

Etude DFT relativiste de la structure électronique et des liaisons de complexes organométalliques d'actinides.

RESUME :

Ce travail aborde une étude DFT (Density Functional Theory) relativiste des propriétés structurales et électroniques de quelques complexes organométalliques de lanthanides et d'actinides trivalents à l'états d'oxydation +3 dans le cadre de la différenciation Ln (III)/An(III). Du fait que les éléments actinides et lanthanides ont des rayons ioniques très voisins, leur séparation est confronté un problème de séparation des radioéléments dans le contexte de retraitement des déchets nucléaire. Au plan technique, nous mettons en œuvre, le code ADF (Amsterdam Density Functional) et la base relativiste ZORA (TZP) couplée à la fonctionnelle d'échange et de corrélation BP86 et B3LYP dont la performance dans l'étude des systèmes organométalliques d'éléments lourds est bien établie. Les visualisations graphiques moléculaires sont obtenues moyennant le programme ADFGUI. Les résultats obtenus montrent que les éléments f forment tout les deux des liaisons fortement ionique avec des ligands donneurs durs tels que les groupements oxygène RO- et les halogénures X- avec des nombres de coordination variant de 8 à 12. cependant lorsque le ligand est un σ donneur et π accepteur, nous avons observé que les liaisons métal-ligand dans le cas des lanthanides (III), restent essentiellement ioniques par contre il est établi que les ions actinides (III) peuvent manifester un caractère covalent important avec certain ligand portant des atomes d'azote ou du soufre ceci a conduit à l'émergence de ligand sélectifs et ayant un pouvoir extractif dans la séparation des radioéléments Ln (III) / An (III) dans le domaine du retraitement des déchets nucléaire. Ces résultats sont aussi vrais dans le cas des autres ligands mono et poly-azotés comme le ligand pyrazolate BPP et ses dérivés oxamide, Ce dernier a montré un grand pouvoir extractif et sélectif dans la différenciation Ln(III)/An(III).

ABSTRACT:

This work approach a study DFT (Density Functional Theory) relativistic of structural properties and electronic of complexes organometallic lanthanides and actinides trivalent in the oxidation states +3 in the framework in the differentiation Ln (III)/An (III). The element actinides and lanthanides have very near ionic radius, their separation is confronted a problem of separation of radioelement, in the nuclear wastes management. On the technical level, we implement, code ADF (Amsterdam Density Functional) and relativistic base ZORA (TZP) coupled with the functional calculus of exchange and correlation BP86 /PBE whose performance in the study of the organometallic systems of heavy elements is well established. The techniques of molecular graphics will be carried out with the help of the software ADFGUI. The results obtained have shown that f-elements formed ionic bonding with ligands donorlike oxygen groups RO – and halogens X- with number of coordination variant of 8 to 12, however when the ligand is a σ donor and π acceptor, we observed that the metal-ligand bonding in the lanthanide Ln (III) cases, are essentially ionic. While, in the actinide (III) species, a covalent character important with some ligand have nitrogen or sulphur atoms. this conduct to appear of selective ligand and a great extractive capacity in separation of radioelement Ln (III)/An (III) in the nuclear wastes management. These results are also true in the case of the others ligands mono and poly-azotes like Pyrazolate BPP and derivatives, this latter showed a great extractive and selective capacity in the Ln (III)/An (III) differentiation.

المخلص:

للخصائص الهيكلية و الالكترونية لبعض المركبات العضوية المعدنية لللانثانيدات و DFT هذا العمل عبارة عن دراسة نظرية دالة الكثافة النسبية و لان عناصر الاكتينيدات و اللانثانيدات لها أنصاف أقطار متقاربة مما يجعل Ln(III)/An(III) الاكتينيدات الثلاثية في درجة تأكسد +3 في إطار المفاضلة فصلها يطرح مشكل فصل العناصر الإشعاعية في سياق معالجة النفايات النووية .
التي BP86 /PBE المقرونة بدالة تبادل و ارتباط ZORA (TZP) و القاعدة النسبية ADF من الجانب التقني نعتمد في دراستنا على البرنامج الخاص النتائج المتحصل عليها ADFGUI. 3. منها تظهر نتائج قياسية في دراسة أنظمة عضوية معدنية لعناصر ثقيلة . اعتمدنا في الرسم الجزيئي على برنامجين هما مع أعداد ترابطية تتفاوت من 8 إلى 12. لكن X و الهالوجينات RO⁻ تكون روابط أيونية مع فروع صلبة مانحة مثل المركبات الاوكسجينية فتبين أن العناصر تستطيع إظهار (III) تبقى أيونية في حين ايونات الاكتينيدات(III) إذا كان الرابط من نوع σ مانح أو π مستقبل نلاحظ أن الروابط معدن – فرع في حالة اللانثانيدات Ln(III)/An(III) صفة تكافئية مهمة مع بعض الفروع مثل ذرات الازوت أو الكبريت . هذا يؤدي إلى ظهور فرع انتقائي له قدرة في فصل العناصر الإشعاعية و pyridine . pyrazine, bipyridine, terpyridine في مجال معالجة النفايات النووية . هذه النتائج صحيحة في حالة فروع أحادية أو متعددة الازوت مثل BTP Ln(III)/An(III). هذا الأخير بين قدرة انتقائية كبيرة في المفاضلة

Présenté par: Boudersa Amine.
Equipe de chimie théorique et modélisation.
Unité de recherche CHEMS.
aboudersa27@yahoo.fr