

Influence de la radioactivité des éléments actinide sur les mesures de susceptibilité magnétique en solution

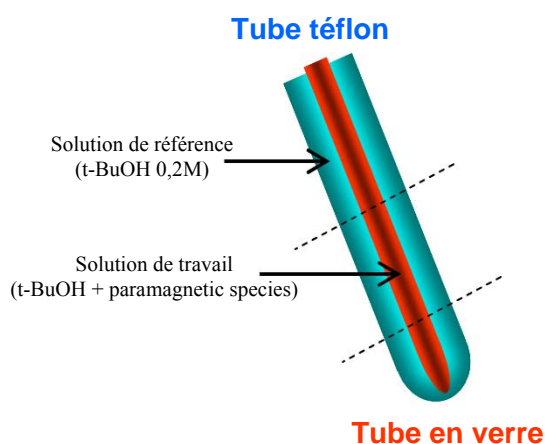
AUTILLO Matthieu, BERTHON Claude et MOISY Philippe.

CEA MARCOULE, DEN/DRCP, BP 17171, 30207 Bagnols sur Cèze, France

matthieu.autillo@cea.fr

Les propriétés magnétiques des cations actinide allant de l'uranium au californium ont été étudiées en solution aqueuse selon la méthode d'Evans.^[1] Cette méthode est basée sur la différence de déplacement chimique entre les signaux ^1H de deux solutions contenant du t-BuOH. Cette différence de déplacement chimique ($\Delta\delta$) entre la solution de travail et de référence est reliée à la susceptibilité magnétique ($\chi_{M,para}$) par l'équation :

$$\chi_{M,para} = \chi_{M,ref} + \frac{3\Delta\delta}{10^3 C}$$



Les susceptibilités magnétiques mesurées en solution aqueuse sur les ions An(III) ont montré des déviations importantes par rapport aux valeurs théoriques calculées d'après les règles de Hund des ions libres.^[2] De plus, la méthode d'Evans, utilisée pour faire ces mesures en milieu perchlorique 1M, met en évidence un comportement paramagnétique

de ces cations en contradiction avec des mesures précédemment réalisées sur des complexes aquo d'An(III) solides.^[3] Compte tenu que le faible comportement paramagnétique des cations Pu(III) et Am(III) nécessite des concentrations plus importantes en solution contrairement à la plus part des autres ions actinide, il a été suggéré que la radioactivité de ces éléments puisse conduire à une surévaluation de la susceptibilité magnétique mesurée par cette méthode.

Afin de confirmer cette hypothèse, une étude du comportement magnétique d'échantillons d'américium (^{241}Am et ^{243}Am) et d'uranium (^{238}U et ^{233}U) a été réalisée pour observer l'influence des émissions alpha sur nos mesures.^[4, 5] La variation de la susceptibilité magnétique mesurée en solution en fonction de la radioactivité alpha a permis d'observer deux phénomènes : une augmentation rapide des propriétés magnétiques mesurées entre 30 GBq.L^{-1} et 200 GBq.L^{-1} suivie d'un ralentissement ($200 - 400 \text{ GBq.L}^{-1}$) aboutissant sur une variation plus lente des propriétés magnétiques en fonction de la radioactivité alpha en solution. Une seconde étude concernant l'influence des émissions bêta a été réalisée sur des échantillons d'eau enrichie en tritium (^3H).^[4] Cet isotope conduisant uniquement à l'émission de particules β^- est un candidat de choix pour quantifier l'influence de ce mode de désintégration sur les mesures de susceptibilité magnétique réalisées par la méthode d'Evans. Cette étude a été effectuée avec des échantillons de Nd(III) enrichis à différentes concentrations en eau tritiée. Ces mesures ont montré que les émissions β^- contribuent également à une augmentation de la susceptibilité magnétique mesurée par la méthode d'Evans mais plus faible que les émissions alpha.

[1] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003-2005.

[2] T. F. Wall, S. Jan, M. Autillo, K. L. Nash, L. Guerin, C. L. Naour, P. Moisy, C. Berthon, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2450-2459.

[3] C. Apostolidis, B. Schimmelpfennig, N. Magnani, P. Lindqvist-Reis, O. Walter, R. Sykora, A. Morgenstern, E. Colineau, R. Caciuffo, R. Klenze, R. G. Haire, J. Rebizant, F. Bruchertseifer, T. Fanghaenel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6343-6347.

[4] M. Autillo, L. Guerin, H. Bolvin, P. Moisy, C. Berthon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 6515-6525.

[5] M. Autillo, P. Kaden, A. Geist, L. Guerin, P. Moisy, C. Berthon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 8608-8614.