
RESUME

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 différentiation 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 oeuvre, le code ADF2007.01 (Amsterdam Density Functional) et la base relativiste ZORA (TZP) couplée à la fonctionnelle d'échange et de corrélation PBE/BP86 dont la performance dans l'étude des systèmes organométalliques d'éléments lourds est bien établie. Les techniques de graphisme moléculaire seront menées moyennant les logiciels Molekel4.3 et ADF view.

Les résultats obtenus dans ce travail 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^- . 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 avec l'Uranium manifeste un caractère covalent important avec certain ligand portant des atomes d'azote.

Ceci a conduit à l'émergence de ligand sélectif et ayant un pouvoir extractif dans la séparation des actinides et des lanthanides avec les ligands tel que les bases de Louis terpyridine ou BTP.

Ces résultats sont combiné avec l'étude précédente d'Adamo qui donne l'importance de calcul DFT, simulation et modélisation des complexes d'éléments F avec les ligands mono et poly-azotés comme la pyridine, la pyrazine, la bipyridine, la terpyridine et le BTP, ce dernier a montré un grand pouvoir extractif et sélectif dans la différentiation Ln (III)/An (III).

ABSTRACT:

This work aims a relativistic DFT (Density Functional Theory) study of structural and electronic properties of lanthanides and actinides trivalent organometallic complexes in the framework of the Ln(III)/An(III) differentiation. The actinide and lanthanide elements have a similar ionic radius, and then the nuclear wastes management, is confronted to their problematic separation.

On the technical level, we used a code ADF2007.01 (Amsterdam Density Functional) and relativistic ZORA/TZP basis coupled with the BP86 and PBE exchange and correlation functionals, whose performance in the theoretical study of heavy elements organometallic systems is well established. The techniques of molecular graphics will be carried out with the help of the software Molekel4.3 and ADF view.

The results obtained in this manuscript, have shown that f-elements form essentially ionic bonding with hard donor like RO^- and halogens X^- . However, when the atoms donors are less hard or soft donors, like nitrogen atom, a covalent contribution is obtained with uranium complexes. σ donor and π acceptor ligands as polyazine ligands, shown that in the uranium(III) species, an important covalent character is revealed. While, in the lanthanide Ln(III) cases, the metal-ligand bonding are essentially ionic.

This could be drive the selective separation of actinide over lanthanide complexes with ligand as terpyridine or BTP Lewis basis.

These results are agree with precedent study of Adamo and co-workers and bring the light on importance of DFT calculation in simulation and modelling of such heavy f-elements compounds associated with ligands mono and poly-azotes like pyridine, pyrazine, bipyridine , terpyridine and BTP, this latter showed a great extractive and selective capacity in the

Ln (III)/An (III) differentiation.

الملخص:

هذا العمل عبارة عن دراسة نظرية دالة الكثافة النسبية DFT للخصائص الهيكلية و الالكترونية لبعض المركبات العضوية المعدنية لللانثينيدات و الاكتينيدات الثلاثية في درجة تأكسد +3 في إطار المفاضلة Ln(III)/An(III) و لان عناصر الاكتينيدات و اللانثينيدات لها أنصاف أقطار متقاربة. مما يجعل فصلها يطرح مشكل فصل العناصر الإشعاعية في سياق معالجة النفايات النووية .

من الجانب التقني نعتمد في دراستنا على البرنامج الخاص ADF2007.01 و القاعدة النسبية ZORA (TZP) المقرونة بدالة تبادل و ارتباط BP86 /PBE التي منها تظهر نتائج قياسية في دراسة أنظمة عضوية معدنية لعناصر ثقيلة اعتمدنا في الرسم الجزيئي على برنامجين هما Molekel4.3 و ADF view.

النتائج المتحصل عليها في هذا العمل تبيّن أن العناصر f تكون روابط أيونية مع فروع صلبة مانحة مثل المركبات الاوكسجينية RO⁻ و الهالوجينات X⁻. إذا كان الرابط من نوع σ مانح أو π مستقبل نلاحظ أن الروابط معدن – فرع في حالة اللانثينيدات (III) تبقى أيونية في حين ايونات اليورانيوم (III) تظهر صفة تكافئية مهمة مع بعض الفروع مثل ذرات الازوت.

هذا يؤدي إلى ظهور فرع انتقائي له قدرة في فصل مركبات الاكتينيدات و اللانثينيدات مع بعض الفروع مثل terpyridine أو BTP.

هذه النتائج توافق الدراسة السابقة ل Adamo التي أعطت أهمية لحسابات ال DFT لبعض مركبات العناصر F المرتبطة بفروع أحادية أو متعددة الازوت مثل pyrazine، pyridine، bipyridine، terpyridine و BTP هذا الأخير بين قدرة انتقائية كبيرة في المفاضلة Ln(III)/An(III) .