



Vers une renaissance de la chimie des sels d'uranyle

Des chercheurs du Service de Chimie Moléculaire apportent un éclairage particulier sur l'ion uranyle, en développant la chimie de ses sels en solution non aqueuse. Les premiers résultats mettent à mal quelques idées reçues et montrent l'intérêt de manipuler cet ion dans des milieux organiques exempts de traces d'eau et d'oxygène.

L'ion uranyle UO_2^{2+} est connu de longue date. Très tôt remarqué en raison de ses propriétés physiques (fluorescence) et de son utilisation comme colorant des verres et céramiques, la notoriété de cet ion de l'uranium VI (degré d'oxydation VI ou hexavalent) a atteint son apogée avec $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2$ qui a permis la découverte de la radioactivité. Le développement de sa chimie en solution aqueuse fut fortement corrélé à celui de l'industrie nucléaire. La stabilité et l'inertie de la liaison uranium-oxygène ainsi qu'une réactivité essentiellement limitée à l'interaction de **ligands** avec le métal dans un plan perpendiculaire au groupement triatomique linéaire $\{\text{O}=\text{U}=\text{O}\}$, sont les principales caractéristiques chimiques et structurales de cet ion.

En solution organique anhydre, la chimie de l'ion uranyle (VI) révèle depuis peu des aspects structuraux et réactionnels inattendus qui relancent l'intérêt pour cette chimie. Ces nouvelles propriétés ont pu être découvertes grâce à la synthèse de précurseurs bien définis, sans molécule d'eau liée au métal. Les chercheurs du laboratoire de chimie de coordination des éléments f, spécialisés dans la chimie de coordination des lanthanides et de l'uranium, ont isolé deux composés de formule UO_2X_2 , comportant des groupes X faiblement associés au centre métallique (X = **triflate**, iodure). Bien que les sels d'uranyle soient

généralement stables en solution aqueuse, l'équipe du SCM a montré que la stabilité de certains dérivés était étroitement liée à l'absence de traces d'eau. C'est le cas en particulier de l'iodure d'uranyle UO_2I_2 et de ses **adduits** $\text{UO}_2\text{I}_2(\text{S})_3$ (S = tétrahydrofurane, pyridine (Fig. 1)) qui ont pu être isolés ; ces espèces présentent

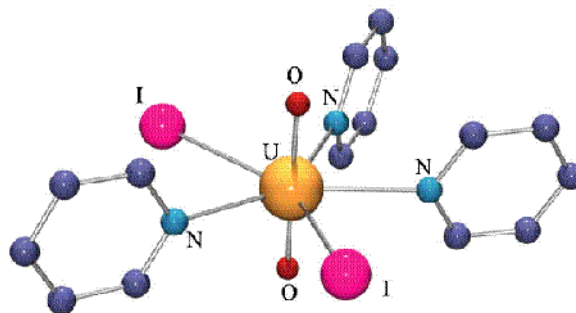


Fig. 1 : Structure du complexe $\text{UO}_2\text{I}_2(\text{pyridine})$

une stabilité thermique remarquable mais se dégradent rapidement en phase aqueuse.

En travaillant dans des solvants organiques rigoureusement anhydres et à l'abri de l'air, les chimistes du SCM ont ainsi obtenu des **complexes** de l'uranyle présentant une nouvelle géométrie de coordination. La complexation du triflate d'uranyle, $\text{UO}_2(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$, par des molécules polydentes, c'est-à-dire ayant plusieurs atomes qui se lient au métal, conduit dans certains cas, à un arrangement particulier de ces molécules autour de l'ion UO_2^{2+} (Fig. 2).

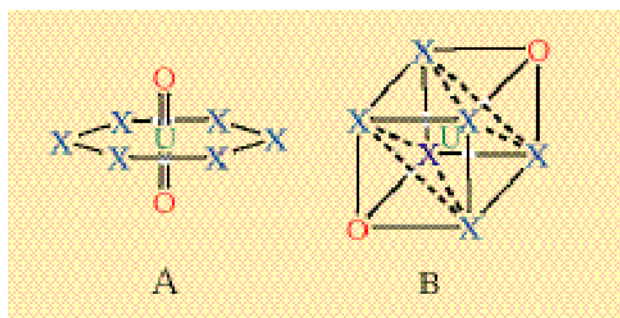


Fig. 2 : Disposition des atomes liés au centre métallique autour de l'ion uranyle VI.

Cette géométrie inattendue des complexes de l'uranyle, où l'uranium se trouve dans un environnement cubique déformé (B), se distingue de celle jusqu'alors invariablement observée sur près d'un millier de complexes, avec l'uranium au centre d'une bipyramide à base polygonale (A). En opérant toujours dans ces conditions drastiques, ces mêmes chercheurs ont démontré que les espèces de l'uranyle pentavalent UO_2^{2+} , où l'uranium est au degré d'oxydation V, peuvent être stabilisées et isolées (Fig. 3), alors que celles-ci n'avaient été observées jusqu'à présent que de manière fugace en solution. Les premières informations structurales sur un composé de ce type ont été obtenues par diffraction des rayons X sur un monocristal ; elles montrent, comme attendu, un allongement conséquent de toutes les distances uranium-oxygène par rapport à celles déterminées dans l'analogie structural de l'ion UO_2^{2+} et la préservation de la linéarité du groupe UO_2 . La préparation contrôlée d'autres complexes stables de l'uranyle (V) qui offrirait de nouvelles perspectives physico-chimiques, reste néanmoins un défi synthétique. Ces premières découvertes sont

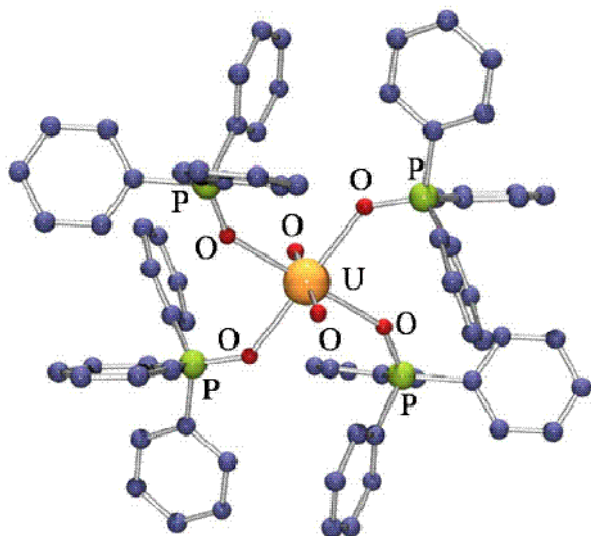


Fig. 3 : Vue de l'ion $[UO_2(O=PPh_3)_4]^+$ dans le composé $[UO_2(O=PPh_3)_4][O_3SCF_3]$, premier complexe stable de l'uranyle (V)

importantes au niveau fondamental et montrent clairement que la chimie de l'uranyle, en phase organique, est un domaine prometteur. Les études portent désormais sur : (i) la réduction contrôlée des composés de l'uranium (VI) UO_2X_2 vers des espèces où le métal se trouve dans un degré d'oxydation moins élevé (V, IV voire III), (ii) l'accès à des assemblages polymétalliques avec en toile de fond l'activation et la réactivité de la liaison uranium-oxygène, enfin (iii) la préparation et l'étude réactionnelle de nouvelles espèces de l'uranyle en substituant les atomes X par des groupes potentiellement réactifs.

Lexique :

Ligand : molécule ou ion en interaction avec le centre métallique.

Adduit : se dit d'un ion métallique complexé par un ligand neutre.

Complexe : désigne l'ensemble formé par le centre métallique dans son environnement de ligands.

Triflate : l'anion triflate, de formule $CF_3SO_3^-$, est souvent considéré comme un pseudo-halogénure. Il est très souvent utilisé en chimie organique et inorganique du fait de ses propriétés particulières (peu associant, substitution facile).

Pour en savoir plus :

J.-C. Berthet, M. Nierlich, M. Ephritikhine, Chem. Commun (2004) 870 ; Chem. Commun (2003) 1660 ; Angew. Chem.Int Eng. Edt., 42 (2003) 1952.

Pour une revue historique sur la chimie des complexes de l'uranium : D. Seyferth, Organometallics 23 (2004) 3562

Dalton trans. (2004), 2814

Contacts :

Jean-Claude Berthet (DRECAM/SCM)

01 69 08 60 42

berthet@drecam.cea.fr

Michel Ephritikhine

01 69 08 64 36

ephri@drecam.cea.fr

La pulvérisation de l' UO_2 : la manière forte, la manière douce

L'équipe Ions-Surfaces du Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers (CIRIL) s'intéresse à la mise en mouvement des atomes d'un solide lors de l'irradiation par des ions lourds. Il apparaît que la pulvérisation qui en résulte n'est pas uniquement liée à l'énergie cinétique de l'ion incident mais également à sa charge.

Lors de l'irradiation d'un solide par des ions lourds, l'énergie déposée, le long du passage de l'ion, conduit à son endommagement : modification de structure, émission de particules secondaires (électrons, ions, atomes et molécules neutres). Ces phénomènes sont fortement dépendants de l'énergie linéique déposée (dE/dx) lors de l'interaction du projectile avec le solide.

Une équipe du CIRIL a choisi d'aborder ces phénomènes à travers l'étude de la distribution angulaire de la matière éjectée. La méthode d'analyse utilisée est celle des collecteurs (cf encadré) appliquée à la cible UO_2 , choisie pour son excellente adaptation à cette procédure.

Les processus mis en jeu dépendent fortement de l'énergie de l'ion incident. A haute énergie, l'énergie de l'ion est principalement transmise aux électrons du matériau alors qu'à plus basse énergie, les collisions avec les atomes de la cible deviennent prépondérantes. Il en résulte donc deux régimes de pulvérisation : un régime dit "électronique" à haute énergie et un régime dit "nucléaire" à plus basse énergie. Le CIRIL a abordé ces deux régimes de pulvérisation avec des ions dont l'énergie est comprise entre quelques keV et le GeV.

Dans le régime nucléaire, pour des ions Xe $10+$ dont l'énergie est comprise entre 1.5 et 81 keV (fig. 1), la distribution angulaire de pulvérisation est isotrope jusqu'à 5 keV : elle est induite par des collisions simples. Au delà de cette valeur, la matière pulvérisée se distribue progressivement de manière plus anisotrope. Comme attendu, le rendement de

pulvérisation augmente avec l'énergie de l'ion incident. Par ailleurs, à énergie constante, 81 keV, il apparaît une distribution anisotrope, présentant un maximum selon la perpendiculaire à la surface, quelque soit la charge de l'ion comprise entre 1 et $25+$ (fig.2).

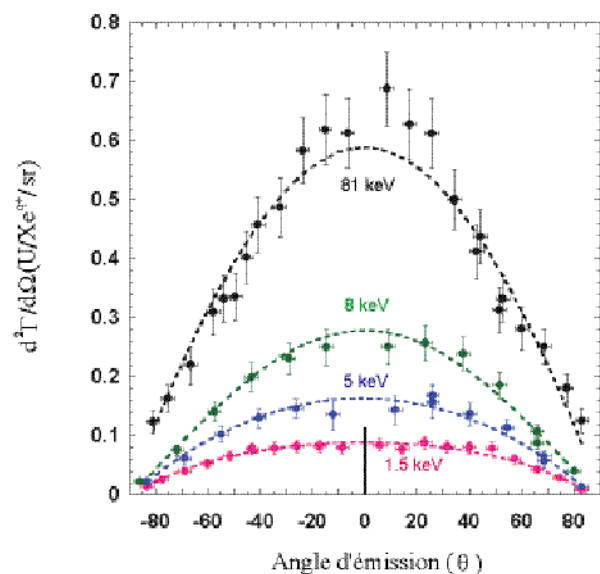


fig. 1 : Influence de l'énergie de l'ion Xe^{10+} incident sur la distribution angulaire de la pulvérisation, définie comme le nombre de particules par unité d'angle solide.

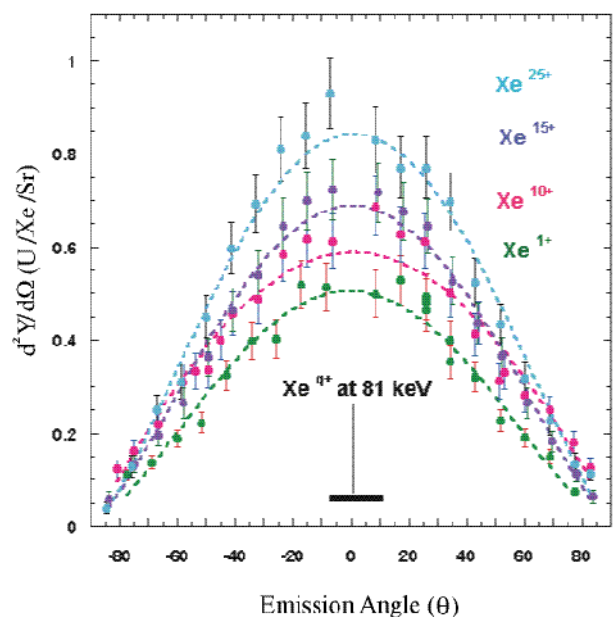


fig. 2 : Influence de la charge du projectile sur la pulvérisation

Cette distribution est décrite par une loi du type $A \cos^n(\theta)$ avec $n=1$. Pour n compris entre 0.9 et 1.3, la pulvérisation est définie comme issue de **cascades linéaires de collisions**^[1]. L'amplitude " A " de cette distribution augmente avec la charge de l'ion incident, ce qui se traduit par un accroissement du rendement total de pulvérisation. Ce dernier n'est pas uniquement une fonction linéaire de l'énergie cinétique, mais suit les variations du $(dE/dx)_{total}$, regroupant les dépôts d'énergie nucléaire et électronique.

A très haute énergie (1GeV), la distribution de la pulvérisation reste anisotrope, avec un maximum de matière pulvérisée dans la direction perpendiculaire à la surface de la cible. Dans ce régime purement électronique, la distribution angulaire de pulvérisation reste décrite par une loi en $A \cos^n(\theta)$ mais avec n de l'ordre de 3, indiquant l'importance des collisions multiples dans le processus de pulvérisation. Ici, le rendement de pulvérisation est fonction de l'énergie cinétique de l'ion.

La diversité des énergies des faisceaux d'ions disponibles au CIRIL a permis de sonder un large domaine de dépôt d'énergie.

Dans la gamme de basse énergie, l'augmentation de l'énergie cinétique ainsi que de la charge de l'ion projectile font passer d'un régime de collisions simples à un régime de cascades linéaires de collisions, induisant une émission préférentielle dans la direction normale à la surface.

La suite de ce travail, basée sur des méthodes d'imagerie, permettra de mesurer les vecteurs vitesse d'éjection des molécules et des agrégats du matériau.

[1] P. Sigmund, *Phys. Rev*, 184,383 (1969).

Lexique :

(dE/dx) : énergie déposée par unité de longueur par l'ion incident dans le matériau cible. Elle se décompose en deux composantes : une nucléaire $(dE/dx)_n$ et une électronique $(dE/dx)_e$.

Cascade linéaire de collisions : les collisions projectile-atomes de la cible sont suffisamment énergétiques pour qu'il y ait création d'atomes de recul, et les collisions entre atomes en mouvement restent faibles.

Pour en savoir plus :

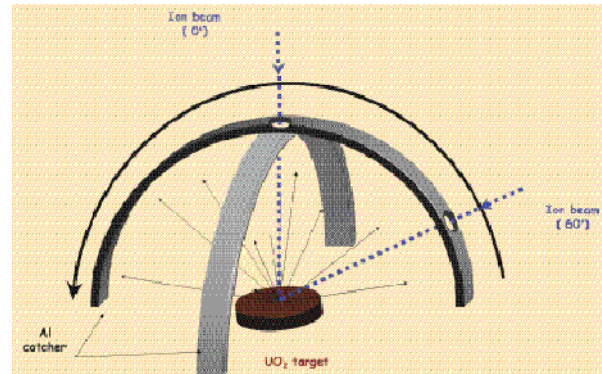
Bouffard, et al., *Nucl. Instrum. Meth.* B141 (1998) 372

Ban-d'Etat et al., *Phys. Scripta* T110 (2004)

Boudjadar et al., *Eur. Phys. J. D.* 32 (2005)

La méthode du collecteur

Le principe de cette méthode consiste à " collecter " toutes les particules, émises lors de l'irradiation, sur un matériau placé face à la cible. Une analyse point par point du collecteur, choisi de forme hémisphérique, conduit à la distribution angulaire des particules pulvérisées.



Le choix de la cible dépend essentiellement de deux critères. Le coefficient de collage, ou probabilité d'adhésion des particules sur le collecteur doit être proche de 100% et ce dernier doit être adapté à la méthode d'analyse des particules collées à sa surface. A haute énergie, le collecteur choisi est en mica et les cibles de l' UO_2 enrichi en isotope ^{235}U . L'analyse du collecteur consiste en une irradiation de celui-ci par un flux de neutrons thermiques provoquant la fission de l'isotope radioactif. A basse énergie, le collecteur est une feuille d'aluminium ultra pur et l'échantillon du UO_2 . L'analyse par Spectroscopie Rutherford Back Scattering (R.B.S) du collecteur permet de mesurer la densité surfacique d'uranium.

Contacts :

Brigitte Ban (CIRIL) 02.31.45.46.39

Phases magazine

La lettre du DRECAM et du SPHT

Directeur de la Publication : L. Laurent

Comité de Rédaction :

P. Boulanger (DIR) - R. Clocchiatti (LPS) - N. Betz (LSI) - P. Chenevier, H. Desvaux, (SCM) - F. Bourée-Vigneron, A. Menelle (LLB) - O. Golinelli (SPHT) - M. Poirier, F. Thais (SPAM) - D. Colson, G. Jasmin-Lebras (SPEC) - C. Barreateau, J. Charlier (SPCSI) - Y. N'Gono (CIRIL)

Réalisation : B. Pigeaud, C. Verneyre

Impression : Impact Graphic

ISSN N°1276-8650 Dépôt légal 4ème trimestre 1997.