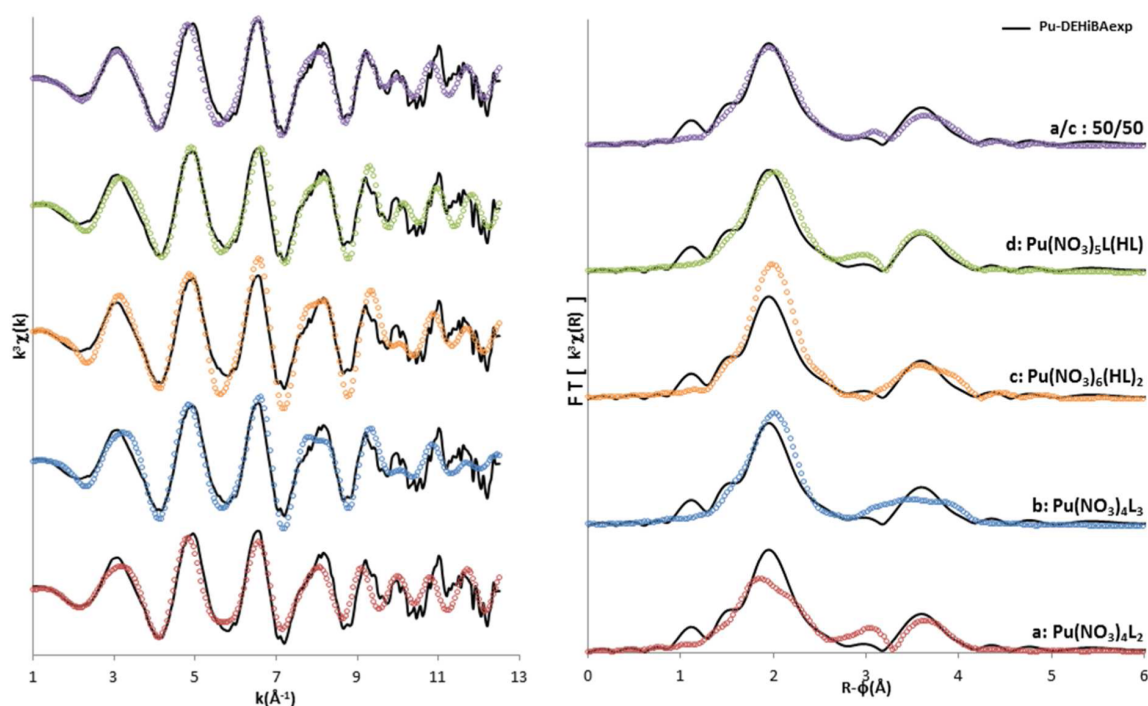
Table 6. Selected Bond Distances and Debye–Waller Factor  $\sigma^2$  from Density Functional Theory Calculations in  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DEPA})_2$  and  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DEiBA})_2$  (Geometry a)

	$\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DEPA})_2$		$\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DEiBA})_2$	
	distance <sup>a</sup>	$\sigma^2$ <sup>b</sup>	distance <sup>a</sup>	$\sigma^2$ <sup>b</sup>
Pu–O <sub>amide</sub>	2.30	0.003	2.33	0.003
Pu–O <sub>NO3</sub>	2.43	0.006	2.47	0.007
Pu–O <sub>NO3</sub>	2.46	0.007	2.51	0.008
Pu–N <sub>NO3</sub>	2.89	0.003	2.94	0.004
Pu–C <sub>amide</sub>	3.45	0.003	3.60	0.003
Pu–O <sub>NO3</sub>	4.08	0.004	4.16	0.004

<sup>a</sup>Average values in angstroms. <sup>b</sup>In units of angstroms squared.

Pu–O<sub>amide</sub> distance (2.30 Å) is found slightly longer than XRD value for Pu-DBBA (2.26 Å) and EXAFS best-fit value for Pu-DEHBA (2.23 Å), but the DW factors are found equal nonetheless (0.003 Å<sup>2</sup>). The two calculated Pu–O<sub>NO3</sub> distances (2.43 and 2.46 Å) match very well the XRD ones (2.44 and 2.46 Å), and they are coherent with the EXAFS best-fit values (2.39–2.47 Å). EXAFS fit gives DW for Pu–O(NO<sub>3</sub>) paths that are about 2 times smaller than the calculated values. It is very unlikely that calculated DW factors are underestimated, since structural disorder is neglected and should increase DW values. Therefore, the large splitting of the two Pu–O<sub>NO3</sub> distances in EXAFS fit can be attributed to an artificial compensation for underestimated best-fit DW values. The calculated Pu–C distance (3.45 Å) is very close to the XRD one (3.47 Å), but the EXAFS best-fit DW (0.013 Å<sup>2</sup>) is much larger than the calculated one (0.003 Å<sup>2</sup>). Once again, this can be attributed to the structural disorder of the unbound carbon atom, which is not taken into account in the present DW calculations.

Finally, it is noteworthy that for DEHBA, several structural hypotheses were tested, but the calculations come up with a structure that is fully consistent with XRD and EXAFS results



**Figure 9.**  $k^3$ -weighted experimental EXAFS spectrum of Pu-DEHiBA sample (solid black line) compared to theoretical EXAFS spectra of Pu-DEiBA in a (red), b (blue), c (orange), d (green), and a/c (purple) geometries (left) and corresponding FTs (right).

( $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{L}_2$ ). A very good agreement is found between the theoretical and experimental spectrum, while it is not possible to reproduce the spectra with the other structural models. Hence, the present methodology enables the testing of different structural hypotheses and discard the ones that are not well-suited.

Calculated EXAFS spectra for Pu-DEiBA are presented on Figure 9. Contrary to Pu-DEHBA results, the structure a spectrum does not reproduce the Pu-DEHiBA experimental spectrum: the oscillations and the first FT peak lack intensity, which is consistent with the difficulties encountered in the EXAFS fitting procedure using the XRD structural model. Structural data obtained from DFT calculations are given in Table 6. Inner-shell interatomic distances are slightly longer in Pu-DEPA than in Pu-DEiBA (model a); Pu–O<sub>amide</sub> and Pu–O<sub>NO<sub>3</sub></sub> distances are lengthened by 0.03 and 0.05 Å, respectively. Agreement with experimental spectrum is not improved using b and c models. None of the three structural models fits the experimental data correctly. However, it is possible that Pu(IV) adopts several coordination structures and that several plutonium species coexist in solution. To investigate this hypothesis, we calculated the EXAFS spectra corresponding to a mix of a, b, c complexes. A linear combination of the three calculated  $k^3\chi(k)$  spectra was adjusted to the experimental spectrum with ATHENA software.<sup>39</sup> The best fit was obtained for an equal mixing of a and c (0.53(a) + 0(b) + (0.47(c))). The best-fit result is presented in Figure 9. The  $k^3\chi(k)$  oscillations are almost superimposed with the experimental spectrum, and the shape of the FT is very well reproduced. By introducing three adjusted mixing parameters in the calculation, it is not unexpected that a very good agreement with experimental data is obtained. However, it seems reasonable that in the presence of branched alkyl groups, the increase of steric hindrance around Pu(IV) favors the formation of outer-sphere complexes

c. To further investigate the presence of outer-sphere complexation, the fourth structural model d (Figure 7) with one inner-sphere and one outer-sphere ligand was considered. If anionic  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3(\text{HL})_2$  species were proposed in the literature with  $c_{\text{HNO}_3}^{\text{aq}} > 6$  M,  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_5(\text{HL})\text{L}$  has not been reported, but its presence as an intermediate species between (a) and (c) is realistic as an intermediate species between (a) and (c). The calculated and experimental spectra are in excellent agreement (Figure 9). It is difficult to discriminate between the two hypotheses, formation of mixing of a and c species or formation of d, but they are equivalent, since they lead to the same conclusion: they support that, in these experimental conditions and unlike DEHBA, the branched alkyl DEHiBA forms both outer-sphere and inner-sphere complexes.

It is worth noting that an apparent increase of stoichiometric number of amide ligands from two to three has been recently obtained in our laboratory from the “slope analysis” method.<sup>66</sup> It is consistent with our results, since in our model one or two ligands are engaged in outer-sphere complexation, but there is room in the outer-sphere for additional protonated ligands hydrogen-bonded to coordinated nitrate ions. The introduction of additional outer-sphere ligands should not modify the calculated EXAFS spectrum, since EXAFS only probes the metal ion inner coordination sphere.

## CONCLUSION

The coordination structures of U(VI) and Pu(IV) ions with linear and branched alkyl monoamides have been reported here. A new plutonium(IV) crystal structure has been obtained. U(VI) displays identical structures in the solid state and in solution, as previously reported for other *N,N*-dialkyl amides: two amide ligands and four bidentate nitrate ions coordinate the uranyl ion. With linear alkyl amides, Pu(IV) also adopts

identical structures in the solid state and in solution: Pu(IV) complexes contain two amides and four bidentate nitrate ions. With branched alkyl chain amides, EXAFS analysis supported by theoretical calculation reveals that Pu(IV) displays different coordination structures than those observed with linear alkyl chains amides in solution. While the linear alkyl chain amide DEHBA forms predominantly inner-sphere complexes, our study indicates that the branched alkyl DEHiBA forms both inner-sphere and outer-sphere complexes with protonated ligands hydrogen bonded to nitrate ions. This behavior may explain the lower extracting power of DEHiBA toward Pu(IV) compared to DEHBA.<sup>6,9</sup> The formation of such complexes should be favored by steric hindrance in Pu(IV) coordination sphere in the presence of bulky substituent. It should also be highly dependent upon nitric acid concentration and be favored by high nitric acid concentration in aqueous solution.

Finally, we have shown that recent advances in EXAFS simulations<sup>34</sup> can be particularly fruitful for EXAFS data analysis and to probe actinide coordination structure in solution. It is by performing EXAFS simulations based on structural parameters and DW factors derived from DFT calculations that we were able to uncover differences in Pu(IV) coordination structures. It is the first application on actinide complexes, and the results indicate that it is a very promising approach to probe actinides coordination sphere in solution.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: [10.1021/acs.inorgchem.6b00592](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00592).

Normalized X-ray absorption near edge structure at uranium and plutonium L<sub>3</sub> edge for all the samples. Superposition of experimental FTs modulus part at uranium and plutonium L<sub>3</sub> edge for M-DEHBA, M-DEHDMBA, and M-DEHiBA. (M = U, Pu). (PDF)

Crystallographic data for U-DBBA. (CIF)

Crystallographic data for Pu-DBBA. (CIF)

Crystallographic data for Ce-DBBA. (CIF)

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: [dominique.guillaumont@cea.fr](mailto:dominique.guillaumont@cea.fr).

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ REFERENCES

- (1) Siddall, T. H. *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 1863–1866.
- (2) Fritz, J. S.; Orf, G. M. *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 2043–2045.
- (3) Gasparini, G. M.; Grossi, G. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1986**, *4*, 1233–1271.
- (4) Musikas, C.; Hubert, H. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1987**, *5*, 877–893.
- (5) Ruikar, P. B.; Nagar, M. S.; Pai, S. A.; Subramanian, M. S. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1991**, *150*, 473–481.
- (6) Condamines, N.; Musikas, C. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1992**, *10*, 69–100.
- (7) Prabhu, D. R.; Mahajan, G. R.; Nair, G. M.; Subramanian, M. S. *Radiochim. Acta* **1993**, *60*, 109–113.
- (8) Nair, G. M.; Mahajan, G. R.; Prabhu, D. R. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1995**, *191*, 323–330.
- (9) Prabhu, D. R.; Mahajan, G. R.; Nair, G. M. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1997**, *224*, 113–117.
- (10) Suzuki, S.; Tamura, K.; Tachimori, S.; Usui, Y. *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.* **1999**, *6*, 72–79.
- (11) Gupta, K. K.; Manchanda, V. K.; Subramanian, M. S.; Singh, R. K. *Sep. Sci. Technol.* **2000**, *35*, 1603–1617.
- (12) Vasudevan, T.; Murali, M. S.; Nagar, M. S.; Mathur, J. N. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2002**, *20*, 665–686.
- (13) Manchanda, V. K.; Pathak, P. N. *Sep. Purif. Technol.* **2004**, *35*, 85–103.
- (14) Cui, Y.; Sun, G. X.; Zhang, Z. W.; Li, Y. X.; Sun, S. X. *Radiochim. Acta* **2005**, *93*, 287–290.
- (15) Ban, Y.; Hotoku, S.; Morita, Y. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2011**, *29*, 519–533.
- (16) Pathak, P. N.; Prabhu, D. R.; Kumari, N.; Kanekar, A. S.; Manchanda, V. K. *Desalin. Water Treat.* **2012**, *38*, 40–45.
- (17) Rodrigues, F.; Ferru, G.; Berthon, L.; Boubals, N.; Guilbaud, P.; Sorel, C.; Diat, O.; Bauduin, P.; Simonin, J. P.; Morel, J. P.; Morel-Desrosiers, N.; Charbonnel, M. C. *Mol. Phys.* **2014**, *112*, 1362–1374.
- (18) Verma, P. K.; Pathak, P. N.; Kumari, N.; Sadhu, B.; Sundararajan, M.; Aswal, V. K.; Mohapatra, P. K. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 14388–14396.
- (19) Sieffert, N.; Wipff, G. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2623–2638.
- (20) Pathak, P. N.; Kumbhare, L. B.; Manchanda, V. K. *Radiochim. Acta* **2001**, *89*, 447–452.
- (21) Pathak, P. N.; Kumbhare, L. B.; Manchanda, V. K. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2001**, *19*, 105–126.
- (22) Nair, G. M.; Prabhu, D. R.; Mahajan, G. R. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1994**, *182*, 393–399.
- (23) Gupta, K. K.; Manchanda, V. K.; Subramanian, M. S.; Singh, R. K. *Radiochim. Acta* **1999**, *85*, 103–106.
- (24) Descouls, N.; Musikas, C. *J. Less-Common Met.* **1986**, *122*, 265–274.
- (25) Nair, G. M.; Mahajan, G. R.; Prabhu, D. R. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1996**, *204*, 103–111.
- (26) Gupta, K. K.; Manchanda, V. K.; Subramanian, M. S.; Singh, R. K. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2000**, *18*, 273–292.
- (27) Martingil, J.; Martingil, F. J.; Perales, A.; Fayos, J.; Martinezripoll, M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1983**, *39*, 44–45.
- (28) Kannan, S.; Deb, S. B.; Gamare, J. S.; Drew, M. G. B. *Polyhedron* **2008**, *27*, 2557–2562.
- (29) Charpin, P.; Lance, M.; Nierlich, M.; Vigner, D.; Musikas, C. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1987**, *43*, 231–233.
- (30) Charpin, P.; Lance, M.; Nierlich, M.; Vigner, D.; Descouls, N.; Musikas, C. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1986**, *42*, 560–563.
- (31) Den Auwer, C.; Revel, R.; Charbonnel, M. C.; Presson, M. T.; Conradson, S. D.; Simoni, E.; Le Du, J. F.; Madic, C. *J. Synchrotron Radiat.* **1999**, *6*, 101–104.
- (32) Veronesi, G.; Boschi, C. D. E.; Ferrari, L.; Venturoli, G.; Boscherini, F.; Vila, F. D.; Rehr, J. J. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*.
- (33) Rehr, J. J.; Albers, R. C. *Rev. Mod. Phys.* **2000**, *72*, 621–654.
- (34) Rehr, J. J.; Kas, J. J.; Prange, M. P.; Sorini, A. P.; Takimoto, Y.; Vila, F. C. R. *Phys.* **2009**, *10*, 548–559.
- (35) Bruker APEX2, 4.0; Bruker AXS Inc: Madison, WI, 2013.
- (36) Bruker SAINT-Plus, 6.22; Bruker AXS Inc: Madison, WI, 2001.
- (37) Bruker SADABS, 2.03; Bruker AXS Inc: Madison, WI, 2001.
- (38) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- (39) Ravel, B.; Newville, M. J. *Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537–541.
- (40) Den Auwer, C.; Simoni, E.; Conradson, S.; Madic, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 3843–3859.
- (41) Morss, L. R.; Edelstein, N.; Fuger, J.; Klatz, J. J. *The Chemistry of Actinide and Transactinide Elements*; Springer: Dordrecht, Netherlands, 2006; Vol. 5.
- (42) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.

Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F. o.; Bearpark, M. J.; Heyd, J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, n. n.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Revision D.01; Gaussian, Inc: Wallingford, CT, 2009.

- (43) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- (44) Kuchle, W.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7535–7542.
- (45) Cao, X. Y.; Dolg, M. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2004**, *673*, 203–209.
- (46) Cao, X. Y.; Dolg, M.; Stoll, H. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 487–496.
- (47) Schafer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- (48) Vila, F. D.; Lindahl, V. E.; Rehr, J. J. *Phys. Rev. B* **2012**, *85*.
- (49) Rehr, J. J.; Kas, J. J.; Vila, F. D.; Prange, M. P.; Jorissen, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 5503–5513.
- (50) Kannan, S.; Barnes, C. L.; Duval, P. B. *Chem. Commun.* **2005**, 5997–5998.
- (51) Charpin, P.; Folcher, G.; Lance, M.; Nierlich, M.; Vigner, D. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1985**, *41*, 1302–1305.
- (52) Zhu, L. M.; Cao, Z. B.; Li, B. L.; Wang, Y. L.; Yu, K. B. *Chin. J. Struct. Chem.* **2002**, *21*, 501–504.
- (53) Varga, T. R.; Benyei, A. C.; Fazekas, Z.; Tomiyasu, H.; Ikeda, Y. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *342*, 291–294.
- (54) Takao, K.; Noda, K.; Morita, Y.; Nishimura, K.; Ikeda, Y. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 2364–2376.
- (55) Koshino, N.; Harada, M.; Nogami, M.; Morita, Y.; Kikuchi, T.; Ikeda, Y. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1857–1864.
- (56) de Aquino, A. R.; Isolani, P. C.; Zukerman-Schpector, J.; Zinner, L. B.; Vicentini, G. *J. Alloys Compd.* **2001**, *323*, 18–21.
- (57) Burns, P. C.; Ewing, R. C.; Hawthorne, F. C. *Can. Mineral.* **1997**, *35*, 1551–1570.
- (58) Bartlett, J. R.; Cooney, R. P. *J. Mol. Struct.* **1989**, *193*, 295–300.
- (59) Clement, O.; Rapko, B. M.; Hay, B. P. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *170*, 203–243.
- (60) Bagnall, K. W.; Beddoes, R. L.; Mills, O. S.; Xingfu, L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1361–1364.
- (61) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* **1976**, *32*, 751–767.
- (62) Matonic, J. H.; Enriquez, A. E.; Scott, B. L.; Paine, R. T.; Neu, M. P. *J. Nucl. Sci. Technol.* **2002**, *39*, 400–405.
- (63) Yaita, T.; Narita, H.; Suzuki, S.; Tachimori, S.; Shiwaku, H.; Motohashi, H. *J. Alloys Compd.* **1998**, *271*, 184–188.
- (64) Thompson, H. A.; Brown, G. E.; Parks, G. A. *Am. Mineral.* **1997**, *82*, 483–496.
- (65) Zhang, H. H.; Filippini, A.; DiCiccio, A.; Scott, M. J.; Holm, R. H.; Hedman, B.; Hodgson, K. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2470–2478.
- (66) Rodrigues, F.; Charbonnel, M. C. *Private communication*.

## B Modèle d'eau TCPE



They obey

$$\boldsymbol{\mu}_i = \alpha_i \cdot \left( \mathbf{E}_i^q + \sum_{j=1, N_\mu, j \neq i}^* \mathbf{T}_{ij} \boldsymbol{\mu}_j \right). \quad (4)$$

Here,  $\alpha_i$  is the isotropic polarizability of the polarizable atom  $i$ ,  $\mathbf{E}_i^q$  is the electric field generated on  $i$  by the surrounding static charges  $q_j$ , and  $\mathbf{T}_{ij}$  is the dipolar tensor. The corresponding polarization energy term is defined as

$$U^{pol} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\mu} \frac{\mu_i^2}{\alpha_i} - \sum_{i=1}^{N_\mu} \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i^q - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\mu} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_\mu} \boldsymbol{\mu}_i \mathbf{T}_{ij} \boldsymbol{\mu}_j, \quad (5)$$

and the dipolar tensor is defined as

$$\mathbf{T}_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{f_5(r_{ij})}{r_{ij}^5} \begin{bmatrix} x^2 & xy & xz \\ xy & y^2 & zy \\ zx & zy & z^2 \end{bmatrix} - \frac{f_3(r_{ij})}{r_{ij}^3} \mathbf{I}_3 \right). \quad (6)$$

Here,  $x$ ,  $y$ , and  $z$  are the coordinates of the vector connecting the polarizable centers  $i$  and  $j$ , and  $\mathbf{I}_3$  is the identity matrix. The functions  $f_5$  and  $f_3$  are introduced to account for short range damping effects. They are defined by following the original ideas of Thole<sup>20</sup> and by considering the radial charge density

$$\rho(r) = \frac{3a}{4\pi} \exp(-ar^3), \quad (7)$$

where  $a$  is a parameter. This leads to

$$f_3(r_{ij}) = 1 - \exp(-a_{ij}r_{ij}^3), \quad (8)$$

$$f_5(r_{ij}) = 1 - (1 + a_{ij}r_{ij}^3) \exp(-a_{ij}r_{ij}^3). \quad (9)$$

Here,  $a_{ij}$  is a parameter depending on the nature of the atoms  $i$  and  $j$ . Note that the function  $f_3$  is also used to scale the individual components of the static electric field  $\mathbf{E}_i^q$  acting on each polarizable site  $i$ . In the TCPE approach, the polarizable atoms are not sensitive to the electric fields generated by the atoms to which they are chemically bonded. Hence, the parameter  $a_{ij}$  are not defined to reproduce molecular electrostatic properties, as originally proposed by Thole.<sup>20</sup> They are assigned to reproduce only energetic properties (such as binding energies of small molecular aggregates) together with the other model parameters.

Only the water oxygen atoms are polarizable sites for TCPE (their isotropic polarizability is set to the water ex-

perimental value in gas phase, e.g., 1.45 Å<sup>3</sup>). Regardless of the computations performed (like optimizations in gas phase or MD trajectories), the induced dipole moments are solved iteratively, until an averaged convergence criterion of 10<sup>-6</sup> D per polarizable site is reached. However, the iterative process goes on until the maximum deviation for a single dipole moment between two successive iterations is smaller than 5 × 10<sup>-6</sup> D.

Finally, the intramolecular term  $U^{rel}$  is based on standard harmonic potentials to handle the OH stretching and the HOH bending degrees of freedom. In the present study, our aim is to build up a rigid model for water, and we impose the water geometry to correspond to that of a water molecule in liquid phase, at ambient conditions, e.g.,  $r(\text{OH}) = 0.97$  Å and  $\angle \text{H} - \text{O} - \text{H} = 106.0^\circ$ .<sup>21</sup> Hence, we use common algorithms to remove the incidence of  $U^{rel}$  in our computations, and it will be thus not further discussed.

## B. The hydrogen bond term

The hydrogen bond term  $U^{hb}$  is introduced to accurately model the interactions among water molecules, as defined in small water clusters. It is based on a many-body anisotropic potential<sup>16</sup>

$$U^{hb} = \sum F(r_{hb}) \times G(\theta, \phi). \quad (10)$$

Here, the sum runs over all the hydrogen bond pairs, which can be defined in a water cluster.  $r_{hb}$  is the hydrogen bond length. The angle  $\theta$  may be interpreted as the angle between one water lone pair and the O–H bond of the second water molecule participating to the hydrogen bond, whereas  $\phi$  is the  $\angle \text{O} \cdots \text{H} - \text{O}$  angle (see Figure 1).  $G$  is an additive function defined as

$$G(\theta, \phi) = \exp(-(\theta - \theta_e)^2/\gamma_\theta) \times \exp(-(\phi - \phi_e)^{n_\phi}/\gamma_\phi). \quad (11)$$

Here,  $\gamma_\theta$  and  $\gamma_\phi$  are two parameters. In the original TCPE approach,<sup>16</sup>  $n_\phi$  was set to 2. In the present revised model,  $n_\phi$  is set to 4. That allows us for an overall better description of small water aggregates.

The many-body radial component  $F$  obeys

$$F(r_{hb}) = -D_e \times f_{hb}(r_{hb}, r_{hb}^e, \gamma_r, R_c) \quad (12)$$

with  $f(r_{hb}, r_{hb}^e, \gamma_r, R_c)$  defined as

$$f_{hb}(r_{hb}, r_{hb}^e, \gamma_r, R_c) = \begin{cases} 0 & \text{if } r_{hb} \geq R_c \\ \exp(-(r_{hb} - r_{hb}^e)^2/\gamma_r) \times P_5(r_{hb}, r_{hb}^e, R_c) & \text{if } R_c > r_{hb} > r_{hb}^e, \\ 1 & \text{if } r_{hb} \leq r_{hb}^e \end{cases}, \quad (13)$$

where  $r_{hb}^e$ ,  $\gamma_{hb}$ , and  $R_c$  are three parameters ( $R_c > r_{hb}^e$ ).  $P_5(r_{hb}, r_{hb}^e, R_c)$  is a five order polynomial-based function, which is equal to zero for  $r_{hb} \geq R_c$ , to 1 for  $r_{hb} \leq r_{hb}^e$ , and, otherwise, to

$$P_5(r_{hb}, r_{hb}^e, R_c) = 1 - 10 \left( \frac{r_{hb} - r_{hb}^e}{R_c - r_{hb}} \right)^3 + 15 \left( \frac{r_{hb} - r_{hb}^e}{R_c - r_{hb}} \right)^4 - 6 \left( \frac{r_{hb} - r_{hb}^e}{R_c - r_{hb}} \right)^5. \quad (14)$$

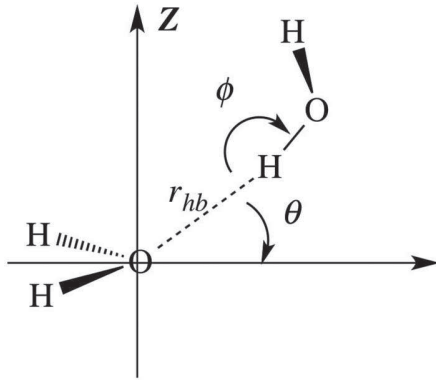


FIG. 1. Definition of the geometrical parameters  $r_{hb}$ ,  $\theta$  and  $\phi$  of the energy term  $U^{hb}$ . The axis  $X$  is the bisector of the angle  $\angle H-O-H$  of the water molecule whose oxygen accepts the hydrogen atom in a hydrogen bond. The axis  $Z$  is orthogonal to the plane  $HOH$  of the latter water molecule.

We account for the incidence of the chemical environment on the magnitude of a specific  $water_1/water_2$  hydrogen bond by taking  $D_e$  as a function of the water local density at the vicinity of the molecule  $water_1$ , i.e., the molecule whose oxygen is involved in the latter hydrogen bond. The water local density is defined in terms of the number  $n_b$  of hydrogen bonds involving the hydrogen atoms of the molecule  $water_1$

$$n_b = \sum f_{hb}(r_{hb}, r_{hb}^e, \gamma'_{hb}, R_c), \quad (15)$$

where  $r_{hb}$ ,  $r_{hb}^e$ , and  $R_c$  are defined as above,  $\gamma'_{hb}$  is an adjustable parameter. The sum runs over all the hydrogen bonds, which may be defined between the  $water_1$  hydrogens and water molecules  $\neq water_2$ . In the original TCPE/1997 approach,  $D_e$  was taken as a linear function of  $n_b$

$$D_e = d_e \times (1 + \xi_b n_b), \quad (16)$$

where  $d_e$  and  $\xi_b$  being two adjustable parameters (note that  $D_e = d_e$  for the water dimer). In the revised TCPE/2013 approach, we allow  $D_e$  to saturate according to

$$D_e = d_e \times (1 + \xi_b n_{max}^{hb} \ell(3n_b/n_{max}^{hb})), \quad (17)$$

where  $\ell(x) = \coth(x) - 1/x$  denotes the Langevin function. The saturation parameter  $n_{max}^{hb}$  is set here arbitrarily to 2, e.g., the ideal value expected in bulk water.

In the original version of TCPE,<sup>16</sup>  $r_{hb}^e$  was also a linear function of  $n_b$ . This was introduced to account for the strong incidence of cooperative effects not only on the energetic of water clusters, but also on their geometry (see, for instance, the discussions provided in Ref. 22). In the revised TCPE/2013 model, we consider an alternative approach to account for the many-body effects on water hydrogen bond lengths. Instead of altering  $r_{hb}^e$ , we alter here the component  $u^{rep}(O,H)$  of the term  $U^{rep}$  handling the oxygen/hydrogen repulsive interaction in a hydrogen bond as follows:

$$u^{rep}(O,H) = A_{(O,H)} \times (1 - \xi_{rep} n_{max}^{hb} \ell(3n_b/n_{max}^{hb})) \times \exp(-B_{(O,H)} \cdot r_{(O,H)}), \quad (18)$$

where  $A_{(O,H)}$  and  $B_{(O,H)}$  are the parameters  $A_{ij}$  and  $B_{ij}$  defined in Eq. (2),  $r_{(O,H)}$  is the hydrogen bond length and  $\xi_{rep}$

is an adjustable parameter. Hence, we consider now a repulsive many-body energy term for handling specifically the oxygen-hydrogen short repulsion effects in water systems. Such an approach can be interpreted as accounting for the water electronic density alteration induced by the water chemical environment.

The aim TCPE/2013 is also to best reproduce the interaction energies for water molecules interacting in geometries corresponding to those observed in cation first hydration shells. As it will be discussed hereafter, this is achieved by lowering the strong repulsive character of the water/water interactions in such situations. However, from our own numerical experiments, this introduces an artifact when using the revised TCPE approach to model large and stable water aggregates: up to four water hydrogen atoms can then interact with a single water oxygen. One way to remediate this artifact is to introduce a new component to the term  $U^{hb}$ , whose aim is to alter the stabilizing character of  $U^{hb}$  when more than 2 water hydrogens interact with a single oxygen atom at short range. Thus, the revised hydrogen bonding term is  $U^{hb} + U_{rep}^{hb}$ , where the new component,  $U_{rep}^{hb}$ , is defined as

$$U_{rep}^{hb} = D_e^c \sum_{i=1}^{N_w} \sum_{H(j), j \neq i} \sum_{H(k), k > j} \times \frac{f_{hb}(r_j^{hb}, r_{hb}^e, \gamma_r, R_c^*) \times f_{hb}(r_k^{hb}, r_{hb}^e, \gamma_r, R_c^*)}{1 + \delta \exp(-Z_j Z_k)}. \quad (19)$$

Here,  $\delta$  is an adjustable parameter,  $N_w$  is the number of water molecules, and  $H(j)$  denotes the hydrogen atoms of the water molecule  $j$ .  $Z_j$  and  $Z_k$  are the projections on the axis  $Z$  of the water molecule  $i$ , of the vectors  $r_j^{hb}$  and  $r_k^{hb}$  connecting the hydrogen atoms of the molecules  $j$  and  $k$  to the oxygen of the molecule  $i$  (see Figure 2).  $D_e^c$  is tied to the  $U^{hb}$  parameter  $d_e$ , according to  $D_e^c = (1 + n_{max}^{hb} \xi_b) \times d_e$ . As  $d_e$  and  $\xi_b$  are both  $>0$ ,  $U_{rep}^{hb}$  is a pure repulsive energy term, preventing the hydrogens of two water molecules to interact with the

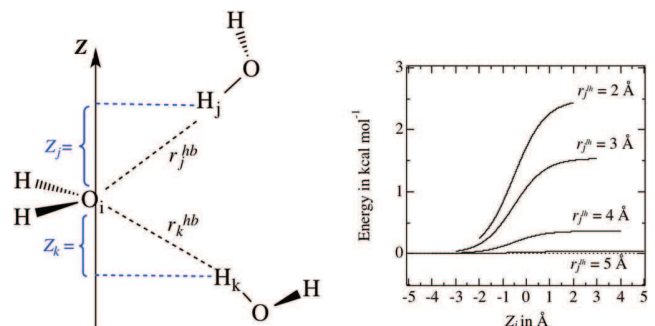


FIG. 2. (Left) Definition of the water axis  $Z$ , and of the projections  $Z_j$  and  $Z_k$  of the hydrogen bond vectors  $r_j^{hb}$  and  $r_k^{hb}$  on the latter axis.  $Z$  is orthogonal to the plane defined by the water molecule  $i$  and it is centered at the oxygen  $O_i$ . Hence, here  $Z_j > 0$  and  $Z_k < 0$ . (Right)  $U_{rep}^{hb}(Z_j)$  profiles for the water system shown on the left and for different  $r_j^{hb}$  hydrogen bond lengths, included within 2 and 5 Å. Here, we consider both  $Z_k$  and  $r_k^{hb}$  as fixed parameters set to 1.5 Å and 2.0 Å, respectively. The parameters of  $U_{rep}^{hb}$  used here are those summarized in Table I.

same oxygen atom of a third water molecule  $i$ , within the same space domain defined by the plane of molecule  $i$ .  $U_{rep}^{hb}$  scales *a priori* as  $O(N_w^3)$ . However, because of the analytical form of the function  $f(r_{hb}, r_{hb}^e, \gamma_r, R_c^*)$ , it scales as  $O(N_w)$ . The same conclusion holds for the term  $U^{hb}$ .

The energy term  $U^{hb}$  was originally introduced to accurately reproduce a key property of water hydrogen bonding when using a simple polarizable model for water, e.g., the reinforcement of water hydrogen bond networks when water molecules act simultaneously as donor and acceptor of hydrogen bonds. Because of its analytical form, one may consider that this term is introduced to account for possible charge transfer effects occurring in water hydrogen bonds. However, because of the lack of a standard  $R^{-6}$  term in the TCPE approach, the term  $U^{hb}$  allows us to account also for dispersion interactions. Note that the accurate modeling of water dispersion interactions requires to consider different types of interactions (usually, oxygen-oxygen, oxygen-hydrogen, and hydrogen-hydrogen ones, see Ref. 23, for instance). This suggests the total water/water dispersion energy to present also an anisotropic character.

### C. Assignment of the model parameters

Unlike the original model TCPE/1997,<sup>16</sup> the first step in the TCPE/2013 parameter assignment was to define the  $U^{rep}$  parameters (with the exception of the parameter  $\xi_{rep}$ ), as well as the oxygen and hydrogen static electrostatic charges, in order to best reproduce the gas phase dipole moment of water, the quantum equilibrium geometry of the global minimum of the water dimer (in terms of oxygen-oxygen distance) and the interaction energies corresponding to water molecules in the first hydration shell of a multi-charged cation, here Th(IV). For the present purpose, Th(IV) is particularly well suited, since it can host up to ten water molecules in its first coordination sphere.<sup>14,29,30</sup> The reference dimer geometry is the one reported in Ref. 24, optimized at the CCSD(T)/TZ2P( $f, d$ ) + diffuse level of theory. The data concerning the hydrated cation are derived from our own computations performed at a high level of theory (see the supplementary material<sup>83</sup>).

Once the above first set of parameters are assigned, we followed a protocol close to the TCPE/1997 original one,<sup>16</sup> e.g., the remaining parameters are assigned to reproduce the binding energies of the global minimum and of three remarkable stationary points of the water dimer potential energy surface, e.g., the stationary points labelled **3**, **4**, and **9** in Ref. 25, as well as the cyclic water trimer binding energy and geometry. For the cyclic water trimer, we consider the reference mean oxygen-oxygen distance to be 2.83 Å, which corresponds to the upper bound of quantum estimates (see below), and which is smaller by 0.02 Å as compared to the VRT-based experimental estimate.<sup>22</sup>

However, we also consider an additional condition to be met, e.g., to reproduce the energy ordering of the water hexamers *prism*, *cage*, and *cyclic* (see the supplementary material<sup>83</sup>), as reported from MP2 computations at the CBS limit.<sup>26–28</sup> Most of the  $U^{hb}$  parameters are assigned from dimer and cyclic trimer quantum data. The  $U_{rep}^{hb}$  parameter  $\delta$  is adjusted from the hexamer data, and the damping parameter  $a_{OH}$  is adjusted by considering all the above mentioned cluster data. We tested several values for the damping parameter  $a_{OO}$ , in the expected range of values, which is included within 0.2 and 0.5 Å<sup>-3</sup>. However, the incidence of its value on water cluster results is almost negligible in the latter range. Hence, we set it arbitrarily to 0.3 Å<sup>-3</sup>.

Assigning the model parameters from the above set of water clusters does not allow us to fine tune them for an accurate description of water/water interactions corresponding to inter-oxygen distances larger than 4 Å. As these interactions play a key role in microscopic simulations to accurately reproduce the properties of liquid water at ambient conditions, we refined the parameters  $\gamma_{hb}$  and  $\gamma_r$  of the terms  $U^{hb}$  and  $U_{rep}^{hb}$ , respectively, to best reproduce the experimental values of the liquid water density and vaporization enthalpy at ambient conditions. The latter properties were estimated from NPT MD simulations of a water box comprising 1000 molecules and simulated using periodic boundary conditions (see below for details). Finally, three TCPE/2013 parameters corresponding to the energy terms  $U^{hb}$  and  $U_{rep}^{hb}$  are fixed arbitrarily, mainly from efficiency considerations, i.e., the cutoff distances  $R_c$  and  $R_c^*$  and the parameter  $\gamma'_{hb}$ . All the TCPE/2013 parameters are summarized in Table I.

TABLE I. Parameters of the TCPE/2013 model.

Energy term	Unit	Parameter	Value	Parameter	Value	Parameter	Value
$U^{qq'}$	$e$	$q_O$	-0.64350	$q_H$	0.32175		
$U^{pol}$	Å <sup>3</sup>	$\alpha_O$	1.45				
	Å <sup>-3</sup>	$a_{OO}$	0.300	$a_{OH}$	0.259		
$U^{rep}$	kcal mol <sup>-1</sup>	$A_{OO}$	60 000	$A_{OH}$	68 000	$A_{HH}$	60 000
	Å <sup>-1</sup>	$B_{OO}$	4.915	$B_{OH}$	5.770	$B_{HH}$	7.000
	Å <sup>-2</sup>	$\xi_{rep}$	0.056				
$U^{hb} + U_{rep}^{hb}$	kcal mol <sup>-1</sup>	$d_e$	1.56				
	Å <sup>-2</sup>	$\gamma_{hb}$	2.80	$\gamma'_{hb}$	0.15	$\gamma'$	0.268
	Å	$r_{hb}^e$	1.94				
	deg	$\theta_e$	54.0	$\phi_e$	0.0		
	rad <sup>-2</sup>	$\gamma_\theta$	0.70	$\gamma_\phi$	0.75		
	...	$\xi_b$	0.335	$\delta$	0.450	$n_{max}^{hb}$	2.0
	Å	$R_c$	6.25	$R_c^*$	4.00		



## C Paramétrage du champ de force : ajustement des courbes de dissociation

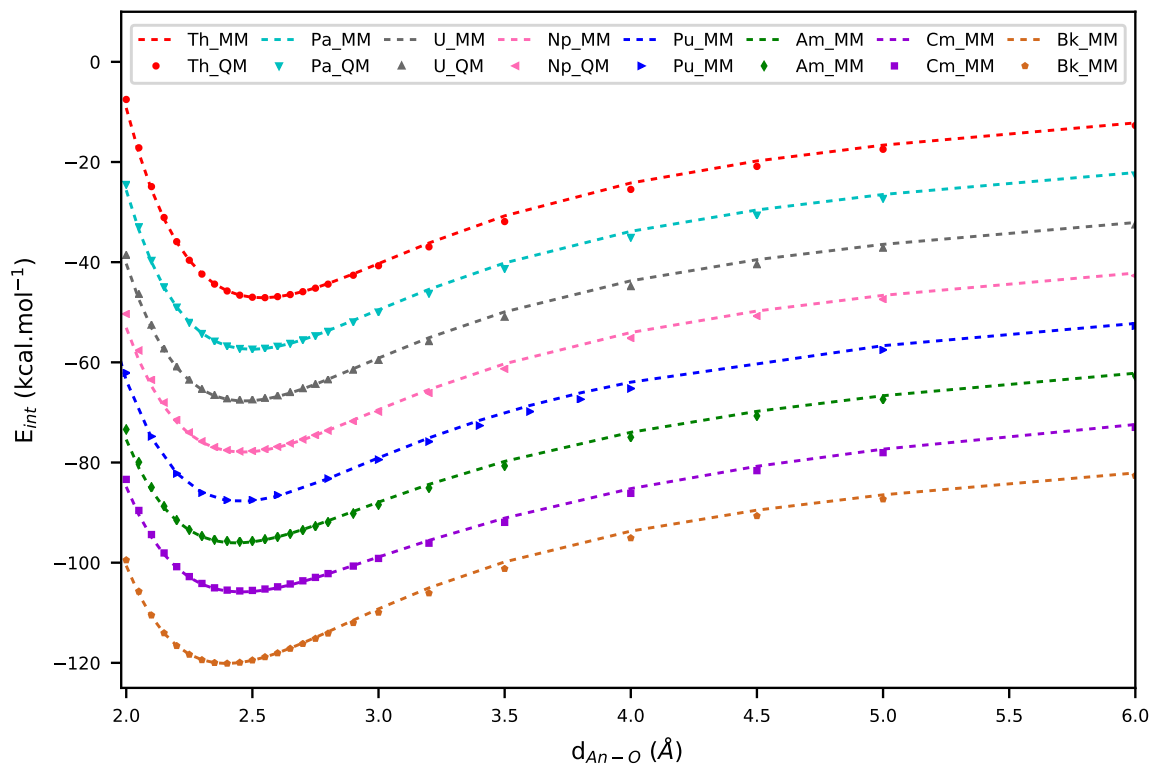


FIGURE 54 – Courbes de dissociation d’une molécule d’eau d’un cluster  $An^{IV}(H_2O)_{10}$  : comparaison QM et MM. Les énergies d’interaction entre la molécule d’eau dissociée et le cluster restant sont reportées et décalées en énergie pour plus de clarté. La courbe MM correspond au jeu de paramètres retenus pour le potentiel final.

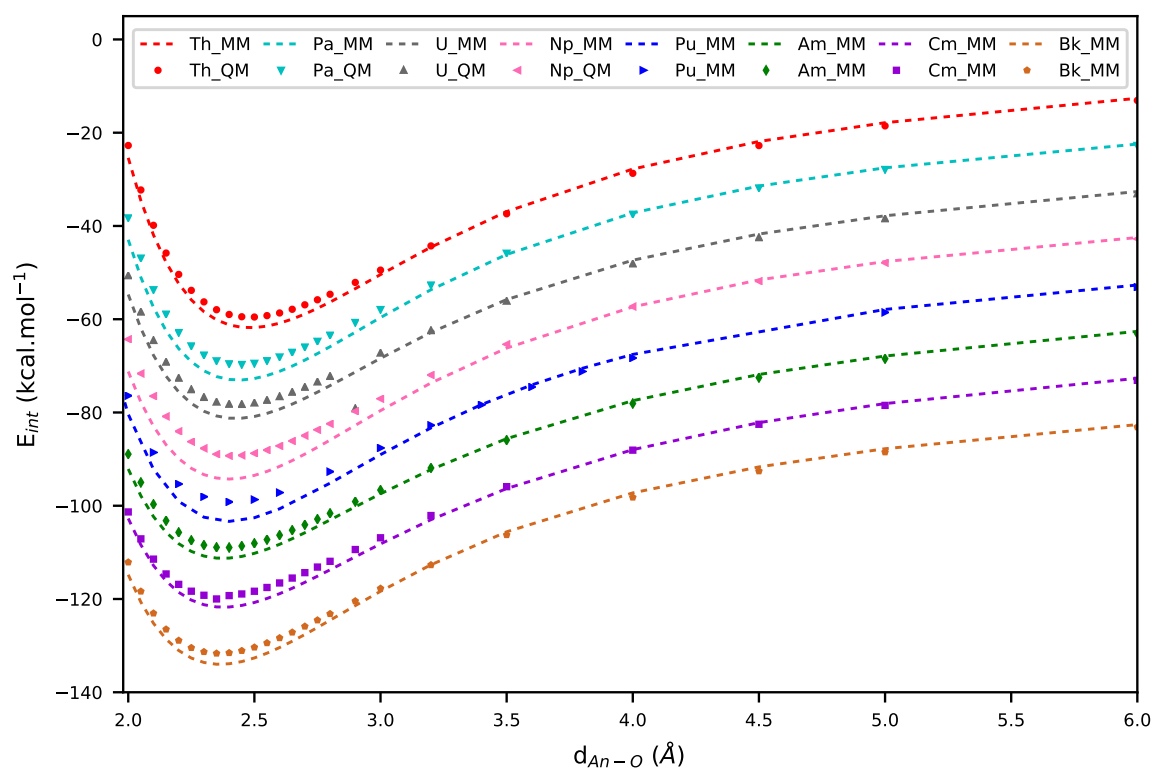


FIGURE 55 – Courbes de dissociation d’une molécule d’eau d’un cluster  $An^{IV}(H_2O)_8$  : comparaison QM et MM. Les énergies d’interaction entre la molécule d’eau dissociée et le cluster restant sont reportées et décalées en énergie pour plus de clarté. La courbe MM correspond au jeu de paramètres retenus pour le potentiel final.

Parametres du potentiel	a	0.116	0.118	0.120	0.122	0.124	0.126	0.128	0.130	0.132	0.134	0.136	
	$A_{rep}$	49212	46773	44302	42458	40303	39673	37286	36874	35681	34866	33502	
	$b_{rep}$	2.91	2.88	2.86	2.84	2.82	2.81	2.78	2.78	2.76	2.75	2.74	
	$D_{ct}$	4064	3650	3270	2974	2656	2511	2205	2090	1917	1783	1612	
	$\beta_{ct}^{-1}$	0.49	0.50	0.51	0.52	0.54	0.54	0.56	0.56	0.58	0.59	0.60	
	n	MP2											
Energie de formation des clusters	1	-141.3	-142.2	-143.2	-144.2	-145.1	-146.0	-147.0	-147.8	-148.7	-149.6	-150.5	-155.30
	2	-271.4	-273.1	-274.9	-276.5	-278.2	-279.8	-281.3	-282.9	-284.4	-285.9	-287.4	-284.30
	3	-385.5	-387.8	-390.1	-392.3	-394.4	-396.5	-398.6	-400.6	-402.6	-404.5	-406.4	-402.60
	4	-485.9	-488.5	-491.2	-493.7	-496.2	-498.7	-501.1	-503.4	-505.7	-508.0	-510.1	-498.60
	5	-567.1	-569.9	-572.7	-575.5	-578.1	-580.7	-583.2	-585.7	-588.1	-590.5	-592.8	-576.90
	6	-641.2	-644.2	-647.1	-650.0	-652.7	-655.5	-658.0	-660.6	-663.1	-665.6	-667.9	-647.80
	7	-695.4	-698.3	-701.2	-704.0	-706.7	-709.4	-711.9	-714.5	-717.0	-719.4	-721.6	-705.40
	8	-744.9	-747.8	-750.7	-753.4	-756.1	-758.7	-761.2	-763.7	-766.1	-768.5	-770.7	-758.30
	9	-784.9	-787.8	-790.5	-793.2	-795.8	-798.3	-800.7	-803.1	-805.4	-807.7	-809.8	-800.30
	10	-816.1	-818.8	-821.4	-824.0	-826.4	-828.9	-831.2	-833.5	-835.7	-837.9	-839.9	-829.00
Distance An-O dans les clusters	1	2.28	2.28	2.27	2.27	2.26	2.26	2.26	2.26	2.25	2.25	2.24	2.22
	2	2.29	2.29	2.29	2.28	2.29	2.28	2.28	2.27	2.27	2.27	2.26	2.28
	3	2.33	2.32	2.32	2.32	2.32	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	2.30	2.30
	4	2.36	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.34	2.34	2.34	2.34	2.33	2.34
	5	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.38	2.38	2.38	2.38	2.38	2.37	2.38
	6	2.42	2.42	2.42	2.42	2.42	2.42	2.42	2.42	2.41	2.41	2.41	2.42
	7	2.46	2.46	2.46	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.46
	8	2.49	2.49	2.49	2.49	2.49	2.48	2.48	2.48	2.48	2.48	2.48	2.49
	9	2.52	2.52	2.52	2.52	2.52	2.52	2.52	2.52	2.51	2.51	2.51	2.52
	10	2.55	2.55	2.55	2.55	2.55	2.55	2.55	2.55	2.55	2.55	2.55	2.55

Tableau 17 – Jeux de paramètres Th<sup>IV</sup> - H<sub>2</sub>O optimisés pour différents paramètres de damping  $a$ , comparaison aux données de référence MP2.

Parametres du potentiel	a	0.130	0.132	0.134	0.136	0.138	0.140	0.142	0.144	0.146	0.148	0.150
	$A_{rep}$	40131	39017	37713	35723	35135	33783	32777	32275	31349	30930	30115
	$b_{rep}$	2.83	2.82	2.80	2.78	2.77	2.75	2.74	2.73	2.72	2.71	2.70
	$D_{ct}$	3446	3189	2920	2579	2426	2197	2013	1888	1731	1629	1493
	$\beta_{ct}^{-1}$	0.51	0.52	0.53	0.54	0.55	0.56	0.57	0.58	0.59	0.60	0.61
	n	MP2										
Energie de formation des clusters	1	-151.8	-152.8	-153.7	-154.6	-155.5	-156.4	-157.3	-158.2	-159.1	-159.9	-160.8
	2	-290.2	-291.8	-293.4	-295.0	-296.6	-298.1	-299.6	-301.0	-302.5	-303.9	-305.2
	3	-410.2	-412.4	-414.5	-416.6	-418.6	-420.5	-422.5	-424.4	-426.2	-428.0	-429.8
	4	-514.8	-517.3	-519.8	-522.1	-524.4	-526.7	-528.9	-531.1	-533.2	-535.3	-537.3
	5	-598.0	-600.6	-603.2	-605.6	-608.1	-610.4	-612.8	-615.0	-617.2	-619.4	-621.5
	6	-673.5	-676.2	-678.9	-681.4	-684.0	-686.4	-688.8	-691.1	-693.4	-695.6	-697.7
	7	-727.0	-729.7	-732.3	-734.8	-737.3	-739.6	-742.0	-744.2	-746.4	-748.6	-750.6
	8	-775.6	-778.2	-780.8	-783.2	-785.6	-787.9	-790.2	-792.4	-794.5	-796.6	-798.6
	9	-815.0	-817.5	-820.0	-822.3	-824.6	-826.8	-829.0	-831.1	-833.2	-835.2	-837.1
	10	-844.4	-846.8	-849.2	-851.5	-853.6	-855.7	-857.8	-859.9	-861.8	-863.7	-865.5
Distance An-O dans les clusters	1	2.22	2.21	2.22	2.22	2.22	2.22	2.21	2.21	2.20	2.19	2.19
	2	2.24	2.23	2.23	2.23	2.24	2.23	2.23	2.23	2.22	2.21	2.21
	3	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.26	2.26	2.26	2.26	2.25
	4	2.31	2.31	2.31	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30	2.29	2.29	2.29
	5	2.35	2.35	2.34	2.34	2.34	2.34	2.34	2.34	2.34	2.34	2.33
	6	2.38	2.38	2.38	2.38	2.38	2.38	2.37	2.37	2.37	2.36	2.37
	7	2.42	2.42	2.42	2.42	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41
	8	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.44	2.44
	9	2.48	2.48	2.48	2.48	2.48	2.48	2.48	2.48	2.48	2.48	2.47
	10	2.51	2.51	2.51	2.51	2.51	2.51	2.51	2.51	2.51	2.51	2.50

Tableau 18 – Jeux de paramètres Pa<sup>IV</sup> - H<sub>2</sub>O optimisés pour différents paramètres de damping  $a$ , comparaison aux données de référence MP2.

Parametres du potentiel	a	0.146	0.148	0.150	0.152	0.154	0.156	0.158	0.160	0.162	0.164	0.166	
	$A_{rep}$	26456	26756	25498	25601	25516	24822	24028	23424	24286	24375	24536	
	$b_{rep}$	2.68	2.68	2.66	2.67	2.66	2.65	2.64	2.63	2.64	2.64	2.64	
	$D_{ct}$	1715	1669	1488	1429	1365	1250	1140	1048	1059	1018	976	
	$\beta_{ct}^{-1}$	0.59	0.60	0.61	0.62	0.62	0.64	0.65	0.67	0.67	0.67	0.68	
	n	MP2											
Energie de formation des clusters	1	-164.1	-164.9	-165.9	-166.7	-167.5	-168.4	-169.3	-170.1	-170.8	-171.6	-172.3	-178.85
	2	-312.7	-314.1	-315.7	-317.1	-318.5	-319.9	-321.4	-322.8	-324.0	-325.2	-326.4	-324.30
	3	-440.5	-442.4	-444.4	-446.2	-448.1	-449.9	-451.8	-453.6	-455.2	-456.8	-458.3	-438.96
	4	-550.7	-552.9	-555.2	-557.3	-559.4	-561.5	-563.7	-565.7	-567.5	-569.4	-571.2	-552.13
	5	-637.0	-639.4	-641.8	-644.0	-646.2	-648.4	-650.6	-652.7	-654.7	-656.6	-658.5	-635.90
	6	-715.1	-717.6	-720.0	-722.4	-724.7	-726.9	-729.1	-731.2	-733.3	-735.3	-737.2	-713.85
	7	-769.5	-771.9	-774.3	-776.5	-778.8	-781.0	-783.1	-785.1	-787.2	-789.1	-791.0	-768.50
	8	-818.8	-821.2	-823.4	-825.6	-827.8	-829.9	-832.0	-833.9	-835.9	-837.9	-839.7	-814.40
	9	-857.5	-859.8	-862.0	-864.2	-866.3	-868.3	-870.2	-872.1	-874.1	-875.9	-877.7	-861.95
	10	-886.5	-888.7	-890.8	-892.9	-894.9	-896.8	-898.7	-900.5	-902.3	-904.0	-905.8	-886.72
Distance dans les clusters	1	2.16	2.16	2.15	2.15	2.15	2.15	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.12
	2	2.18	2.18	2.17	2.17	2.17	2.17	2.16	2.16	2.16	2.16	2.16	2.17
	3	2.21	2.21	2.21	2.21	2.21	2.21	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.21
	4	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.25
	5	2.29	2.29	2.29	2.29	2.29	2.29	2.29	2.28	2.28	2.28	2.28	2.29
	6	2.33	2.33	2.32	2.32	2.33	2.32	2.32	2.33	2.32	2.32	2.32	2.32
	7	2.37	2.37	2.37	2.37	2.37	2.37	2.36	2.36	2.36	2.36	2.36	2.36
	8	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40
	9	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.43
	10	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.46

Tableau 19 – Jeux de paramètres U<sup>IV</sup> - H<sub>2</sub>O optimisés pour différents paramètres de damping  $a$ , comparaison aux données de référence MP2.

Parametres du potentiel	a	0.146	0.148	0.150	0.152	0.154	0.156	0.158	0.160	0.162	0.164	0.166	
	$A_{rep}$	26456	26756	25498	25601	25516	24822	24028	23424	24286	24375	24536	
	$b_{rep}$	2.68	2.68	2.66	2.67	2.66	2.65	2.64	2.63	2.64	2.64	2.64	
	$D_{ct}$	1715	1669	1488	1429	1365	1250	1140	1048	1059	1018	976	
	$\beta_{ct}^{-1}$	0.59	0.60	0.61	0.62	0.62	0.64	0.65	0.67	0.67	0.67	0.68	
	n											MP2	
Energie de formation des clusters	1	-164.1	-164.9	-165.9	-166.7	-167.5	-168.4	-169.3	-170.1	-170.8	-171.6	-172.3	-178.85
	2	-312.7	-314.1	-315.7	-317.1	-318.5	-319.9	-321.4	-322.8	-324.0	-325.2	-326.4	-324.30
	3	-440.5	-442.4	-444.4	-446.2	-448.1	-449.9	-451.8	-453.6	-455.2	-456.8	-458.3	-438.96
	4	-550.7	-552.9	-555.2	-557.3	-559.4	-561.5	-563.7	-565.7	-567.5	-569.4	-571.2	-552.13
	5	-637.0	-639.4	-641.8	-644.0	-646.2	-648.4	-650.6	-652.7	-654.7	-656.6	-658.5	-635.90
	6	-715.1	-717.6	-720.0	-722.4	-724.7	-726.9	-729.1	-731.2	-733.3	-735.3	-737.2	-713.85
	7	-769.5	-771.9	-774.3	-776.5	-778.8	-781.0	-783.1	-785.1	-787.2	-789.1	-791.0	-768.50
	8	-818.8	-821.2	-823.4	-825.6	-827.8	-829.9	-832.0	-833.9	-835.9	-837.9	-839.7	-814.40
	9	-857.5	-859.8	-862.0	-864.2	-866.3	-868.3	-870.2	-872.1	-874.1	-875.9	-877.7	-861.95
	10	-886.5	-888.7	-890.8	-892.9	-894.9	-896.8	-898.7	-900.5	-902.3	-904.0	-905.8	-886.72
Distance dans les clusters	1	2.16	2.16	2.15	2.15	2.15	2.15	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.12
	2	2.18	2.18	2.17	2.17	2.17	2.17	2.16	2.16	2.16	2.16	2.16	2.17
	3	2.21	2.21	2.21	2.21	2.21	2.21	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.21
	4	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.25
	5	2.29	2.29	2.29	2.29	2.29	2.29	2.29	2.28	2.28	2.28	2.28	2.29
	6	2.33	2.33	2.32	2.32	2.33	2.32	2.32	2.33	2.32	2.32	2.32	2.32
	7	2.37	2.37	2.37	2.37	2.37	2.37	2.36	2.36	2.36	2.36	2.36	2.36
	8	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40
	9	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.43
	10	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.47	2.46

Tableau 20 – Jeux de paramètres  $\text{Np}^{\text{IV}} - \text{H}_2\text{O}$  optimisés pour différents paramètres de damping  $a$ , comparaison aux données de référence MP2.

Parametres du potentiel	a	0.138	0.140	0.142	0.144	0.146	0.148	0.150	0.152	0.154	0.156	0.158	
	$A_{rep}$	34941	34542	32802	32200	30820	30692	29568	29589	28626	28023	27932	
	$b_{rep}$	2.81	2.81	2.79	2.78	2.76	2.76	2.74	2.74	2.73	2.72	2.72	
	$D_{ct}$	2970	2820	2510	2353	2111	2027	1824	1765	1610	1492	1426	
	$\beta_{ct}^{-1}$	0.52	0.53	0.54	0.55	0.56	0.57	0.58	0.59	0.60	0.61	0.62	
	n	MP2											
Energie de formation des clusters	1	-163.4	-164.4	-165.4	-166.4	-167.3	-167.9	-169.2	-170.1	-171.0	-171.8	-172.7	-186.42
	2	-312.0	-313.8	-315.5	-317.2	-318.9	-319.9	-322.1	-323.7	-325.1	-326.6	-328.1	-322.74
	3	-440.1	-442.4	-444.6	-446.9	-449.0	-450.5	-453.2	-455.2	-457.1	-459.1	-461.0	-451.15
	4	-551.2	-553.9	-556.5	-559.0	-561.5	-563.3	-566.3	-568.6	-570.9	-573.1	-575.3	-566.17
	5	-638.5	-641.4	-644.1	-646.8	-649.4	-651.4	-654.5	-656.9	-659.3	-661.6	-663.9	-650.53
	6	-717.7	-720.7	-723.5	-726.2	-729.0	-731.1	-734.2	-736.6	-739.1	-741.5	-743.9	-725.17
	7	-772.6	-775.6	-778.3	-781.0	-783.6	-785.8	-788.7	-791.1	-793.5	-795.9	-798.2	-783.96
	8	-821.0	-824.0	-826.6	-829.2	-831.8	-834.0	-836.8	-839.1	-841.5	-843.8	-846.0	-830.68
	9	-863.1	-866.1	-868.5	-871.1	-873.6	-875.9	-878.4	-880.7	-883.0	-885.2	-887.4	-877.79
	10	-892.8	-895.7	-898.0	-900.5	-902.9	-905.1	-907.5	-909.7	-911.9	-914.0	-916.0	-904.59
Distance An-O dans les clusters	1	2.16	2.16	2.16	2.15	2.15	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.09
	2	2.17	2.18	2.17	2.17	2.17	2.17	2.16	2.16	2.15	2.15	2.15	2.17
	3	2.21	2.21	2.21	2.21	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20
	4	2.25	2.25	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.23	2.23	2.23	2.23
	5	2.29	2.29	2.29	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28	2.27	2.27
	6	2.32	2.32	2.31	2.31	2.31	2.31	2.31	2.32	2.31	2.31	2.30	2.30
	7	2.36	2.36	2.36	2.36	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.34
	8	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.37
	9	2.42	2.42	2.42	2.42	2.42	2.42	2.42	2.42	2.42	2.42	2.42	2.41
	10	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45

Tableau 21 – Jeux de paramètres Pu<sup>IV</sup> - H<sub>2</sub>O optimisés pour différents paramètres de damping  $a$ , comparaison aux données de référence MP2.

Parametres du potentiel	a	0.168	0.170	0.172	0.174	0.176	0.178	0.180	0.182	0.184	0.186	0.188	
	$A_{rep}$	21085	20691	20378	21297	20534	20823	20732	20808	20877	20369	21283	
	$b_{rep}$	2.58	2.57	2.57	2.58	2.57	2.57	2.57	2.57	2.57	2.56	2.58	
	$D_{ct}$	1352	1248	1162	1198	1079	1060	1005	968	930	847	884	
	$\beta_{ct}^{-1}$	0.63	0.64	0.65	0.65	0.66	0.67	0.68	0.68	0.69	0.71	0.70	
	n	MP2											
Energie de formation des clusters	2	-335.9	-337.3	-338.7	-339.8	-341.2	-342.5	-343.7	-344.9	-346.1	-347.3	-348.3	-354.89
	3	-466.3	-468.0	-469.8	-471.2	-473.0	-474.6	-476.1	-477.7	-479.1	-480.7	-482.0	-469.69
	4	-583.0	-585.0	-586.9	-588.7	-590.6	-592.5	-594.2	-596.0	-597.6	-599.4	-601.0	-581.04
	5	-669.7	-671.7	-673.7	-675.6	-677.6	-679.5	-681.3	-683.1	-684.8	-686.5	-688.2	-669.08
	6	-747.7	-749.8	-751.8	-753.8	-755.7	-757.6	-759.4	-761.2	-763.0	-764.7	-766.4	-744.70
	7	-799.3	-801.3	-803.2	-805.2	-807.0	-808.9	-810.6	-812.3	-814.0	-815.6	-817.3	-801.18
	8	-843.9	-845.9	-847.7	-849.6	-851.4	-853.2	-854.8	-856.5	-858.1	-859.6	-861.2	-849.14
	9	-882.5	-884.4	-886.2	-888.1	-889.7	-891.5	-893.0	-894.6	-896.1	-897.7	-899.2	-891.81
	10	-908.4	-910.2	-911.9	-913.7	-915.3	-916.9	-918.4	-919.9	-921.4	-922.9	-924.3	-916.69
		2	2.11	2.11	2.11	2.11	2.11	2.11	2.11	2.10	2.10	2.10	2.10
Distance An-O dans les clusters	3	2.16	2.16	2.16	2.16	2.16	2.16	2.15	2.15	2.15	2.15	2.15	
	4	2.20	2.20	2.20	2.20	2.19	2.19	2.19	2.19	2.19	2.19	2.21	
	5	2.25	2.25	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.23	2.24	
	6	2.29	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28	
	7	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.32	2.32	2.32	2.32	
	8	2.37	2.37	2.37	2.37	2.37	2.37	2.37	2.37	2.37	2.37	2.37	2.36
	9	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.39
	10	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44

Tableau 22 – Jeux de paramètres Am<sup>IV</sup> - H<sub>2</sub>O optimisés pour différents paramètres de damping  $a$ , comparaison aux données de référence MP2.



Parametres du potentiel	a	0.170	0.172	0.174	0.176	0.178	0.180	0.182	0.184	0.186	0.188	0.190		
	$A_{rep}$	18931	19010	18863	18989	19230	19251	19237	19497	19647	19958	20173		
	$b_{rep}$	2.55	2.55	2.54	2.55	2.55	2.55	2.55	2.56	2.56	2.57	2.57		
	$D_{ct}$	942	907	857	828	804	770	736	719	696	682	664		
	$\beta_{ct}^{-1}$	0.69	0.70	0.71	0.71	0.72	0.73	0.74	0.74	0.75	0.76	0.76		
	n	MP2												
Energie de formation des clusters	3	-473.6	-475.4	-477.2	-478.9	-480.4	-482.1	-483.7	-485.3	-486.8	-488.3	-489.7	-477.75	
	4	-587.6	-589.6	-591.6	-593.5	-595.3	-597.2	-599.0	-600.8	-602.5	-604.2	-605.8	-589.66	
	5	-674.9	-677.0	-679.0	-681.0	-682.9	-684.9	-686.7	-688.5	-690.3	-692.0	-693.7	-681.37	
	6	-753.4	-755.6	-757.7	-759.7	-761.7	-763.7	-765.5	-767.4	-769.2	-771.0	-772.7	-753.21	
	7	-805.6	-807.7	-809.7	-811.6	-813.6	-815.5	-817.2	-819.1	-820.8	-822.5	-824.2	-811.25	
	8	-850.3	-852.4	-854.2	-856.1	-858.0	-859.9	-861.6	-863.3	-865.0	-866.7	-868.3	-859.40	
	9	-890.0	-891.9	-893.7	-895.6	-897.4	-899.2	-900.8	-902.5	-904.1	-905.8	-907.3	-900.35	
	10	-916.5	-918.4	-920.1	-921.9	-923.7	-925.4	-927.0	-928.6	-930.2	-931.7	-933.2	-924.76	
	Distance An-O dans les clusters	3	2.15	2.15	2.15	2.15	2.15	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.18
		4	2.20	2.20	2.19	2.19	2.19	2.19	2.19	2.19	2.19	2.19	2.19	2.19
5		2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.23	2.23	
6		2.28	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28	2.27	
7		2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.33	2.32	2.32	2.32	2.32	2.31	
8		2.37	2.37	2.37	2.37	2.37	2.37	2.37	2.37	2.37	2.37	2.37	2.35	
9		2.41	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41	2.40	2.40	2.40	2.40	2.38	
10		2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	

Tableau 23 – Jeux de paramètres Cm<sup>IV</sup> - H<sub>2</sub>O optimisés pour différents paramètres de damping  $\alpha$ , comparaison aux données de référence MP2.

Parametres du potentiel	a	0.148	0.150	0.152	0.154	0.156	0.158	0.160	0.162	0.164	0.166	0.168	
	$A_{rep}$	32645	31377	30333	30077	28978	28490	28033	27130	26836	26551	26197	
	$b_{rep}$	2.80	2.78	2.77	2.76	2.75	2.74	2.73	2.72	2.71	2.71	2.70	
	$D_{ct}$	3007	2730	2495	2370	2155	2015	1887	1721	1620	1531	1436	
	$\beta_{ct}^{-1}$	0.52	0.53	0.54	0.55	0.56	0.57	0.58	0.59	0.60	0.61	0.62	
	n											MP2	
Energie de formation des clusters	1	-172.4	-173.4	-174.4	-175.3	-176.2	-177.1	-178.0	-178.9	-179.8	-180.7	-181.5	-198.77
	2	-328.4	-330.1	-331.8	-333.3	-334.9	-336.5	-338.0	-339.5	-340.9	-342.4	-343.8	-340.52
	3	-461.8	-464.0	-466.1	-468.1	-470.2	-472.2	-474.2	-476.1	-477.9	-479.8	-481.6	-473.29
	4	-576.6	-579.1	-581.5	-583.9	-586.2	-588.5	-590.7	-592.9	-595.0	-597.2	-599.2	-593.06
	5	-665.3	-667.9	-670.4	-672.9	-675.3	-677.7	-680.0	-682.3	-684.5	-686.7	-688.8	-678.51
	6	-746.3	-749.0	-751.6	-754.2	-756.7	-759.1	-761.5	-763.8	-766.0	-768.3	-770.4	-755.22
	7	-801.1	-803.7	-806.2	-808.7	-811.1	-813.4	-815.8	-818.0	-820.1	-822.3	-824.4	-814.61
	8	-850.6	-853.1	-855.5	-858.0	-860.3	-862.6	-864.8	-867.0	-869.1	-871.2	-873.2	-861.39
	9	-890.7	-893.1	-895.5	-897.8	-900.0	-902.2	-904.4	-906.4	-908.5	-910.5	-912.4	-906.96
	10	-919.2	-921.5	-923.8	-926.0	-928.1	-930.2	-932.3	-934.2	-936.1	-938.0	-939.9	-927.59
Distance An-O dans les clusters	1	2.12	2.11	2.11	2.11	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.09	2.05
	2	2.14	2.14	2.13	2.13	2.13	2.12	2.12	2.12	2.11	2.11	2.11	2.15
	3	2.17	2.17	2.17	2.17	2.17	2.16	2.16	2.16	2.16	2.15	2.15	2.17
	4	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.19	2.19	2.19	2.19	2.18
	5	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	2.23
	6	2.29	2.29	2.29	2.29	2.28	2.28	2.28	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27
	7	2.32	2.32	2.32	2.32	2.32	2.32	2.32	2.32	2.32	2.32	2.32	2.30
	8	2.36	2.36	2.36	2.36	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.34
	9	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.39	2.37
	10	2.42	2.42	2.42	2.42	2.42	2.42	2.42	2.42	2.42	2.42	2.42	2.43

Tableau 24 – Jeux de paramètres Bk<sup>IV</sup> - H<sub>2</sub>O optimisés pour différents paramètres de damping  $a$ , comparaison aux données de référence MP2.

## D Jeux de paramètres optimisés

## E Influence de la polarisabilité du cation $An^{4+}$ sur le potentiel

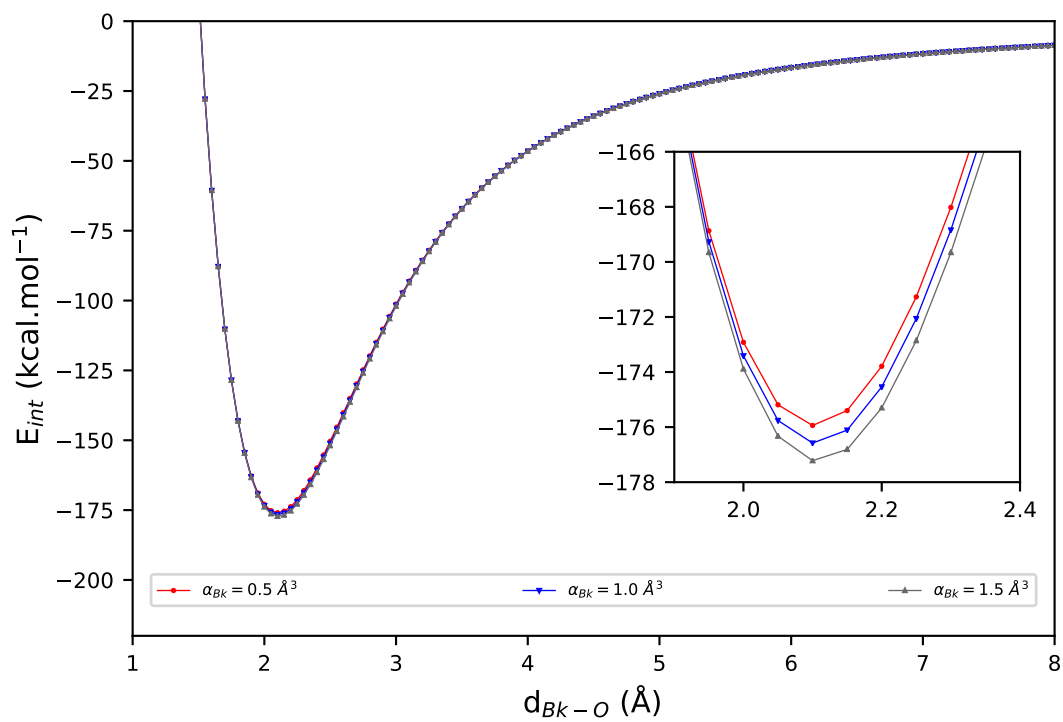


FIGURE 56 – Courbe d'interaction de paire  $Bk^{4+} - H_2O$  pour différentes valeurs de polarisabilité de  $Bk^{4+}$