



**HAL**  
open science

## La radiochimie théorique comme composante essentielle de la radiochimie moléculaire

Rémi Maurice, Eléonor Acher, Nicolas Galland, André Severo Pereira Gomes,  
Dominique Guillaumont, Florent Réal, Eric Renault, Jérôme Roques, Bruno  
Siberchicot, Valérie Vallet

► **To cite this version:**

Rémi Maurice, Eléonor Acher, Nicolas Galland, André Severo Pereira Gomes, Dominique Guillaumont, et al.. La radiochimie théorique comme composante essentielle de la radiochimie moléculaire: De l'interprétation à la prédiction des expériences. *L'Actualité Chimique*, 2021, 460-461, pp.42-47. hal-03172988

**HAL Id: hal-03172988**

**<https://hal.science/hal-03172988>**

Submitted on 8 Oct 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**La radiochimie théorique comme composante essentielle de la radiochimie moléculaire :  
de l'interprétation à la prédiction des expériences**

**Rémi Maurice**<sup>1,\*</sup> *chargé de recherche*, **Eléonor Acher**<sup>2</sup> *chercheur*,  
**Nicolas Galland**<sup>3</sup> *maître de conférences*, **André S. P. Gomes**<sup>4</sup> *chargé de recherche*,  
**Dominique Guillaumont**<sup>2,\*</sup> *chercheur*, **Florent Réal**<sup>4</sup> *maître de conférences*,  
**Eric Renault**<sup>3</sup> *maître de conférences*, **Jérôme Roques**<sup>5</sup> *maître de conférences*,  
**Bruno Siberchicot**<sup>6</sup> *chercheur* et **Valérie Vallet**<sup>4,\*</sup> *directrice de recherche*

**Résumé :**

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

**Summary:**

**Theoretical radiochemistry as an essential component of molecular radiochemistry: from the interpretation to the prediction of experiments**

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

**Mots clés :** radiochimie, théorie, méthodes, structure électronique, dynamique moléculaire.

**Keywords:** radiochemistry, theory, methods, electronic structure, molecular dynamics.

<sup>1</sup> SUBATECH, UMR CNRS 6457, IN2P3/IMT Atlantique/Université de Nantes, 4 rue A. Kastler, 44307 Nantes Cedex 3.

Email : [remi.maurice@subatech.in2p3.fr](mailto:remi.maurice@subatech.in2p3.fr).

<sup>2</sup> CEA, DES, ISEC, DMRC, Université de Montpellier, Marcoule, 30207 Bagnols sur Cèze.

Email : [dominique.guillaumont@cea.fr](mailto:dominique.guillaumont@cea.fr).

<sup>3</sup> CEISAM, UMR CNRS 6230, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes Cedex 3.

<sup>4</sup> PhLAM, UMR CNRS 8523, Université de Lille, 59000 Lille.

Email : [valerie.vallet@univ-lille.fr](mailto:valerie.vallet@univ-lille.fr).

<sup>5</sup> IJCLab, UMR CNRS 9012, IN2P3/Univ. Paris-Saclay/Univ. de Paris, 15 rue Georges Clémenceau, 91405 Orsay Cedex.

<sup>6</sup> CEA, DAM, DIF, Bruyères-le-Châtel, 91297 Arpajon.

## **Introduction**

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

Tant pour des questions fondamentales que pour des questions à buts plus finalisés, il peut être nécessaire d'acquérir une compréhension des phénomènes physico-chimiques à l'échelle moléculaire. Il en résulte un intérêt particulier pour la modélisation moléculaire, c'est-à-dire pour une « radiochimie théorique », applicable en amont, en parallèle ou a posteriori des expériences. Quel que soit le domaine d'application, des chimistes théoriciens et modélisateurs s'investissent pour utiliser leurs compétences disciplinaires et apporter leur éclairage sur des questions souvent pluridisciplinaires. Leurs outils : l'ensemble des méthodes de la chimie

théorique et de la modélisation moléculaire, tout en prenant en compte certaines spécificités propres aux radioéléments lourds, qui rendent leurs simulations numériques particulièrement complexes et coûteuses en termes de temps de calcul, certaines nécessitant la puissance des dernières générations de supercalculateurs tels que ceux mis à disposition par GENCI.

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

- Les méthodes statiques qui ne font pas intervenir explicitement la variable temps ( $t$ ) dans leurs équations principales. C'est dans cette famille que l'on trouve toutes les méthodes standard de la « structure électronique », l'idée de ces méthodes étant de déterminer le nuage électronique quantique d'une molécule ou d'un solide, soit en travaillant sur la fonction d'onde (résolution numérique de l'équation de Schrödinger,  $H\Psi = E\Psi$ , ou de sa variante relativiste –l'équation de Dirac–), soit sur la densité électronique (méthodes dites de la fonctionnelle de la densité). Cependant, l'intrication des effets de la relativité et des interactions électroniques complexifie l'application des méthodes de la chimie quantique aux radioéléments, en particulier pour les plus lourds en raison de leur grand nombre d'électrons de valence.
- Les méthodes dynamiques font intervenir explicitement le temps, à partir des équations de la mécanique classique (propagation de la position des noyaux selon la seconde loi de Newton) ou quantique (équation maîtresse dépendante du temps pour les électrons et les noyaux). Dans le premier cas, cela suppose de déterminer le potentiel auquel est soumis chaque atome, ion ou molécule, à partir d'un champ de force (équations classiques) ou d'un calcul de structure électronique. Sachant qu'un champ de force peut être aussi déterminé à partir de calculs de la structure électronique, il est évident que des liens sont possibles entre les différentes échelles d'espace, de temps et de modélisation, c'est-à-dire qu'il y a une place pour l'approche « multi-échelle ».

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

1	1.0079																	2	4.0025																																												
1	<b>H</b>																	<b>He</b>																																													
	Hydrogène																	Hélium																																													
2	3 6.941	4 9.0122																	5 10.811	6 12.011	7 14.007	8 15.999	9 18.998	10 20.180																																							
2	<b>Li</b>	<b>Be</b>																	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>																																							
	Lithium	Béryllium																	Bore	Carbone	Azote	Oxygène	Fluor	Néon																																							
3	11 22.990	12 24.305																	13 26.982	14 28.086	15 30.974	16 32.065	17 35.453	18 39.948																																							
3	<b>Na</b>	<b>Mg</b>																	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>																																							
	Sodium	Magnésium																	Aluminium	Silicone	Phosphore	Soufre	Chlore	Argon																																							
4	19 39.098	20 40.078	21 44.956	22 47.867	23 50.942	24 51.996	25 54.938	26 55.845	27 58.933	28 58.693	29 63.546	30 65.39	31 69.723	32 72.64	33 74.922	34 78.96	35 79.904	36 83.8																																													
4	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>	<b>Kr</b>																																													
	Potassium	Calcium	Scandium	Titane	Vanadium	Chrome	Manganèse	Fer	Cobalt	Nickel	Cuivre	Zinc	Gallium	Germanium	Arsenic	Sélénium	Brome	Krypton																																													
5	37 85.468	38 87.62	39 88.906	40 91.224	41 92.906	42 95.94	43 96	44 101.07	45 102.91	46 106.42	47 107.87	48 112.41	49 114.82	50 118.71	51 121.76	52 127.6	53 126.9	54 131.29																																													
5	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>	<b>Xe</b>																																													
	Rubidium	Strontium	Yttrium	Zirconium	Niobium	Molybdène	Technétium	Ruthénium	Rhodium	Palladium	Argent	Cadmium	Indium	étain	Antimoine	Tellure	Iode	Xénon																																													
6	55 132.91	56 137.33	57-71	72 178.49	73 180.95	74 183.84	75 186.21	76 190.23	77 192.22	78 195.08	79 196.97	80 200.59	81 204.38	82 207.2	83 208.98	84 209	85 210	86 222																																													
6	<b>Cs</b>	<b>Ba</b>	<b>La..</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>Po</b>	<b>At</b>	<b>Rn</b>																																													
	Césium	Baryum	Lanthanides	Hafnium	Tantale	Tungstène	Rhénium	Osmium	Iridium	Platine	Or	Mercure	Thallium	Plomb	Bismuth	Polonium	Astate	Radon																																													
7	87 223	88 226	89-103	104 261	105 262	106 266	107 264	108 277	109 268	110 281	111 280	112 285	113 284	114 289	115 288	116 293	117 292	118 294																																													
7	<b>Fr</b>	<b>Ra</b>	<b>Ac..</b>	<b>Rf</b>	<b>Db</b>	<b>Sg</b>	<b>Bh</b>	<b>Hs</b>	<b>Mt</b>	<b>Ds</b>	<b>Rg</b>	<b>Cn</b>	<b>Nh</b>	<b>Fl</b>	<b>Mc</b>	<b>Lv</b>	<b>Ts</b>	<b>Og</b>																																													
	Francium	Radium	Actinides	Rutherfordium	Dubnium	Seaborgium	Bohrium	Hassium	Mitnérium	Darmstadtium	Röntgenium	Copernicium	Nihonium	Flerovium	Moscovium	Livermorium	Tennessee	Oganesson																																													
	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="width: 15px; height: 10px; background-color: #f08080; margin-right: 5px;"></div> Radioéléments         </div>																																																														
	Z masse	<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tbody> <tr> <td>57 138.91</td> <td>58 140.12</td> <td>59 140.91</td> <td>60 144.24</td> <td>61 145</td> <td>62 150.36</td> <td>63 151.96</td> <td>64 157.25</td> <td>65 158.93</td> <td>66 162.50</td> <td>67 164.93</td> <td>68 167.26</td> <td>69 168.93</td> <td>70 173.04</td> <td>71 174.97</td> </tr> <tr> <td><b>La</b></td> <td><b>Ce</b></td> <td><b>Pr</b></td> <td><b>Nd</b></td> <td><b>Pm</b></td> <td><b>Sm</b></td> <td><b>Eu</b></td> <td><b>Gd</b></td> <td><b>Tb</b></td> <td><b>Dy</b></td> <td><b>Ho</b></td> <td><b>Er</b></td> <td><b>Tm</b></td> <td><b>Yb</b></td> <td><b>Lu</b></td> </tr> <tr> <td>Lanthane</td> <td>Cérium</td> <td>Praséodyme</td> <td>Néodyme</td> <td>Prométhium</td> <td>Samarium</td> <td>Eurélium</td> <td>Gadolinium</td> <td>Terbium</td> <td>Dysprosium</td> <td>Holmium</td> <td>Erbium</td> <td>Thulium</td> <td>Ytterbium</td> <td>Lutécium</td> </tr> </tbody> </table>																	57 138.91	58 140.12	59 140.91	60 144.24	61 145	62 150.36	63 151.96	64 157.25	65 158.93	66 162.50	67 164.93	68 167.26	69 168.93	70 173.04	71 174.97	<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Pm</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>	Lanthane	Cérium	Praséodyme	Néodyme	Prométhium	Samarium	Eurélium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium	Lutécium
57 138.91	58 140.12	59 140.91	60 144.24	61 145	62 150.36	63 151.96	64 157.25	65 158.93	66 162.50	67 164.93	68 167.26	69 168.93	70 173.04	71 174.97																																																	
<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Pm</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>																																																	
Lanthane	Cérium	Praséodyme	Néodyme	Prométhium	Samarium	Eurélium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium	Lutécium																																																	
	Symb.	<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tbody> <tr> <td>89 227</td> <td>90 232.04</td> <td>91 231.04</td> <td>92 238.03</td> <td>93 237</td> <td>94 244</td> <td>95 243</td> <td>96 247</td> <td>97 247</td> <td>98 251</td> <td>99 252</td> <td>100 257</td> <td>101 258</td> <td>102 259</td> <td>103 262</td> </tr> <tr> <td><b>Ac</b></td> <td><b>Th</b></td> <td><b>Pa</b></td> <td><b>U</b></td> <td><b>Np</b></td> <td><b>Pu</b></td> <td><b>Am</b></td> <td><b>Cm</b></td> <td><b>Bk</b></td> <td><b>Cf</b></td> <td><b>Es</b></td> <td><b>Fm</b></td> <td><b>Md</b></td> <td><b>No</b></td> <td><b>Lr</b></td> </tr> <tr> <td>Actinium</td> <td>Thorium</td> <td>Protactinium</td> <td>Uranium</td> <td>Neptunium</td> <td>Plutonium</td> <td>Américium</td> <td>Curium</td> <td>Berkélium</td> <td>Californium</td> <td>Einsteinium</td> <td>Fermium</td> <td>Mendélévium</td> <td>Nobélium</td> <td>Lawrencium</td> </tr> </tbody> </table>																	89 227	90 232.04	91 231.04	92 238.03	93 237	94 244	95 243	96 247	97 247	98 251	99 252	100 257	101 258	102 259	103 262	<b>Ac</b>	<b>Th</b>	<b>Pa</b>	<b>U</b>	<b>Np</b>	<b>Pu</b>	<b>Am</b>	<b>Cm</b>	<b>Bk</b>	<b>Cf</b>	<b>Es</b>	<b>Fm</b>	<b>Md</b>	<b>No</b>	<b>Lr</b>	Actinium	Thorium	Protactinium	Uranium	Neptunium	Plutonium	Américium	Curium	Berkélium	Californium	Einsteinium	Fermium	Mendélévium	Nobélium	Lawrencium
89 227	90 232.04	91 231.04	92 238.03	93 237	94 244	95 243	96 247	97 247	98 251	99 252	100 257	101 258	102 259	103 262																																																	
<b>Ac</b>	<b>Th</b>	<b>Pa</b>	<b>U</b>	<b>Np</b>	<b>Pu</b>	<b>Am</b>	<b>Cm</b>	<b>Bk</b>	<b>Cf</b>	<b>Es</b>	<b>Fm</b>	<b>Md</b>	<b>No</b>	<b>Lr</b>																																																	
Actinium	Thorium	Protactinium	Uranium	Neptunium	Plutonium	Américium	Curium	Berkélium	Californium	Einsteinium	Fermium	Mendélévium	Nobélium	Lawrencium																																																	
	Nom	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="width: 15px; height: 10px; background-color: #f08080; margin-right: 5px;"></div> Synt.         </div>																																																													

Figure 1. Les radioéléments dans la classification périodique.

## Chimie fondamentale

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

Depuis toujours, les chimistes cherchent à concevoir des systèmes avec des propriétés ciblées. Pour cela, il est nécessaire de construire une base de connaissances permettant de développer une intuition chimique, soit anticiper les liaisons chimiques qu'il est possible de former et les propriétés qui en résultent. Un enjeu majeur de la chimie fondamentale est donc la mise en évidence de liaisons nouvelles. Un exemple très récent concerne la chimie de l'astate (At,  $Z = 85$ ) en solution. Cet élément s'étudie dans le régime des « ultra-traces », c'est-à-dire à des concentrations trop faibles pour permettre une caractérisation des entités moléculaires par les techniques standard de spectroscopie. L'interprétation des données nécessite de coupler des calculs aux données expérimentales pour conclure [1], voire de réaliser des modélisations pour

définir des conditions expérimentales optimales pour les expériences [2]. Le tour de force le plus récent est la mise en évidence des toutes premières interactions par liaison halogène impliquant l'astate [3] ! Ces interactions, familières pour les halogènes plus légers, peuvent ainsi maintenant être mises à profit notamment pour des applications en médecine nucléaire.

D'autres questions fondamentales peuvent émerger, toujours en solution, et même pour des espèces qui semblent des plus simples. Comment décrire par exemple la sphère d'hydratation autour d'ions monoatomiques lourds tels que  $Cf^{3+}$  ( $Z = 98$ ) ? Outre des expériences de pointe en synchrotron, une étude théorique poussée incluant des approches statiques (simulations Monte-Carlo pour générer un ensemble de structures) a été indispensable pour trancher : 8 molécules d'eau s'agrègent autour de cet ion, confirmant la contraction relativiste dans la série des actinides [4]. Autre enseignement et non des moindres : une vision statique à partir d'une seule structure moléculaire n'est pas toujours suffisante pour expliquer qualitativement les données.

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

Il est bien entendu impossible de tout détailler ici, mais inenvisageable de terminer ce paragraphe sans discuter encore des propriétés structurales, électroniques ou encore magnétiques de complexes d'actinides. Seuls les calculs théoriques peuvent être utilisés pour discriminer le rôle des effets relativistes, par exemple dans les complexes d'éléments du groupe V de la classification périodique, en particulier dans le cas du protactinium ( $Pa, Z = 91$ ) [6]. Cet élément est en fait particulier dans la série des actinides, formant des agrégats moléculaires insolites (voir Figure 2) : les modélisations révèlent un comportement intermédiaire entre celui du thorium, proche d'un métal de transition (rôle prépondérant des orbitales dites d), et celui de l'uranium, plus typique d'un actinide (rôle prépondérant des orbitales dites f) [7], bien que toutes les orbitales de valence puissent naturellement participer à une liaison donnée [8]. Enfin, les propriétés magnétiques non triviales des composés des actinides représentent un excellent terrain d'exercice des approches théoriques du magnétisme moléculaire. Il faut en effet démêler

champ cristallin, effets relativistes, orbitales et fonctions d'onde pour comprendre les propriétés de tels systèmes [9,10].

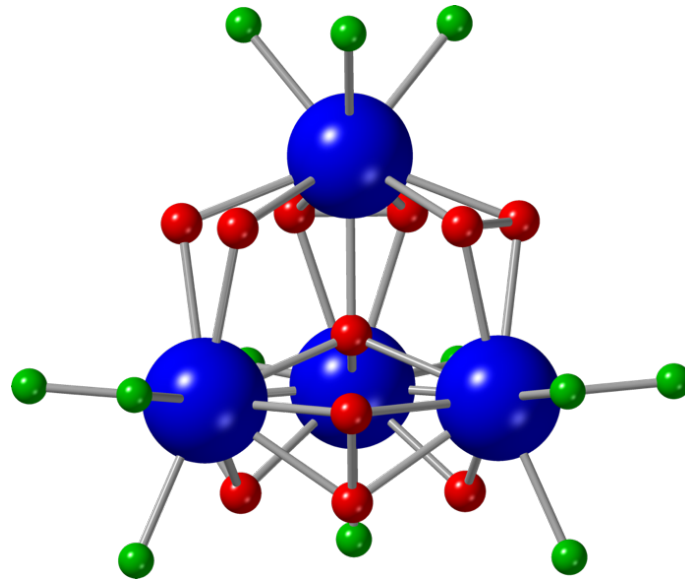


Figure 2. Représentation de la structure moléculaire de l'agrégat  $[\text{Pa}_4\text{O}(\text{O}_2)_6\text{F}_{12}]^{2-}$ , impliquant quatre atomes de protactinium(V) [7].

### **Spéciation des radioéléments en solution**

La compréhension et la prédiction du comportement des radionucléides dans l'environnement ou chez les organismes vivants sont liées, à l'échelle moléculaire, à leur spéciation, c'est-à-dire leur(s) forme(s) chimique(s) spécifique(s) à un milieu donné, y compris les plus simples (solutions aqueuses en l'absence d'agents complexants). Du point de vue expérimental, de nombreuses techniques analytiques et spectroscopiques sont adaptées à la détection de traces. On peut citer les analyses par ionisation par électronébuliseur (ESI de l'anglais *Electrospray Ionization*) et la spectroscopie de fluorescence laser résolue dans le temps (TRLFS de l'anglais *Time-resolved Laser-induced Fluorescence Spectroscopy*), qui permettent de déterminer les stœchiométries et les constantes de formation, ou encore les méthodes de spectroscopie de rayons X plus quantitatives sur la coordination. Les méthodes de modélisation à l'échelle moléculaire sont une aide précieuse, car elles offrent non seulement des informations quantitatives sur la spéciation (coordination, géométrie, etc.), que l'on peut directement confronter aux données expérimentales, mais aussi et surtout, elles apportent un éclairage supplémentaire sur le comportement des radioéléments, ceci étant d'autant plus crucial lorsque la chimie d'un élément donné est méconnue. Concernant l'analyse du spectre d'absorption de

rayons X « EXAFS » du technétium (Tc,  $Z = 43$ ) en milieu acide soufré, les calculs de chimie quantique ont ainsi confirmé la stœchiométrie la plus favorable et surtout identifié l'isomère le plus stable, permettant de construire un modèle chimique explicatif de l'ensemble des données [11]. Les calculs théoriques peuvent simuler bien d'autres propriétés spectroscopiques telles qu'un spectre d'excitation UV-Vis, parfois indispensables pour lever toute ambiguïté relative à la spéciation/coordination. Dans le cas du polonium (Po,  $Z = 84$ ), c'est la comparaison des signatures spectrales issues de calculs quantiques relativistes [12] à celles mesurées, qui atteste les complexes  $[\text{Po}(\text{OH})\text{Cl}_4]^-$  et  $[\text{PoCl}_6]^{2-}$  comme les formes prédominantes du polonium(IV) en solution d'acide chlorhydrique concentré. Dans le régime des « ultra-traces », les expériences n'amènent que des informations parcellaires, comme les charges moléculaires, et peuvent parfois détecter des changements de spéciation. Il est alors indispensable de coupler la modélisation aux expériences, sans quoi le diagramme de Pourbaix (potentiel-pH) de l'astate, en milieu aqueux non complexant, n'aurait par exemple pas pu être établi [1,13,14].

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



coefficients de diffusion, les énergies de solvation, comme récemment démontré dans le cas d'actinides tétravalents (thorium(IV)–berkélium(IV)) [16].

### **Bases de données thermodynamiques pour la sûreté nucléaire**

Que ce soit pour le fonctionnement et la sûreté du fonctionnement d'une centrale nucléaire, ou pour la gestion des déchets nucléaires, la thermodynamique joue un rôle tout à fait particulier. Elle permet de connaître l'état d'ordre de la matière (autrement dit les phases à l'équilibre), et la manière dont cet état évolue en fonction des variables d'état, par exemple la composition, la température, le pH, etc. Pour les radioéléments, les grandeurs thermodynamiques connues sont collectées dans des bases de données élaborées à l'échelle internationale. Cependant, ces bases sont perfectibles, car elles présentent soit des lacunes pour certains composés ou certaines réactions chimiques, soit de fortes incertitudes sur certaines grandeurs thermodynamiques en raison des difficultés à les mesurer avec une grande précision (idéalement l'incertitude doit être inférieure à 1 kcal/mol pour des énergies libres/enthalpies de formation, ce qui correspond approximativement un facteur 10 sur les constantes d'équilibre). Cette précision peut actuellement être atteinte avec les méthodes de la chimie quantique, en tout cas celles qui traitent avec la plus grande finesse des interactions électroniques (corrélation électronique, méthodes quantiques multi-références) et des effets de la relativité sur la densité électronique, ces deux composantes étant cruciales pour les radioéléments. C'est au prix de ce type de simulations coûteuses qu'ont pu être obtenues des données très fiables sur les composés volatils de ruthénium (Ru,  $Z = 44$ ) et plutonium (Pu,  $Z = 94$ ) au cœur de la problématique de sûreté des centrales nucléaires [17,18].

Si la précision thermodynamique ne peut pas toujours être atteinte en valeur absolue, la modélisation systématique et cohérente d'une série de radioéléments ou complexes similaires permet d'obtenir des tendances fiables, autorisant à faire des prédictions par extrapolation. Par exemple, l'instabilité du cérium (Ce,  $Z = 58$ ) au degré d'oxydation +IV ne permet pas d'acquérir simplement des données physico-chimiques. En attendant de nouveaux efforts expérimentaux, les calculs théoriques révèlent une forte similitude entre le cérium(IV) et le plutonium(IV) [19,20], suggérant de réviser le diagramme de Pourbaix de cet élément.

### **Chimie séparative pour l'aval du cycle électronucléaire**

Le grand enjeu en chimie pour les procédés industriels actuels et futurs de traitement du combustible irradié est la récupération du plus grand nombre d'actinides valorisables. L'extraction liquide-liquide est la voie privilégiée pour différencier et séparer des éléments aux

propriétés parfois très proches. Le développement de systèmes extractants s'appuie sur une description fine des mécanismes d'extraction des actinides et des autres produits de fission à l'échelle moléculaire. Dans ce domaine, le couplage entre approches de chimie théorique (chimie quantique et dynamique moléculaire) et outils expérimentaux (spectroscopies vibrationnelles, UV-Vis, d'absorption des rayons X, spectrométrie de masse ESI, diffusion de rayons X ou de neutrons aux petits angles...) utilisés pour décrire la spéciation des radioéléments (décrite précédemment) est appliqué aux actinides et produits de fission en phase organique afin de préciser la nature des solutés extraits.

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

Pour des ions de tailles différentes en solution (par exemple uranium(VI), plutonium(IV) et lanthanides(III)), le choix d'un système sélectif peut s'appuyer sur des différences structurales entre les complexes extraits en phase organique (le nombre et la nature des ligands ou contre-ions co-extraits peuvent varier et altérer la solubilisation de l'ion en phase organique). Pour développer un système extractant et comprendre ses mécanismes, il faut identifier a minima la composition et la géométrie de la première sphère de coordination des solutés extraits en phase organique. Cette sphère est particulièrement flexible pour les ions actinides et souvent impossible à déterminer expérimentalement. Les approches de chimie quantique sont utilisées afin d'aider à l'interprétation des spectres enregistrés et à extraire des données structurales précises de résultats expérimentaux complexes. Pour les phases organiques, comme pour la spéciation des ions en phase aqueuse, le couplage entre spectroscopie d'absorption X et chimie quantique a été particulièrement fructueux. Il a notamment été mis à profit pour identifier les complexes extraits dans des phases organiques de monoamides contenant du plutonium(IV) et d'uranium(VI) [25,26]. Les extractants de type monoamides sont les plus prometteurs pour les procédés nucléaires futurs qui devront être capables de traiter des combustibles 5 à 20 fois plus riches en plutonium que ceux actuellement traités à l'usine de La Hague. Un changement de mécanisme d'extraction en fonction des conditions expérimentales et de la structure des

monoamides a ainsi pu être identifié (voir Figure 3). Ces informations sont cruciales pour optimiser et contrôler le procédé d'extraction.

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

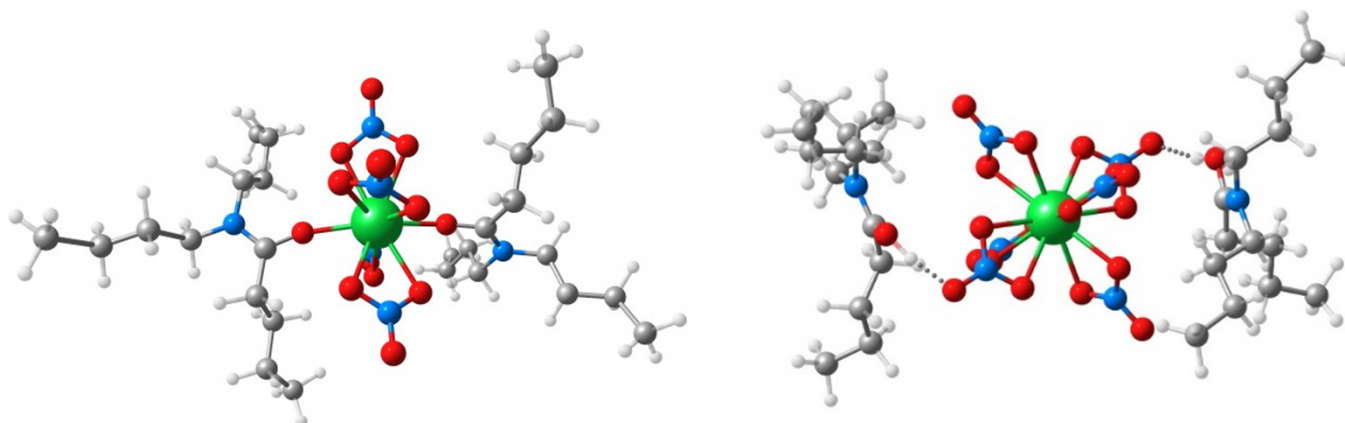


Figure 3. Représentation des structures moléculaires de complexes de nitrate de plutonium(IV) extraits en phase organique par des monoamides [25].

### Chimie pour la santé

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

Le radiomarquage est le fait d'associer à une (bio)molécule ou un composé donné un radioisotope pour permettre, soit de suivre l'évolution ou/et la fixation des molécules dans les organes d'un patient (domaine de l'imagerie), soit de détruire des amas de cellules malignes

(domaine de la thérapie). Certains radioéléments présentent un fort potentiel pour des usages en radioimmunothérapie, le radioisotope d'intérêt devant être greffé à un « vecteur » biologique capable de cibler spécifiquement des cellules cancéreuses à détruire. Pour former un tel ensemble, on peut utiliser un agent chélatant bifonctionnel (ACB), présentant une première fonction chimique pour l'accroche du radioisotope, et d'autre part une seconde fonction chimique pour assurer le couplage avec l'agent biologique, par exemple un anticorps (voir Figure 4). Une fois transportées par le vecteur biologique jusqu'à la cible, les particules émises lors de la désintégration du radioisotope (particules alpha par exemple) tuent les cellules tumorales. Si le principe d'action semble séduisant, plusieurs limites existent. En particulier, la méconnaissance de la chimie des radioéléments rend difficile le choix d'agents chélatants adaptés. C'est typiquement le cas concernant les protocoles de radiothérapie développés pour l'astate-211, un isotope de l'astate. Les modélisations ont pu apporter plusieurs éléments explicatifs, confirmant que les liaisons At–B sont intrinsèquement plus stables que les liaisons At–C [29], en proposant un mécanisme oxydatif de déastatination (relargage *in vivo* d'astate libre à limiter le plus possible en thérapie) [30], ou encore une base de travail pour renforcer la liaison At–C [31]. Les calculs théoriques ne sont cependant pas restreints aux éléments les plus rares, ils s'avèrent encore utiles pour rationaliser les modes de complexation d'éléments pour lesquels tout semblait connu ou presque, tels que le fer [32] ou le cuivre [33].

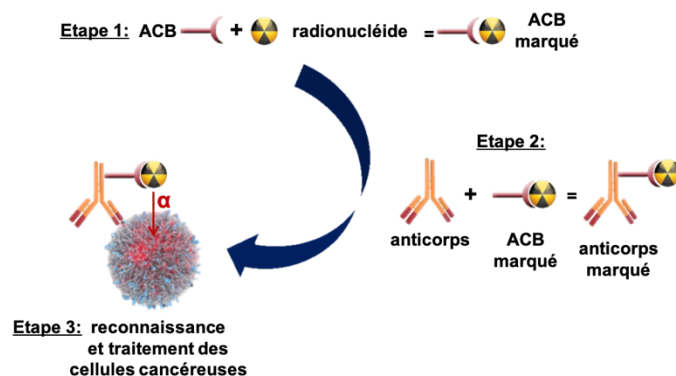


Figure 4. Les trois étapes (conceptuelles) clés de la radiothérapie ciblée impliquant un agent chélatant bifonctionnel (ACB).

## Conclusions et perspectives

La radiochimie moléculaire théorique s'est structurée autour de grandes questions scientifiques ou sociétales, et s'est développée ces deux dernières décennies sur le modèle « des calculs en aval et en parallèle des expériences ». Grâce à l'évolution des méthodes théoriques et de la

puissance de calcul, des systèmes de plus en plus étendus, des propriétés de plus en plus précises peuvent ainsi être étudiées. Il demeure cependant des problématiques dont l'exploration avec les outils théoriques quantiques reste balbutiante, notamment les phénomènes de radiolyse (fragmentation de molécules du solvant ou de soluté induites par la radioactivité) et leurs conséquences, par exemple sur la spéciation [34,35].

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

- [1] Sergentu D.-C., Teze D., Sabatié-Gogova A., Alliot C., Guo N., Bassal F., Silva I. D., Deniaud D., Maurice R., Champion J., Galland N., Montavon G. Advances on the Determination of the Astatine Pourbaix Diagram: Predominance of  $\text{AtO}(\text{OH})_2^-$  over  $\text{At}^-$  in Basic Conditions. *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 2964.
- [2] Guo N., Sergentu D.-C., Teze D., Champion J., Montavon G., Galland N., Maurice R. The Heaviest Possible Ternary Trihalogen Species,  $\text{IAtBr}^-$ , Evidenced in Aqueous Solution: An Experimental Performance Driven by Computations. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 15369.
- [3] Guo N., R. Maurice, Teze D., Graton J., Champion J., Montavon G., Galland N. Experimental and computational evidence of halogen bonds involving astatine. *Nature Chemistry* **2018**, *10*, 42.
- [4] Galbis E., Hernández-Cobos J., den Auwer C., Le Naour C., Guillaumont D., Simoni E., Pappalardo R. R., Sánchez Marcos E. Solving the Hydration Structure of the Heaviest Actinide Aqua Ion Known: The Californium(III) Case. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 3811.
- [5] Dau P. D., Maurice R., Renault E., Gibson J. K. Heptavalent Neptunium in a Gas-Phase Complex:  $(\text{Np}^{\text{VII}}\text{O}_3^+)(\text{NO}_3^-)_2$ . *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 9830.
- [6] Wilson R. E., De Sio S., Vallet V. Structural and Electronic Properties of Fluoride Complexes of  $\text{Nb}^{\text{V}}$ ,  $\text{Ta}^{\text{V}}$ , and  $\text{Pa}^{\text{V}}$ : The Influence of Relativistic Effects on Group V Elements. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2016**, *2016*, 5467.
- [7] Wilson R. E., De Sio S., Vallet V. Protactinium and the intersection of actinide and transition metal chemistry. *Nature Communications* **2018**, *9*, 622.
- [8] Polinski M. J., Garner E. B., Maurice R., Planas N., Stritzinger J. T., Parker T. G., Cross J. N., Green T. D., Alekseev E. V., Van Cleve S. M., Depmeier W., Gagliardi L., Shatruk M., Knappenberger K. L., Liu G., Skanthakumar S., Soderholm L., Dixon D. A., Albrecht-Schmitt T. E. Unusual structure, bonding and properties in a californium borate. *Nature Chemistry* **2014**, *6*, 387.

- [9] Gendron F., Páez-Hernández D., Notter F.-P., Pritchard B., Bolvin H., Autschbach J. Magnetic Properties and Electronic Structure of Neptunyl(VI) Complexes: Wavefunctions, Orbitals, and Crystal-Field Models. *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20*, 7994.
- [10] Autillo M., Guerin L., Guillaumont D., Moisy P., Bolvin H., Berthon C. Paramagnetism of Aqueous Actinide Cations. Part II: Theoretical Aspects and New Measurements on An(IV). *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 12149.
- [11] Ferrier M., Roques J., Poineau F., Sattelberger A. P., Unger J., Czerwinski, R. K. Speciation of Technetium in Sulfuric Acid/Hydrogen Sulfide Solutions. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, *2014*, 2046.
- [12] Stoïanov A., Champion J., Maurice R. UV–Vis Absorption Spectroscopy of Polonium(IV) Chloride Complexes: An Electronic Structure Theory Study. *Inorganic Chemistry* **2019**, *58*, 7036.
- [13] Champion J., Alliot C., Renault E., Mokili B. M., Chérel M., Galland N., Montavon G. Astatine Standard Redox Potentials and Speciation in Acidic Medium. *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 576.
- [14] Champion J., Sabatié-Gogova A., Bassal F., Ayed T., Alliot C., Galland N., Montavon G. Investigation of Astatine(III) Hydrolyzed Species: Experiments and Relativistic Calculations. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 1983.
- [15] Aupiais J., Alexandre J.-C., Sicre R., Siberchicot B., Topin S., Moisy P., Dacheux N. The Np<sup>V</sup> and Pu<sup>V</sup> Carbonate Systems: Thermodynamics and Coordination Chemistry. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2020**, *2020*, 216.
- [16] Acher E., Masella M., Vallet V., Real F. Properties of the tetravalent actinide series in aqueous phase from a microscopic simulation self-consistent engine. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22*, 2343.
- [17] Kervazo S., Réal F., Virot F., Severo Pereira Gomes A., Vallet V. Accurate Predictions of Volatile Plutonium Thermodynamic Properties. *Inorganic Chemistry* **2019**, *58*, 14507.
- [18] Miradji F., Virot F., Souvi S., Cantrel L., Louis F., Vallet V. Thermochemistry of Ruthenium Oxyhydroxide Species and Their Impact on Volatile Speciations in Severe Nuclear Accident Conditions. *The Journal of Physical Chemistry A* **2016**, *120*, 606.
- [19] Banik N. I., Vallet V., Réal F., Belmecheri R. M., Schimmelpfennig B., Rothe J., Marsac R., Lindqvist-Reis P., Walther C., Denecke M. A., Marquardt C. M. 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* **2016**, *45*, 453.
- [20] Marsac R., Real F., Banik N. L., Pedrot M., Pourret O., Vallet V. Aqueous chemistry of Ce(IV): estimations using actinide analogues. *Dalton Transactions* **2017**, *46*, 13553.
- [21] Miguiditchian M., Guillaumont D., Saint-Maxent A., Moisy P., Guillaneux D., Madic C. Thermodynamics of plutonium(III) and curium(II) complexation with a N-donor ligand. *Dalton Transactions* **2019**, *48*, 839.
- [22] Guillaumont D. Quantum chemistry study of actinide(III) and lanthanide(III) complexes with tridentate nitrogen ligands. *Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*, 6893.
- [23] Guillaumont D. Actinide(III) and lanthanide(III) complexes with nitrogen ligands: Counterions and ligand substituent effects on the metal-ligand bond. *Journal of Molecular Structure-Theochem* **2006**, *771*, 105.
- [24] Audras M., Berthon L., Berthon C., Guillaumont D., Dumas T., Illy M. C., Martin N., Zilbermann I., Moiseev Y., Ben-Eliyahu Y., Bettelheim A., Cammelli S., Hennig C., Moisy P. Structural Characterization of Am(III)- and Pu(III)-DOTA Complexes. *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 12248.
- [25] Acher E., Cherkaski Y. H., Dumas T., Tamain C., Guillaumont D., Boubals N., Javierre G., Hennig C., Solar P. L., Charbonnel M. C. Structures of Plutonium(IV) and Uranium(VI)

with N,N-Dialkyl Amides from Crystallography, X-ray Absorption Spectra, and Theoretical Calculations. *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 5558.

[26] Acher E., Dumas T., Tamain C., Boubals N., Solari P. L., Guillaumont D. Inner to outer-sphere coordination of plutonium(IV) with N,N-dialkyl amide: influence of nitric acid. *Dalton Transactions* **2017**, *46*, 3812.

[27] Paquet A., Diat O., Berthon L., Guilbaud P. Aggregation in organic phases after solvent extraction of uranyl nitrate: X-ray scattering and molecular dynamic simulations. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *277*, 22.

[28] Duvail M., Dumas T., Paquet A., Coste A., Berthon L., Guilbaud P.  $\text{UO}_2^{2+}$  structure in solvent extraction phases resolved at molecular and supramolecular scales: a combined molecular dynamics, EXAFS and SWAXS approach. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21*, 7894.

[29] Ayed T., Pilmé J., Tézé D., Bassal F., Barbet J., Chérel M., Champion J., Maurice R., Montavon G., Galland N.  $^{211}\text{At}$ -labeled agents for alpha-immunotherapy: On the in vivo stability of astatine-agent bonds. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2016**, *116*, 156.

[30] Teze D., Sergentu D.-C., Kalichuk V., Barbet J., Deniaud D., Galland N., Maurice R., Montavon G. Targeted radionuclide therapy with astatine-211: Oxidative dehalogenation of astatobenzoate conjugates. *Scientific Reports* **2017**, *7*, 2579.

[31] Amaouch M., Montavon G., Galland N., Pilmé J. What can tell the quantum chemical topology on carbon–astatine bonds? *Molecular Physics* **2016**, *114*, 1326.

[32] Corcé V., Morin E., Guihéneuf S., Renault E., Renaud S., Cannie I., Tripier R., Lima L. M. P., Julienne K., Gouin S. G., Loréal O., Deniaud D., Gaboriau F. Polyaminoquinoline Iron Chelators for Vectorization of Antiproliferative Agents: Design, Synthesis, and Validation. *Bioconjugate Chemistry* **2012**, *23*, 1952.

[33] Bodio E., Boujtita M., Julienne K., Le Saec P., Gouin S. G., Hamon J., Renault E., Deniaud D. Synthesis and Characterization of a Stable Copper(I) Complex for Radiopharmaceutical Applications. *ChemPlusChem* **2014**, *79*, 1284.

[34] Ghalei M., Vandenborre J., Poineau F., Blain G., Solari P.-L., Roques J., Haddad F., Fattahi M. Speciation of technetium in carbonate media under helium ions and gamma radiation. *Radiochimica Acta* **2019**, *107*, 105.

[35] Denden I., Roques J., Poineau F., Solari P. L., Schlegel M. L., Blain G., Fattahi M. Behavior of heptavalent technetium in concentrated triflic acid under alpha-irradiation: technetium-triflate complex characterized by X-ray absorption fine structure spectroscopy and DFT. *Radiochimica Acta* **2017**, *105*, 135.

[36] Bouchafra Y., Shee A., Réal F., Vallet V., Severo Pereira Gomes A. Predictive Simulations of Ionization Energies of Solvated Halide Ions with Relativistic Embedded Equation of Motion Coupled Cluster Theory. *Physical Review Letters* **2018**, *121*, 266001.