

Développement de méthodes innovantes de modélisation spectrale pour l'étude de l'interaction ligands-actinides par spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle.

Development of innovative spectral modelling methods for the investigation of actinide-ligand interactions using time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy

Résumé

Les interactions entre les actinides et des molécules organiques, utilisées comme extractants dans un solvant, font l'objet de nombreuses études sur la coordination et la stabilité des complexes formés. Ces études requièrent l'utilisation conjointe de techniques d'analyse de spéciation des éléments en faible teneur, et de modélisation, pour chaque ligand d'intérêt.

La spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT) permet d'acquérir des informations de spéciation de l'U(VI) par l'analyse des caractéristiques de fluorescence de l'ion UO_2^{2+} au sein de complexes en solution. Les spectres de fluorescence sont en effet sensibles à la spéciation de U(VI), mais également aux processus photochimiques tels que les phénomènes d'inhibition de fluorescence par échanges d'énergie. Ces processus sont couplés et rendent les interprétations spectrales souvent délicates. Des méthodes d'analyse innovantes sont dès lors nécessaires et doivent être développées pour la SLRT. Les méthodes chimiométriques d'exploitation des spectres résolus temporellement d'une part, et la modélisation quantique des états excités des actinides d'autre part, sont des méthodes qui doivent permettre une analyse plus performante des données et offrir une meilleure compréhension des processus spectroscopiques et chimiques.

L'objectif de cette thèse est de comprendre les effets des interactions ligand-U(VI) sur les données spectroscopiques pour des familles de ligands choisies, d'intérêt en extraction par solvant. Dans un premier temps, la modélisation *ab initio* sera développée pour caractériser l'état excité de l'uranyle après excitation par laser. Le principal défi consiste à modéliser correctement les niveaux vibroniques des états excités qui définissent la plupart des transitions spectroscopiques. Il sera important de vérifier également la prise en compte des effets d'inhibition par échanges d'énergie. Dans un second temps, les méthodes chimiométriques (comme la méthode Parafac, ou l'analyse en composantes indépendantes) seront évaluées pour cette application. Ces approches reposent sur des modèles de traitement de données sans a priori, et montrent de très bonnes performances pour analyser des jeux de données SLRT. Ces modèles devront être confrontés aux spectres de fluorescence expérimentaux de solutions organiques de U(VI) et validés.

Abstract

The interactions between actinides and organic molecules such as those used in solvent extraction processes have been the subject of many studies on the coordination and stability of the complexes. These studies require the combination of speciation techniques at low level, and modelling methods, applied to each type of ligands. Time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS) is able to probe the speciation of Uranium(VI) through the analysis of the luminescence emission of the UO_2^{++} uranyl ion in the complexes. The fluorescence spectra are indeed very sensitive to the molecular coordination of U(VI), but also to photochemical processes such as quenching effects. These processes are coupled and often complicate the spectra interpretations. Innovative interpretation methods are required to go deeper into the TRLFS data and get important speciation information. Two approaches are envisaged for more efficient spectral analysis: Chemometrics for time-resolved spectral analysis, and quantum modelling of excited states of uranium for fine spectroscopy description. These methods should provide a better understanding of spectroscopic and chemical processes involved.

The objective of this PhD work is to understand the effect of U(VI)-ligand interactions on spectroscopic data for a chosen family of molecules, of interest in solvent extraction processes. First, *ab initio* modelling will be developed to characterize U(VI) excited states after laser excitation. The main challenge will be to correctly model vibronic levels of the excited states that defines most of the spectroscopic transitions. It will be important to verify that quenching effects are also taken into account. Secondly, chemometrics such as the PARAFAC method or Independent Components Analysis (ICA) will be evaluated for TRLFS data analysis. These data treatment methods seems very well adapted to U(VI) TRLFS data analysis and do not require spectroscopic data as entry parameters. These models will be tested and validated on experimental data of U(VI) organic solutions.

Sujet détaillé

Contexte

Les interactions entre les actinides et des molécules organiques en solution ont fait l'objet de nombreuses études sur la coordination et la stabilité des complexes. Parmi les principaux objectifs visés, on trouve en particulier le fait de déterminer les propriétés d'affinité et de sélectivité dans le but de rechercher des complexants pour les procédés de séparation, de déterminer les ligands majeurs dans le contexte de la biodisponibilité des actinides dans l'environnement, ou pour le développement de capteurs spécifiques. Ces études requièrent l'utilisation conjointe de techniques d'analyse de spéciation, à bas niveau, et de modélisation, pour chaque ligand d'intérêt.

Etat de l'art

Parmi les techniques pour l'étude de la spéciation d'actinides et de lanthanides en solution, la spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT) offre beaucoup d'avantages pour déterminer la stoechiométrie des complexes, leur stabilité, et les teneurs. Avec une très haute sensibilité pour certains éléments d'intérêt dans le domaine nucléaire, la SLRT est largement mise en œuvre dans les études de spéciation du CEA, par exemple pour des complexes d'U(VI) [2008VER/VIT], de Am(III) et Cm(III) [2005VER/VITb, 2012LEG/VER] ou de Eu(III) [2005VER/VITa, 2016MUL/BER] avec des ligands inorganiques, environnementaux ou de procédés.

La SLRT permet ainsi d'acquérir des informations de spéciation de l'U(VI) dans les procédés d'extraction pour le traitement des combustibles nucléaires, par l'analyse des caractéristiques de fluorescence de l'ion UO_2^{2+} au sein de complexes. Les spectres de fluorescence sont en effet sensibles à la spéciation de U(VI), mais également aux processus photochimiques tels que les phénomènes d'inhibition de fluorescence par échanges d'énergie. Ces processus sont couplés et rendent les interprétations spectrales souvent délicates, surtout lorsque plusieurs espèces d'U(VI) coexistent. Des méthodes d'analyse innovantes sont dès lors nécessaires et doivent être développées pour la SLRT.

La théorie des couplages vibroniques a été développée pour modéliser les spectres d'absorption de UO_2^{2+} , nécessitant une description fine des niveaux d'énergie vibroniques [2013LIU/RAO]. Dans le cas des spectres d'émission de luminescence, les états excités desquels sont issues les transitions électroniques doivent être modélisés. Ceci est en principe accessible par calculs ab initio de l'ion UO_2^{2+} à l'état excité avec des méthodes spécifiques. Cette approche théorique doit permettre de décrire les spectres de luminescence de U(VI), mais est encore peu développée pour les éléments lourds tels que l'uranium, en raison de la difficulté à modéliser précisément le couplage spin-orbite et la corrélation électronique. Les méthodes TD-DFT (time-dependent - density functional theory) et celles basées sur la fonction d'onde offrent toutefois la possibilité de calculer les énergies des états excités [2009REA/SEV].

Par ailleurs, les méthodes chimiométriques sont des approches puissantes pour l'exploitation des données spectroscopiques. De nombreuses méthodes sont disponibles parmi lesquelles la méthode PARAFAC, appliquées aux spectres résolus temporellement, et la méthode d'analyse en composantes indépendantes (ICA) permettant de déterminer les composantes spectrales pures d'un signal. Ces approches reposent sur des modèles de traitement de données, et montrent de très bonnes performances pour analyser des jeux de données SLRT. Ces méthodes permettent une analyse non seulement plus performante des données SLRT de U(VI), mais offrent aussi une description spectrale complémentaire aux approches théoriques. La chimiométrie doit être développée comme méthode robuste pour une meilleure compréhension des processus spectroscopiques et chimiques.

Sujet de la thèse

L'objectif de cette thèse est de comprendre les effets des interactions ligand-U(VI) sur les données spectroscopiques pour des familles de ligands choisies. Les monoamides seront choisis pour leur intérêt pour les procédés d'extraction sélective par solvant. Dans un premier temps, la modélisation ab initio sera développée pour caractériser les propriétés spectroscopiques de l'U(VI) et son état excité après excitation par laser. Le principal défi consiste à modéliser correctement les niveaux vibroniques qui définissent la plupart des transitions spectroscopiques, en appliquant des méthodes de calcul de la corrélation électronique basées sur les fonctions d'onde. Il sera important de vérifier également la prise en compte des effets d'inhibition par échanges d'énergie. L'apprentissage de ces méthodes sera réalisé au PhLAM, puis elles seront mises en œuvre au LANIE et confrontées aux acquisitions expérimentales.

Dans un second temps, les méthodes chimiométriques seront testées pour cette application, de sorte à extraire des composantes spectrales plus facilement interprétables. Les résultats de ces modèles de traitement de données seront décrits sur la base des informations spectroscopiques obtenues dans la première partie de la thèse. Ces méthodes seront appliquées particulièrement aux spectres de fluorescence de U(VI) en solutions organiques.

L'étudiant devra avoir de solides bases en spectroscopie moléculaire, et un goût prononcé pour la modélisation. Ce travail de thèse nécessitera également des compétences expérimentales pour réaliser des analyses de solutions d'uranium(VI) par SLRT.

- [2005VER/VITa] Vercouter T., Vitorge P., Trigoulet N., Giffaut E., and Moulin C. (2005) $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ and the limiting carbonate complexes of other M^{3+} f-elements in aqueous solutions: a solubility and TRLFS study. *New Journal of Chemistry* **29**(4), 544-553.
- [2005VER/VITb] Vercouter T., Vitorge P., Amekraz B., Giffaut E., Hubert S., and Moulin C. (2005) Stabilities of the Aqueous Complexes $\text{Cm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ and $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ in the Temperature Range 10-70 °C. *Inorganic Chemistry* **44**(16), 5833-5843.
- [2008VER/VIT] Vercouter T., Vitorge P., Amekraz B., and Moulin C. (2008) Stoichiometries and Thermodynamic Stabilities for Aqueous Sulfate Complexes of U(VI). *Inorganic Chemistry* **47**, 2180-2189.
- [2009REA/SEV] Réal F., Severo Pereira Gomes A., Visscher L., Vallet V., and Eliavet E. (2009), Benchmarking Electronic Structure Calculations on the Bare UO_2^{2+} Ion: How Different are Single and Multireference Electron Correlation Methods? *J. Phys. Chem. A*, **113**, 12504-12511.
- [2012LEG/VER] Leguay S., Vercouter T., Topin S., Aupiais J., Guillaumont D., Miguirditchian M., Moisy P., Le Naour C. (2012) New Insights into Formation of Trivalent Actinides Complexes with DTPA. *Inorganic Chemistry* **51**(23), 12638-12649.
- [2013LIU] Liu G., Rao L., and Tian G. (2013) Theoretical analysis and quantification of the absorption spectra of uranyl complexes with structurally-related tridentate ligands. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 17487-17495.
- [2016MUL/BER] Muller J., Berthon C., Couston L., Zorz N., Simonin J.-P., Berthon L. (2016) Extraction of Lanthanides(III) by a Mixture of a Malonamide and a Dialkyl Phosphoric Acid. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **34**(2), 141-160.

Correspondant chargé du suivi de la thèse au CEA

Thomas Vercouter – thomas.vercouter@cea.fr

Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique et Élémentaire

CEA Saclay - DEN-DANS/DPC/SEARS/LANIE

Bât. 391, point courrier 33, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex

Tél. 01.69.08.26.59.

Université et école doctorale

Université Lille 1

Ecole doctorale ED 104 Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Directeurs de thèse

Valérie Vallet – valerie.vallet@univ-lille1.fr

Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules

UMR8523, Université Lille 1

Thomas Vercouter – thomas.vercouter@cea.fr

Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique et Élémentaire

CEA Saclay - DEN-DANS/DPC/SEARS/LANIE, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex