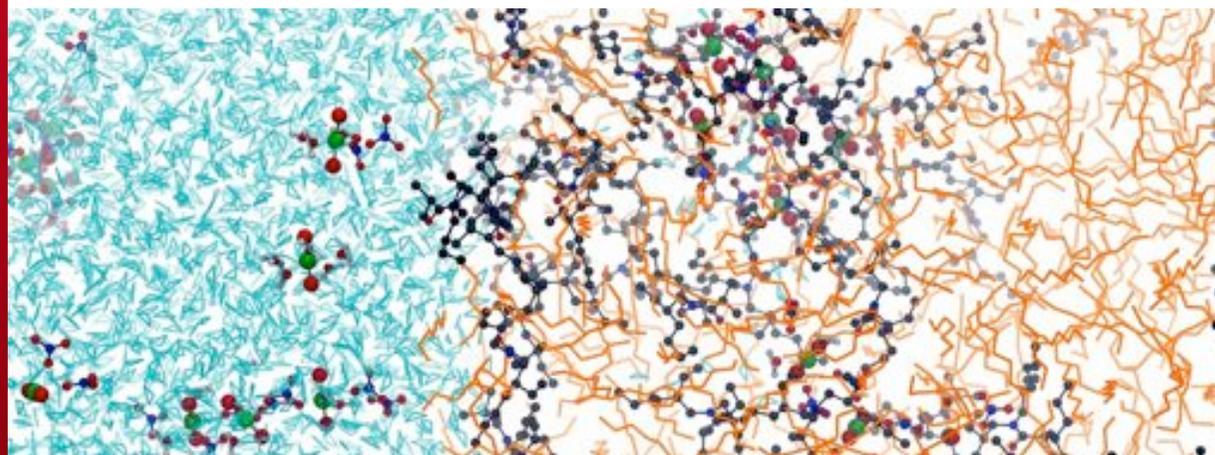


DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea

[www.cea.fr](http://www.cea.fr)

# DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE DE SOLUTIONS AQUEUSES CONCENTRÉES



Colloque SFGP | Philippe Guilbaud

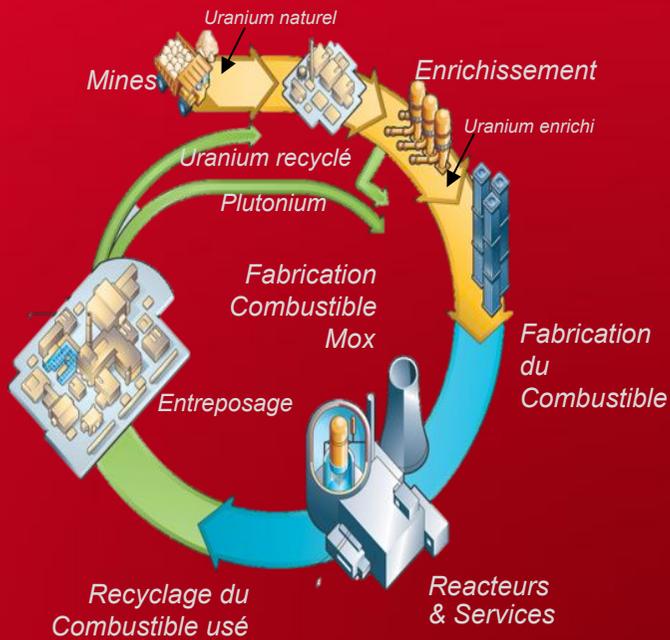
CEA Marcoule – DEN/DRCP/SCPS/LILA

JUIN 13, 2012

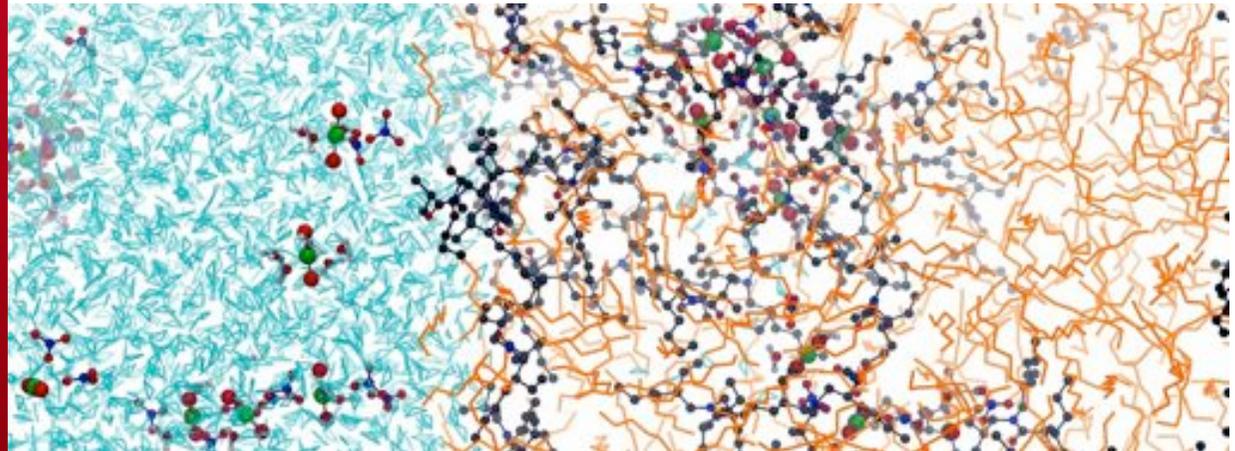
# CEA MARCOULE - DRCP/SCPS/LILA

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

# cea



[www.cea.fr](http://www.cea.fr)



Solution aqueuse  
ionique concentrée

Solution organique concentrée

## Modélisation des procédés :

- Connaissance des données thermodynamiques
- Détermination de coefficients d'activité pour les solutions concentrées  
*Expériences pour des solutions binaires / données binaires*

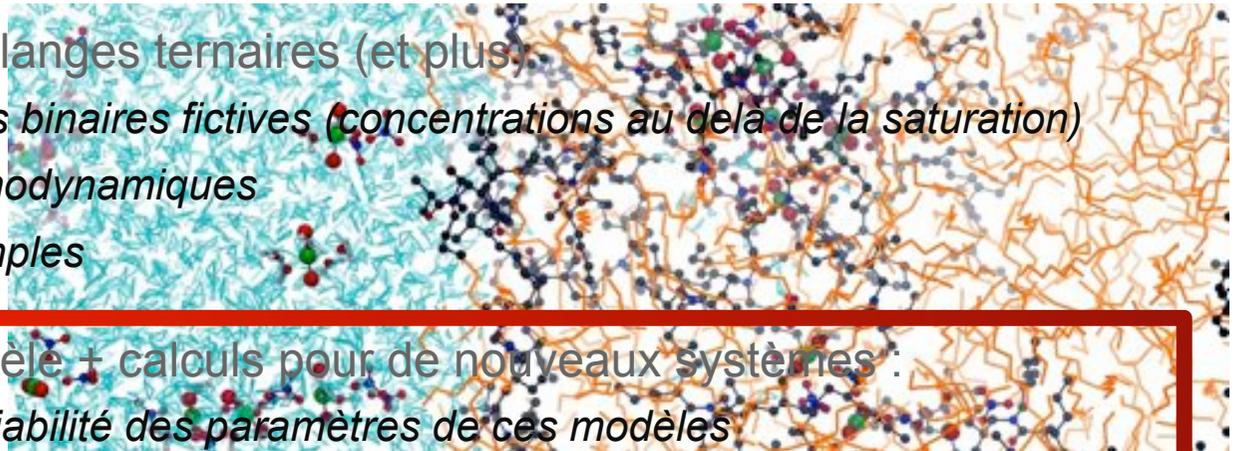
- Actinides / Radiotoxicité ?

*Calcul des données thermodynamiques*

- Extension pour des mélanges ternaires (et plus)  
*Détermination de données binaires fictives (concentrations au delà de la saturation)*  
*Calcul des données thermodynamiques*  
*Concept des solutions simples*

- Confiance dans le modèle + calculs pour de nouveaux systèmes :  
*Signification physique et fiabilité des paramètres de ces modèles*  
*Détermination ex nihilo de ces paramètres ?*
  - Expériences en solution
  - Modélisation moléculaire (Simulations de dynamique moléculaire)

*Modèles « gros grains »*



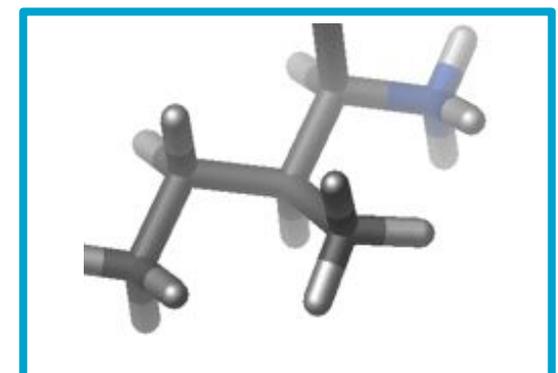
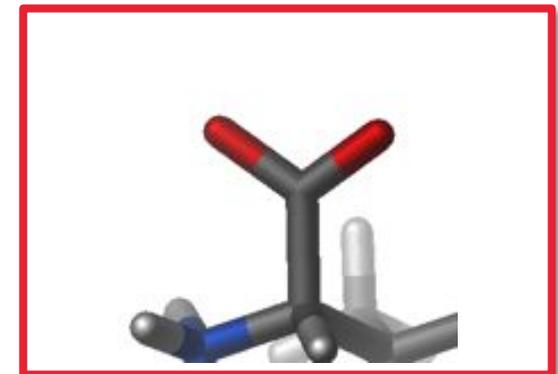
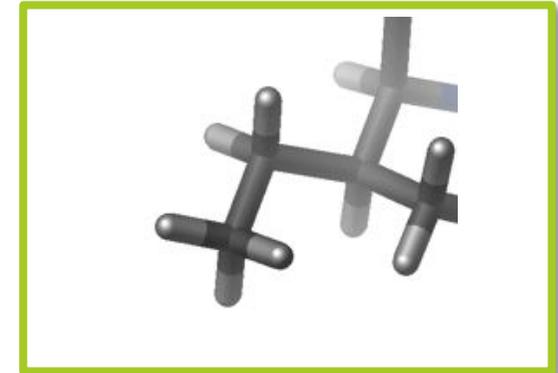
## Champ de force empirique

Atomes « liés » : oscillateurs harmoniques  
*liaisons / angles / angles dièdres*

$$E_{total} = \sum_{bonds} K_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{lihedrals} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)]$$

$$+ \sum_{i < j} \left[ \epsilon_{ij} \left( \left( \frac{R_{ij}^*}{R_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{R_{ij}^*}{R_{ij}} \right)^6 \right) + \frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}} \right] - \frac{1}{2} \sum_i \mu_i E_i^0 \quad \mu_i = \alpha_i E_i$$

Atomes « non liés » :  
*Lennard Jones (répulsion)*  
*Electrostatique*  
*Polarisation*



## Champ de force empirique

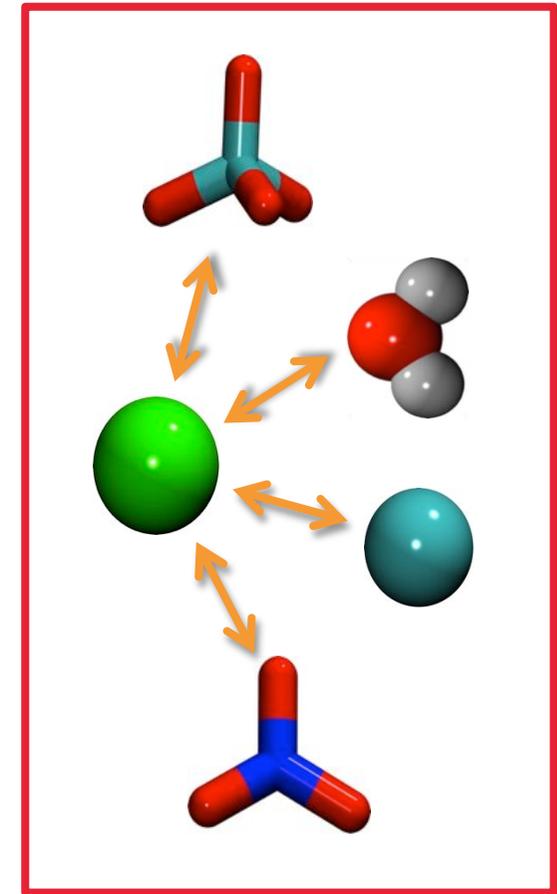
Atomes « liés » : oscillateurs harmoniques  
*liaisons / angles / angles dièdres*

$$E_{total} = \sum_{bonds} K_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{dihedrals} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)]$$

$$+ \sum_{i < j} \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{R_{ij}^*}{R_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{R_{ij}^*}{R_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}} - \frac{1}{2} \sum_i \mu_i E_i \quad \mu_i = \alpha_i E_i$$

Atomes « non liés » :  
*Lennard Jones (répulsion)*  
*Electrostatique*

*Polarisation*  
**Indispensable** pour les  
cations chargés (Lanthanides)



## Intérêt :

Etude de systèmes de grande taille  
*Solutions*

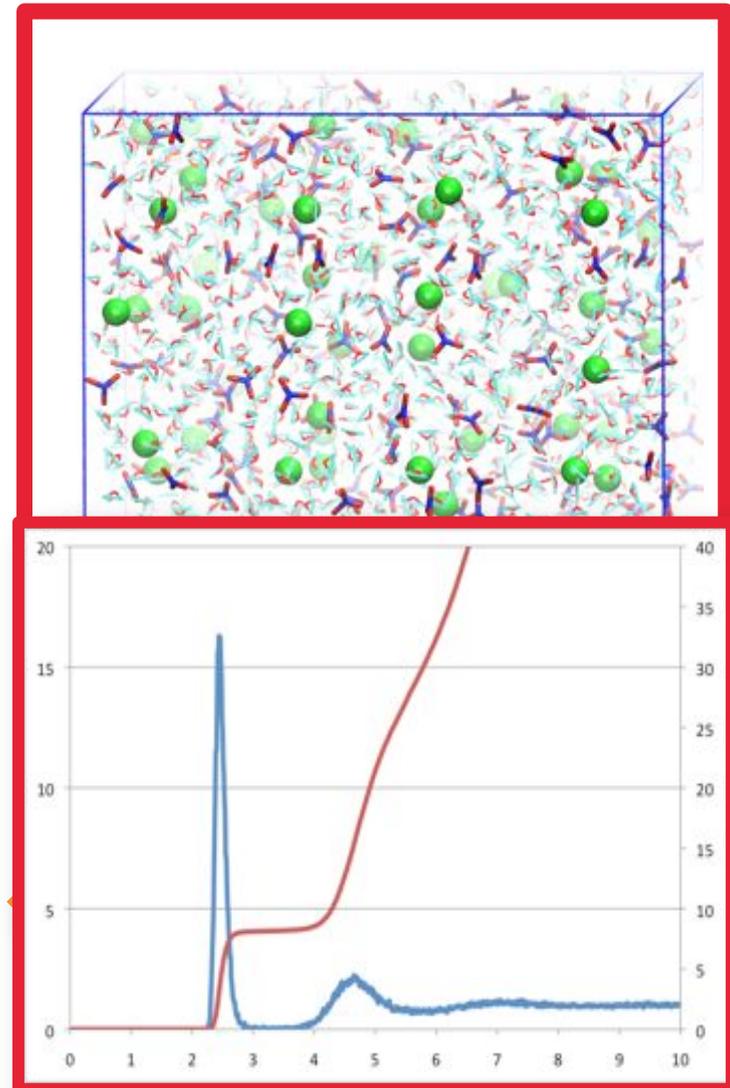
## Trajectoires atomiques en fonction du temps (agitation thermique)

Détermination des vitesses et positions de chaque particule "i" à un temps (t+Δt) par intégration numérique à partir des forces qui s'exercent sur elle à un temps t.

$$\frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = \frac{dv_i(t)}{dt} = a_i(t) = \frac{F_i}{m_i}$$

## Propriétés dynamiques

Échantillonnage des conformations  
*Barrières énergétiques*  
Propriétés statiques (à partir les trajectoires)  
*Structures*  
*Energies*



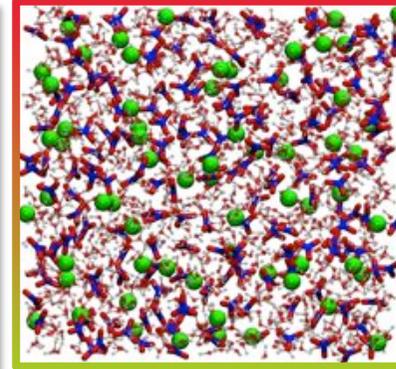
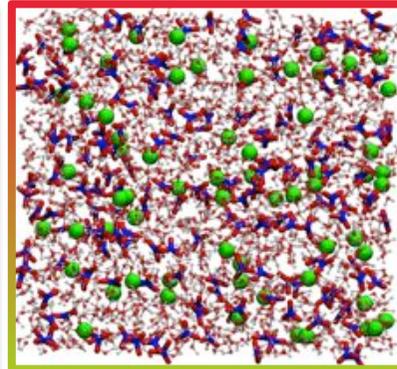
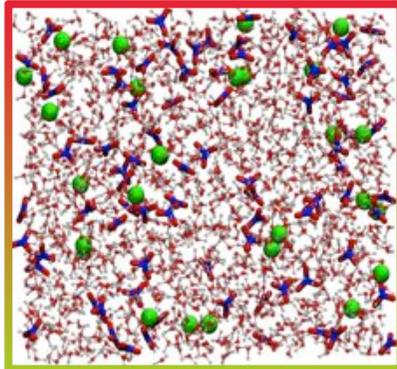
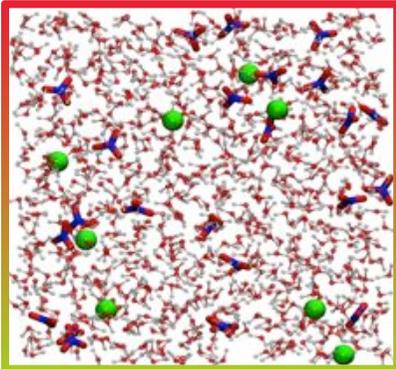
# SOLUTIONS AQUEUSES CONCENTRÉES

0,5 molal  
121,5 H<sub>2</sub>O/Dy<sup>3+</sup>

0,9 molal  
60 H<sub>2</sub>O/Dy<sup>3+</sup>

1,7 molal  
33 H<sub>2</sub>O/Dy<sup>3+</sup>

3,1 molal  
18 H<sub>2</sub>O/Dy<sup>3+</sup>



Dy<sup>3+</sup> & Nd<sup>3+</sup> / ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> & NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

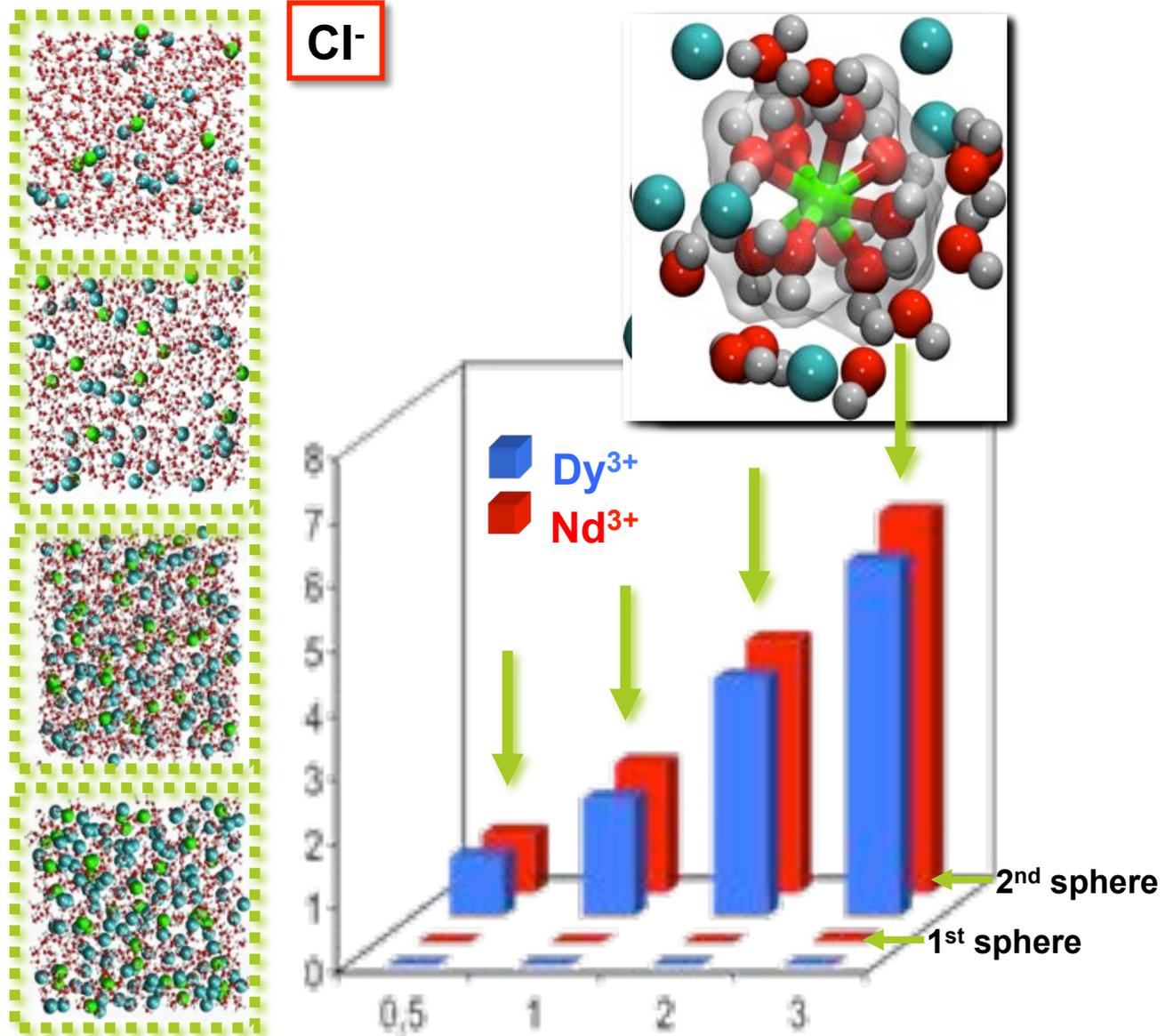
Influence de la concentration :

Hydratation du cation

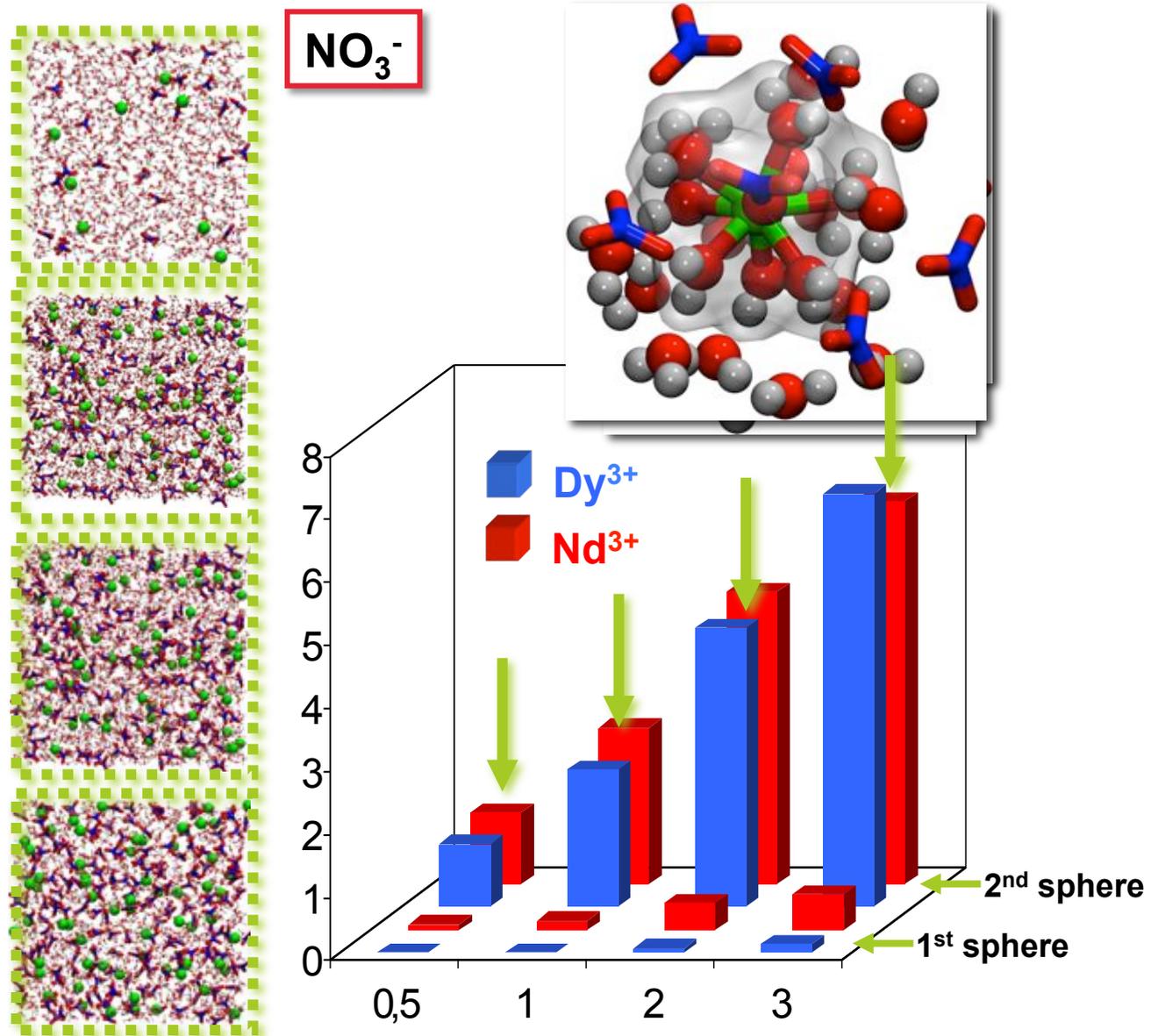
Hydratation des anions

Association des sels de lanthanides(III)

# 1) CHLORURES DE LANTHANIDES(III)



## 2) NITRATES DE LANTHANIDES(III)



Comportement  $\approx$  identique des  $\text{Cl}^-$  et  $\text{ClO}_4^-$  : pas d'association de 1<sup>ère</sup> sphère avec  $\text{Dy}^{3+}$  et  $\text{Nd}^{3+}$

Présence d'anions  $\text{NO}_3^-$  dans la 1<sup>ère</sup> sphère des cations :

- $\text{Dy}^{3+}$  (à partir de 2 mol/kg)
- $\text{Nd}^{3+}$  à toutes les concentrations
- Coordination des  $\text{NO}_3^-$  de façon monodentate uniquement

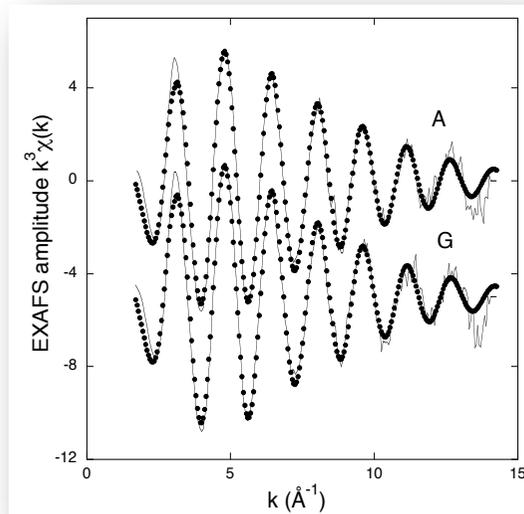
Pas d'influence de la concentration sur les géométries

- $N_{\text{H}_2\text{O}} / d(\text{Ln}^{3+}, \text{O}_{\text{H}_2\text{O}}) / d(\text{Ln}^{3+}, \text{A}^-)$

Expériences en solution ?

- UV-Visible
- SLRT
- EXAFS

- EXAFS au seuil  $L_{III}$  de  $Dy^{3+}$  (C. Den Auwer)
  - ◆ Solutions :  $[DyCl_3] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  /  $[DyCl_3] = 3,0 \text{ mol.L}^{-1}$



**0,1 à 3 molal :**  
Pas de modification de la 1<sup>ère</sup>  
sphère de coordination de  $Dy^{3+}$

•  $d(Dy^{3+}, O)$  ne change pas :

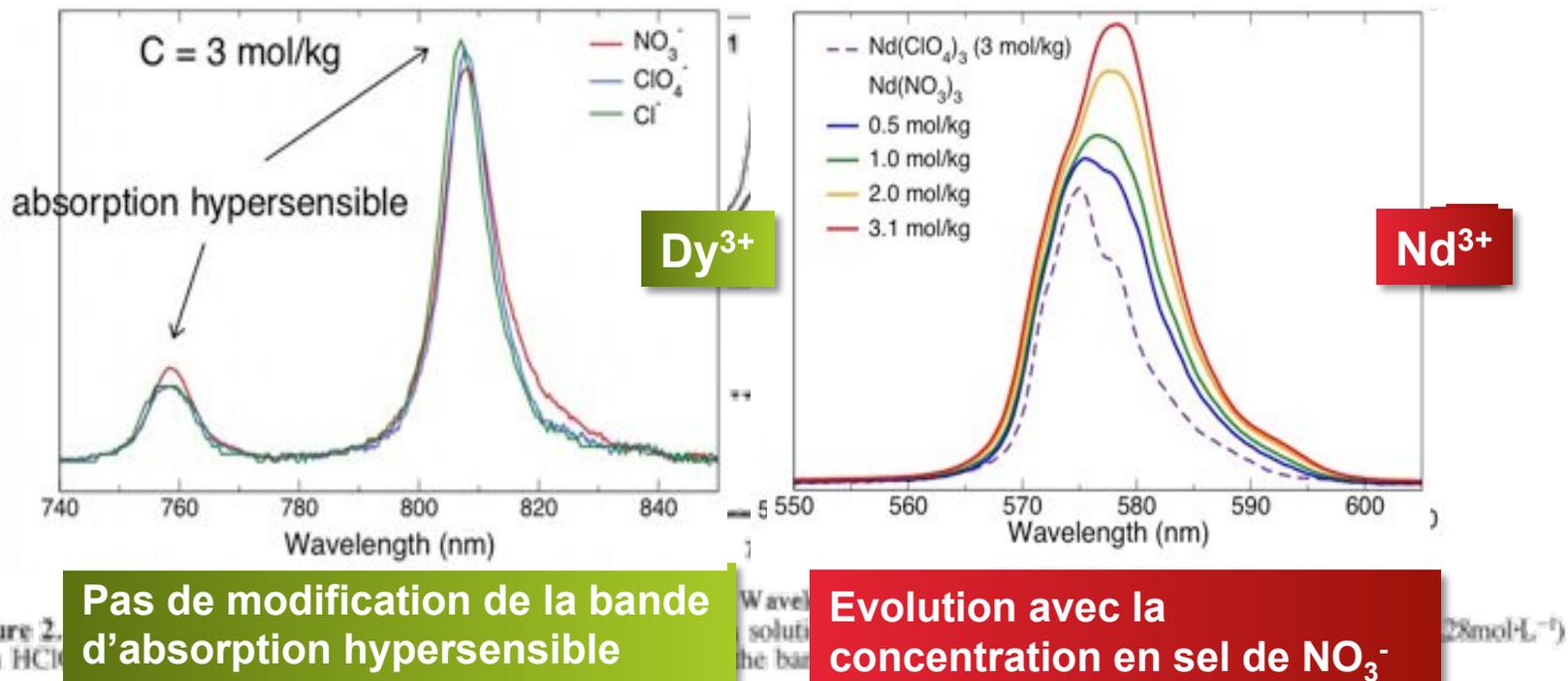
→  $8 O_{H_2O} @ 2,37 \text{ \AA}$

• Pas d'association  $Dy^{3+}, Cl^-$  en  
1<sup>ère</sup> sphère, même à 3 molal

- SLRT (DPC / C. Moulin)
  - ◆  $DyCl_3$  &  $Dy(ClO_4)_3$  (solutions)

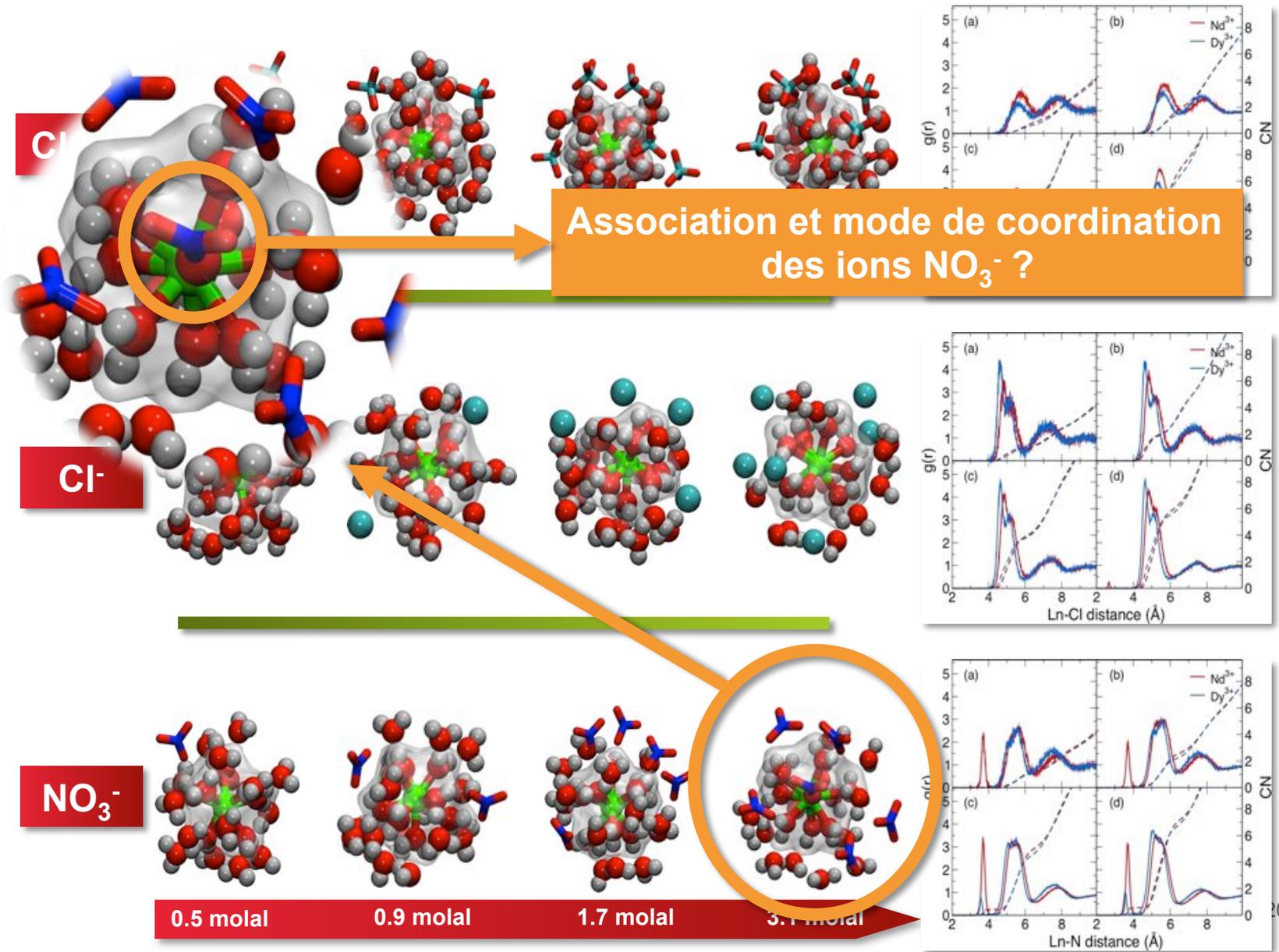
**DyCl<sub>3</sub> & Dy(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> : 1<sup>ère</sup> sphère de coordination de  $Dy^{3+}$   
non modifiée à 3 molal → accord avec les simulations**

- Spectro UV-visible-proche infra rouge  
(A. Ruas, P. Moisy, L. Venault, M. Guigues)



Très bon accord avec les simulations de dynamique moléculaire

# BILAN SOLUTIONS CONCENTRÉES

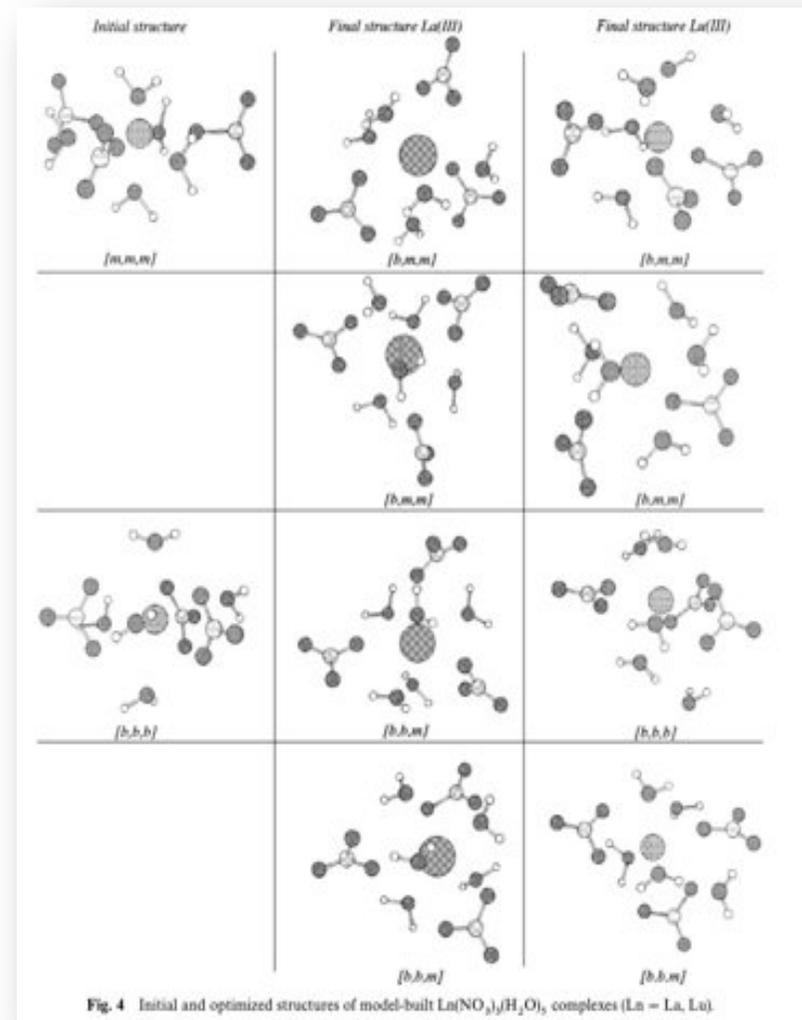


## Chimie quantique

(Dobler, M.; Guilbaud, P.; Dedieu, A.; Wipff, G., *New J. Chem.* 2001, 25, (11), 1458-1465.)

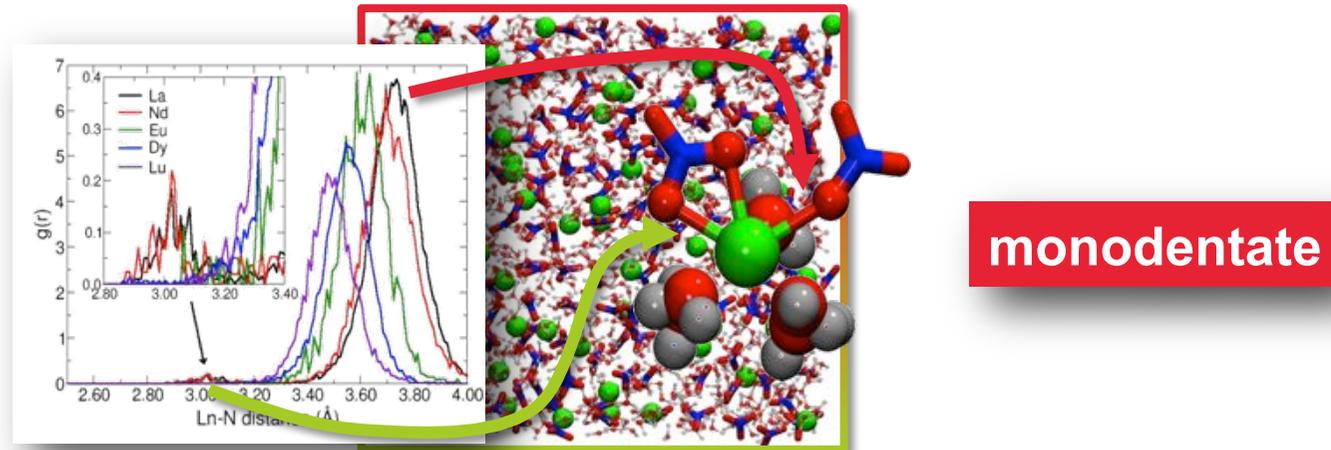
- Clusters  $\text{Ln}^{3+}(\text{NO}_3^-)_m(\text{H}_2\text{O})_n$ 
  - ◆ Plus de monodentates quand n  $\text{H}_2\text{O}$  ↗
  - ◆  $\Delta E_{\text{mono/bidentate}}$  très faible
  - ◆ Plus de bidentates à la fin de la série des  $\text{Ln}^{3+}$

**PAS DE SOLVANT EXPLICITE**

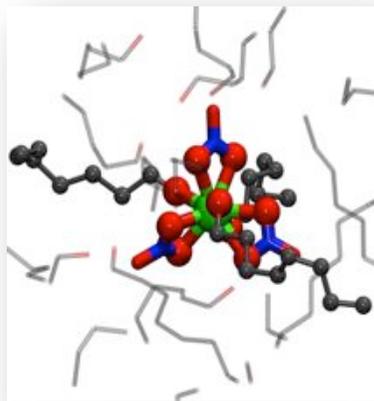


## COORDINATION DES IONS $\text{NO}_3^-$ : 2) DM

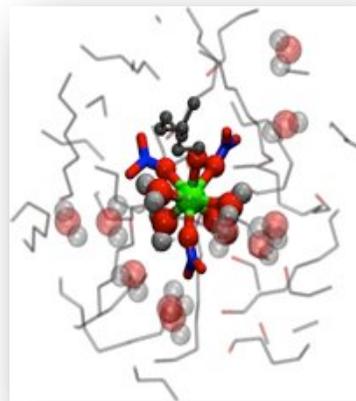
Simulations en phase aqueuse :  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$



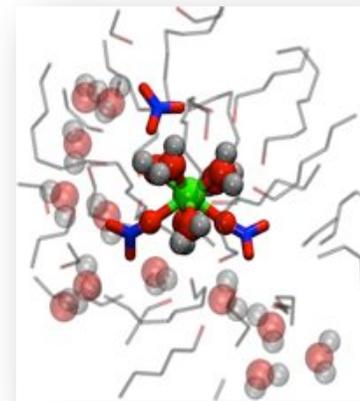
Simulations en phase organique (n-octanol) ?



**bidentate**



**bi / monodent.**

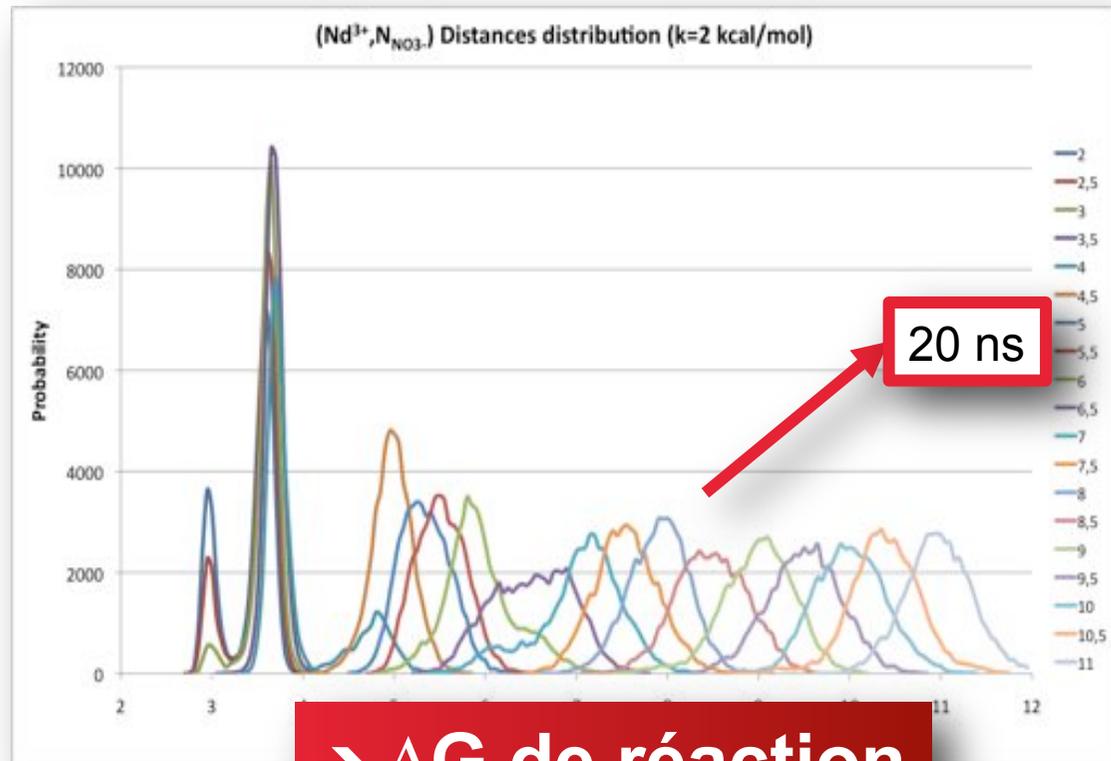
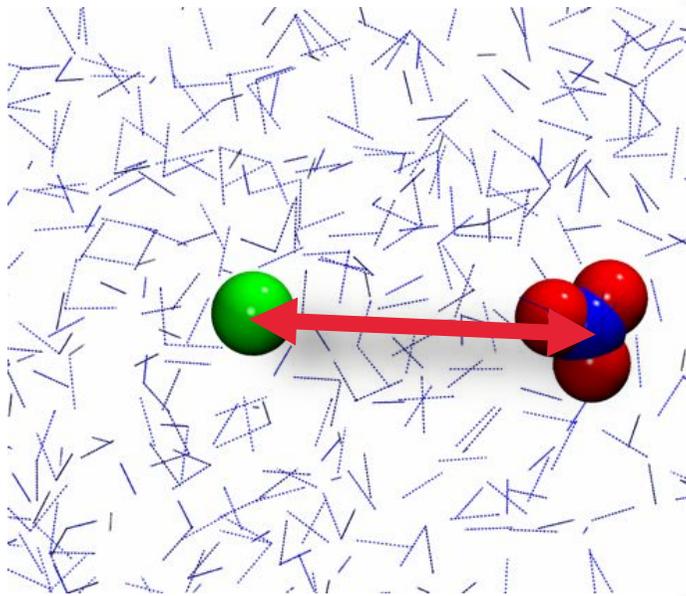


**monodentate**

## Calculs de potentiels de forces moyennes :

Échantillonnage des conformations autour de positions d'équilibres contraintes (Umbrella Sampling)

Variation de la distance  $d(\text{Nd}, \text{N}_{\text{NO}_3^-})$  : coordonnée de réaction



→  $\Delta G$  de réaction

