UNIVERSITÉ PARIS-SUD 11

THESE de DOCTORAT

Modélisation de l'adsorption de l'ion uranyle aux interfaces eau/TiO_2 et eau/NiO par dynamique moléculaire Born-Oppenheimer

Préparée et soutenue publiquement par **Karim SEBBARI**

Le 27 octobre 2011

Pour obtenir le grade de Docteur en sciences de l'Université de PARIS-SUD 11

Spécialité : Chimie

JURY

Isabelle DEMACHY	*Professeur, Laboratoire de Chimie Physique, Université de Paris-Sud, Orsay*
Eric SIMONI	*Professeur, Laboratoire de Radiochimie de l'Institut de Physique Nucléaire, Université de Paris-Sud, Orsay*
François TSOBNANG	*Professeur, ISMANS, le Mans*
Boubakar DIAWARA	*Maître de conférences, Laboratoire de physicochimie des surfaces, Chimie ParisTech, Paris*
Alexis MARKOVITS	*Maître de conférences - HDR, Laboratoire de Chimie Théorique, Université Pierre et Marie Curie, Paris*
Jérôme ROQUES	*Maître de conférences, Laboratoire de Radiochimie de l'Institut de Physique Nucléaire, Université de Paris-Sud, Orsay*
Christophe DOMAIN	*Ingénieur de recherche, EDF R&D Les Renardières, Moret-sur-Loing*

Ecole doctorale	*Modélisation et Instrumentation en Physique, Energies, Géosciences et Environnement (MIPEGE)*
Directeur de thèse	Eric SIMONI
Rapporteurs	Alexis MARKOVITS, François TSOBNANG

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury d'avoir accepté de juger mon travail, ainsi que leurs nombreux commentaires et appréciations. Je remercie tout particulièrement Isabelle Demachy qui a eu l'aimable gentillesse d'accepter de présider ce jury, Alexis Markovits et François Tsobnang pour avoir accepté la tâche de rapporteur et Boubakar Diawara qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury. Je remercie également les autres membres du jury : Eric Simoni pour avoir accepté de diriger cette thèse, Jérôme Roques et Christophe Domain pour leurs accompagnement et aides techniques, les nombreuses réunions d'avancement qui ont parsemé ces 3 ans de thèse, ainsi que leur disponibilité notamment pendant la rédaction de ce mémoire.

J'adresse également mes sincères remerciements à Christophe Varé et Jean-Paul Massoud ainsi que son successeur Olivier Dupond, respectivement chef du département Matériaux et Mécanique des Composants (MMC) et chef du groupe de métallurgie (T27) d'EDF R&D, pour m'avoir accueilli pendant ces 3 ans aux Renardières et pour m'avoir accordé une prolongation de mon contrat de thèse.

Je tiens ensuite à remercier l'ensemble des personnes que j'ai pu rencontrer aussi bien aux Renardières qu'à l'IPNO. Je ne peux débuter cette liste sans commencer par mon camarade de longue date Dr Happy (*on a bien grandi depuis le 187 rue Gambetta !!*) pour toutes les discussions que l'on a partagées aussi bien au bureau qu'en privée, ainsi que les nombreuses péripéties de la collocation. Je remercie également Davide, mon deuxième camarade de bureau, pour les grands débats philosophiques sur des thèmes variés allant de la vie d'un thésard à des sujets plus polémiques (*ah si seulement les choses étaient plus simples)* ainsi que son sens de la formule. Je salue aussi Hubert Catalette pour son aide et son soutien dans le développement de la méthodologie *« Estimation des points de charge nulle des surfaces en fonction de la température à partir des simulations de dynamique moléculaire »*. Outre l'objectif principal de la thèse, il est dommage de ne pas avoir perçu plus tôt tout l'intérêt de cette méthodologie et de ne pas avoir trouvé d'autres soutiens. Je tiens également à saluer Philippe Baranek pour son aide et son implication en fin de thèse pour les calculs de transfert de charge (*dommage que ces calculs n'aient pas abouti !!*) ainsi que pour les

nombreux « dépose minute » à la gare de Moret pour *le train de 19h56*. Je n'oublie pas les autres membres du labo simulation : Ghiath, Gilles, Pär (*j'ai perdu pas mal de paris !!)*. Je remercie enfin les thésards avec qui j'ai longuement discuté : Sanae et Stéphanie sur la fameuse ligne Paris – Moret et à l'heure du midi, Bruna, Laurence, Nicolas autour de la machine à café et bien sûr Sébastien lors de mes séjours à l'IPNO.

Mes derniers remerciements et non des moindres vont à mes proches qui n'ont jamais cessé de me soutenir, de m'écouter et de me supporter…

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE **13**

REFERENCES **16**

Chapitre 1 : *Méthodologie*

INTRODUCTION **20**

1.1. LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE, NOTIONS GENERALES **20**

1.1.1. DEFINITION 20
1.1.2. LES ENSEMBLES STATISTIQUES 21
1.1.3. DYNAMIQUE MOLECULAIRE A TEMPERATURE FINIE, LE THERMOSTAT DE NOSE-HOOVER 23
1.1.4. OBTENTION DES TRAJECTOIRES 24
1.1.4.1. Les algorithmes d'intégration *24*
1.1.4.2. Le pas de temps *26*

1.2. LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE *AB INITIO* **26**

1.2.1. LA DYNAMIQUE BORN-OPPENHEIMER 27
1.2.2. LA DYNAMIQUE CAR-PARRINELLO 28

1.3. LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE **30**

1.3.1. INTRODUCTION 30
1.3.2. L'APPROCHE DE LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE 33
1.3.2.1. Formalisme de Kohn-Sham *34*
1.3.2.2. Approximation LDA et GGA *36*
1.3.2.3. Notion d'onde plane *37*
1.3.2.4. Méthode DFT + U *41*

1.4. LE CODE VASP **42**

1.4.1. MODELISATION DES SURFACES 42
1.4.2. DETERMINATION DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE 43

1.5. LES MOYENS DE CALCUL **45**

1.6. LES OUTILS D'ANALYSE **45**

1.6.1. LA FONCTION D'AUTOCORRELATION DES VITESSES ET L'ANALYSE VIBRATIONNELLE 45
1.6.1.1. Fonction d'autocorrélation des vitesses *46*
1.6.1.2. Analyse vibrationnelle *47*
1.6.2. DETERMINATION DES BARRIERES D'ENERGIE PAR LA METHODE DE LA BANDE ELASTIQUE 47

REFERENCES **49**

Chapitre 2 : *Adsorption monocouche et multicouche de l'eau sur la face (110) du TiO_2 rutile*

INTRODUCTION **56**

2.1. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE **57**

2.1.1. LE CRISTAL DE TiO_2 RUTILE ET LA FACE (110) 57
2.1.2. ADSORPTION MONOCOUCHE ET MULTICOUCHE DE L'EAU SUR LA FACE (110) DU TiO_2 58
2.1.2.1. Adsorption d'une monocouche d'eau *58*
2.1.2.2. Adsorption multicouche d'eau *61*

2.2. SIMULATION DE L'ADSORPTION D'UNE MONOCOUCHE D'EAU SUR LA FACE (110) DU TiO_2 RUTILE PAR DYNAMIQUE MOLECULAIRE **62**

2.2.1. CHOIX DE L'EPAISSEUR DE LA SURFACE 62
2.2.1.1. Comparaison des modèles de surface à 0 K *64*
2.2.1.2. Comparaison des modèles de surface en fonction de la température *66*
2.2.2. COMPORTEMENT DES MOLECULES D'EAU EN FONCTION DE LA TEMPERATURE JUSQU'AU RECOUVREMENT Θ = 1 ML 68
2.2.2.1. Effet des liaisons hydrogène *68*
2.2.2.2. Les mécanismes de dissociation *73*
2.2.2.3. Effet de la taille de la surface *78*
2.2.3. BILAN-SYNTHESE 81

2.3. SIMULATION DE L'ADSORPTION MULTICOUCHE DE L'EAU SUR LA FACE (110) DU TiO_2 RUTILE PAR DYNAMIQUE MOLECULAIRE **82**

2.3.1. CONSTRUCTION DE L'INTERFACE EAU / TiO_2 82
2.3.2. STRUCTURATION DE L'EAU 83
2.3.2.1. Analyse géométrique *83*
2.3.2.2. Dynamique à l'interface eau / TiO_2 ..... *86*
2.3.3. ESTIMATION DES POINTS DE CHARGE NULLE DES SURFACES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE A PARTIR DES SIMULATIONS DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE 89
2.3.3.1. Base de la méthode *89*
2.3.3.2. Application numérique *94*
2.3.4. BILAN-SYNTHESE 96

CONCLUSION **97**

REFERENCES **98**

Chapitre 3 : *Comportement de l'ion uranyle à l'interface eau / TiO_2(110) rutile*

INTRODUCTION **104**

3.1. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE **105**

3.1.1. L'URANIUM EN SOLUTION 105

3.1.2. L'ION URANYLE A L'INTERFACE EAU / TiO_2(110) RUTILE 107
3.1.3. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA RETENTION D'IONS AUX INTERFACES LIQUIDE / SOLIDE. 109

3.2. SIMULATION DU COMPORTEMENT DE L'ION URANYLE EN SOLUTION 110

3.2.1. CONSTRUCTION DE LA CELLULE DE SIMULATION 111
3.2.2. STRUCTURE DE L'ION URANYLE EN SOLUTION 112
3.2.3. OPTIMISATION DES PARAMETRES DE SIMULATION 114
3.2.3.1. Effet de la fonctionnelle 114
3.2.3.2. Effet de l'énergie de coupure 116
3.2.4. DYNAMIQUE DES SPHERES DE SOLVATATION 118
3.2.5. BILAN-SYNTHESE 120

3.3. SIMULATION DE L'ION URANYLE A L'INTERFACE EAU / TiO_2(110) RUTILE 121

3.3.1. CONSTRUCTION DES CELLULES DE SIMULATION 121
3.3.2. STRUCTURE DE L'ION URANYLE A L'INTERFACE EAU / TiO_2 123
3.3.2.1. Analyse structurale 124
3.3.2.2. Analyse vibrationnelle 127
3.3.3. EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA RETENTION DE L'ION URANYLE A L'INTERFACE EAU / TiO_2 129
3.3.3.1. Cas du complexe bb 130
3.3.3.2. Cas du complexe bt 132
3.3.4. BILAN-SYNTHESE 134

CONCLUSION 135

REFERENCES 136

Chapitre 4 : *Etude prédictive du système ion uranyle / NiO(100)*

INTRODUCTION 142

4.1. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE 143

4.1.1. LE CRISTAL ET LA FACE (100) DE NIO 143
4.1.1.1. Cas du cristal 143
4.1.1.2. Cas de la surface 145
4.1.2. ADSORPTION DE L'EAU SUR LA FACE (100) DU NIO 146

4.2. CONSTRUCTION DE L'INTERFACE EAU / NIO 148

4.2.1. DETERMINATION DES PARAMETRES D'HUBBARD 148
4.2.2. MODELISATION DE LA FACE (100) DU NIO 152
4.2.2.1. Choix de l'épaisseur 152
4.2.2.2. Adsorption d'une monocouche d'eau 155
4.2.3. L'INTERFACE EAU / NIO (100) 159
4.2.3.1. Structuration des molécules d'eau à l'interface eau / NiO(100) 159
4.2.3.2. Comportement de la première couche d'hydratation 161

4.3. SIMULATION DE L'ION URANYLE A L'INTERFACE EAU / NIO(100) 162

4.3.1. CONSTRUCTION DES CELLULES DE SIMULATION 163

4.3.2. STRUCTURE DE L'ION URANYLE A L'INTERFACE EAU / NIO(100) A 293 K..... 167

CONCLUSION..... 170

REFERENCES..... 172

CONCLUSION GENERALE..... 177

LISTE DES ABREVIATIONS..... 181

PUBLICATIONS ISSUES DE CE TRAVAIL..... 182

TABLE DES ILLUSTRATIONS..... 183

LISTE DES TABLEAUX..... 187

RESUME..... 189

Introduction générale

La gestion de la radioactivité est un enjeu de sûreté important dans la filière nucléaire. En condition de fonctionnement des centrales à réacteurs à eau pressurisée (REP), le contrôle et la localisation de la dosimétrie dans le circuit primaire sont de première importance pour garantir le bon déroulement des opérations de maintenance lors des arrêts de tranche, par exemple. Après leur activation au passage dans le cœur, les produits de corrosion du circuit primaire contribuent à sa contamination soit par transport sous forme de colloïdes, soit par dépôt sur les parois de la tuyauterie [**Cabanas, *2010***]. Par ailleurs, dans le cadre du stockage géologique profond des déchets nucléaires et dans le scénario éventuel d'une perte d'intégrité de la matrice de stockage, le contrôle et la limitation de la migration des radionucléides vers le milieu naturel (via l'eau) devront être les plus efficaces possibles [**Drot, *1998***]. Ainsi, il apparaît que le transport de la radioactivité est conditionné par les interactions entre les radioéléments (sous forme d'ions) avec les matériaux rencontrés (représentés par les surfaces de ceux-ci).

Parmi les phénomènes naturels aux interfaces liquide / solide formées entre une solution aqueuse et une surface minérale, l'adsorption correspond à un processus majeur dans la rétention des radioéléments, et plus généralement celle des ions [**Vandenborre, *2007***]. La compréhension fine des mécanismes d'adsorption est donc primordiale. Malgré l'existence de modèles théoriques décrivant ces mécanismes par échanges d'ions et par complexation de surface [**Misak, *1995***] [**Hayes, *1990***], la principale difficulté réside néanmoins dans la détermination précise de la nature des sites réactionnels, des espèces présentes et de leur répartition à l'interface [**Lomenech, *2003***]. La description des systèmes à l'échelle microscopique permettrait donc d'aboutir à une compréhension précise des interactions entre un ion et une surface. Dans ce sens, l'utilisation de techniques de spectroscopie complémentaires a permis de caractériser localement les structures d'équilibre de systèmes tels que UO_2^{2+} / TiO_2, considéré comme un système modèle, [**Den Auwer, *2003***] [**Vandenborre, *2005***] [**Dossot, *2006***] [**Vandenborre, *2007***], mais également UO_2^{2+} / ZrO_2 et UO_2^{2+} / $ZrSiO_4$ [**Lomenech, *2003***] ou encore l'interaction de cet ion et d'autres avec différentes argiles [**Tertre, *2006***] [**Drot, *2007***]. La réalisation de telles expériences pouvant être cependant délicate, la caractérisation de certains systèmes peut devenir complexe et peut justifier par conséquent l'emploi d'approches alternatives. Des calculs *ab initio*, basés sur la

théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en particulier, ont permis d'apporter des résultats complémentaires aux données expérimentales pour le système UO_2^{2+} / TiO_2 [**Perron, *2007***], et ont été utilisés avec succès dans un but prédictif pour obtenir des propriétés structurales et énergétiques de systèmes d'intérêt industriel, mais très peu étudiés expérimentalement, tels que UO_2^{2+} / $NiFe_2O_4$ [**Perron, *2007***] et UO_2^{2+} / Ni [**Levesque, *2008***].

L'eau étant le principal vecteur de transport des radioéléments, une connaissance approfondie de la structure des molécules d'eau à l'interface et des effets de solvatation est nécessaire [**Danilo, *2009***]. Cependant, jusqu'à présent la majorité des simulations sont réalisées dans le vide ou en présence de quelques molécules d'eau. En outre, les caractéristiques des systèmes (notamment structurales) sont déterminées à 0 K, alors que la température semble être un facteur important dans le contrôle de l'adsorption [**Finck, *2007***]. Enfin, ces simulations ne permettent d'accéder qu'à des résultats statiques sans décrire les aspects dynamiques de la rétention d'ions.

Ce travail a pour objectif d'étudier le comportement des radionucléides, dans le cas de l'ion uranyle, aux interfaces eau / surface minérale. Afin de compléter l'étude statique par DFT dans le vide à 0 K [**Perron, *2007***], la dynamique moléculaire *ab initio* de type Born-Oppenheimer est employée pour rendre compte de l'effet du solvant traité de manière explicite, de la température et des aspects dynamiques sur la rétention de l'ion uranyle à ces interfaces. Dans un premier temps, l'étude du comportement de l'ion uranyle à l'interface eau / TiO_2 à température ambiante servira de modèle à la validation de l'approche dynamique moléculaire pour la description de ce type de système. Une fois validée, elle sera appliquée pour prédire l'évolution du système ion uranyle à l'interface eau / TiO_2 à plus haute température et à l'interface eau / NiO à température ambiante, ce dernier système étant d'intérêt industriel.

Dans le premier chapitre, les fondements des méthodes de calcul et les outils d'analyse employés dans ce travail seront décrits. Il sera en particulier montré comment la dynamique moléculaire *ab initio* permet de générer des trajectoires atomiques basées sur des calculs de structures électroniques. La validation de cette approche sur le système ion uranyle à l'interface eau / TiO_2 se réalisera en trois étapes. Compte tenu de la représentation explicite du solvant, il est nécessaire de comprendre et caractériser les effets de la surface et du solvant sur le comportement de l'ion à l'interface. Ainsi, dans le deuxième chapitre, la première étape

de la validation va décrire la structure des molécules d'eau ainsi que les aspects énergétiques et dynamiques à l'interface eau / TiO_2. Le dioxyde de titane TiO_2 est utilisé comme le substrat modèle pour la représentation des surfaces d'oxyde en raison, entre autres, de sa stabilité dans une large gamme de pH, mais aussi pour sa structure cristalline simple [**Beck, *2005***] ainsi que pour les nombreux résultats expérimentaux disponibles. En exploitant les simulations de dynamique, une estimation des points de charge nulle (PZC) du TiO_2 en fonction de la température sera également proposée. Le troisième chapitre consacré à l'étude de l'ion uranyle se développera en deux temps. La seconde étape de la validation va se focaliser sur l'étude de l'ion seul en solution qui permettra de décrire les effets de solvatation sur la dynamique de l'ion, plus particulièrement celle de ses sphères de solvatation en fonction de la température. Enfin, la validation de la méthode se terminera par l'étude de la rétention de l'ion uranyle à l'interface eau / TiO_2 à température ambiante. Une fois la méthodologie validée, elle sera utilisée à des fins prédictives pour caractériser l'effet de la température sur ce même système.

La méthodologie validée sera également employée pour décrire le système ion uranyle à l'interface eau / NiO. L'oxyde de nickel NiO étant un des produits de corrosion présents dans le circuit primaire des centrales nucléaires, il est utile pour EDF de mieux comprendre le comportement de ce type de substrat et les interactions qu'il peut avoir avec les espèces dissoutes activées ou non dans le circuit. Les conditions en fonctionnement étant cependant complexes (température, pression, composition chimique du fluide primaire…), il est difficile de les reproduire en laboratoire. Dans ce dernier chapitre, la rétention de l'ion uranyle à l'interface eau / NiO sera donc étudiée afin de prédire le comportement de l'ion uranyle vis-à-vis de l'oxyde de nickel.

Références

[**Beck, *2005***] : T. J. Beck, A. Klust, M. Batzil, U. Diebold, C. Di Valentin, A. Tilocca, A. Selloni, *Surf. Sci.* ***591*** *(2005) L267*

[**Cabanas, *2010***] : B. Martin-Cabanas, *Thèse de l'Université Paris-Sud (2010)*

[**Danilo, *2009***] : C. Danilo, *Thèse de l'Université de Lille 1 Sciences et Technologies (2009)*

[**Den Auwer, *2003***] : C. Den Auwer, R. Drot, E. Simoni, S. D. Conradson, M. Gailhanou, J. Mustre de Leon, *New J. Chem.* ***27*** *(2003) 648*

[**Dossot, *2006***] : M. Dossot, S. Cremel, J. Vandenborre, J. Grausem, B. Humbert, R. Drot, E. Simoni, *Langmuir* ***22*** *(2006) 140*

[**Drot, *1998***] : R. Drot, E. Simoni, M. Alnot, J.-J. Ehrhardt, *J. Colloid Interface Sci.* ***205*** *(1998) 410*

[**Drot, *2007***] : R. Drot, J. Roques, E. Simoni, *C. R. Chimie* ***10*** *(2007) 1078*

[**Finck, *2007***] : N. Finck, R. Drot, F. Mercier-Bion, E. Simoni, H. Catalette, *J. Colloid Interface Sci.* ***312*** *(2007) 230*

[**Hayes, *1990***] : K. Hayes, C. Papelis, J. O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.* ***125*** *(1988) 717*

[**Levesque, *2008***] : M. Levesque, J. Roques, C. Domain, H. Perron, E. Veilly, E. Simoni, H. Catalette, *Surf. Sci.* ***602*** *(2008) 3331*

[**Lomenech, *2003***] : C. Lomenech, E. Simoni, R. Drot, J. -J. Ehrhardt, J. Mielczarski, *J. Colloid Interface Sci.* ***261*** *(2003) 221*

[**Misak, *1995***] : N. Z. Misak, *Colloids Surfaces A* ***97*** *(1995) 129*

[**Perron, *2007***] : H. Perron, *Thèse de l'Université de Paris-Sud (2007)* ; H. Perron, T. Mellier, C. Domain, J. Roques, E. Simoni, R. Drot, H. Catalette*, J. Phys. : Condens. Matter* ***19*** *(2007) 346219*

[**Tertre, *2006***] : E. Tertre, G. Berger, E. Simoni, S. Castet, E. Giffaut, M. Loubet, H. Catallette, *Geochim. Cosmochim. Acta* ***70*** *(2006) 4563*

[**Vandenborre, *2005***] : J. Vandenborre, *Thèse de l'Université de Paris-Sud (2005)*

[**Vandenborre**, ***2007***] : J. Vandenborre, R. Drot, E. Simoni, *Inorg. Chem.* ***46*** *(2007) 1291*

Chapitre 1 : *Méthodologie*

INTRODUCTION **20**

1.1. LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE, NOTIONS GENERALES **20**

1.1.1. DEFINITION 20
1.1.2. LES ENSEMBLES STATISTIQUES 21
1.1.3. DYNAMIQUE MOLECULAIRE A TEMPERATURE FINIE, LE THERMOSTAT DE NOSE-HOOVER 23
1.1.4. OBTENTION DES TRAJECTOIRES 24
1.1.4.1. Les algorithmes d'intégration *24*
1.1.4.2. Le pas de temps *26*

1.2. LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE *AB INITIO* **26**

1.2.1. LA DYNAMIQUE BORN-OPPENHEIMER 27
1.2.2. LA DYNAMIQUE CAR-PARRINELLO 28

1.3. LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE **30**

1.3.1. INTRODUCTION 30
1.3.2. L'APPROCHE DE LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE 33
1.3.2.1. Formalisme de Kohn-Sham *34*
1.3.2.2. Approximation LDA et GGA *36*
1.3.2.3. Notion d'onde plane *37*
1.3.2.4. Méthode DFT + U *41*

1.4. LE CODE VASP **42**

1.4.1. MODELISATION DES SURFACES 42
1.4.2. DETERMINATION DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE 43

1.5. LES MOYENS DE CALCUL **45**

1.6. LES OUTILS D'ANALYSE **45**

1.6.1. LA FONCTION D'AUTOCORRELATION DES VITESSES ET L'ANALYSE VIBRATIONNELLE 45
1.6.1.1. Fonction d'autocorrélation des vitesses *46*
1.6.1.2. Analyse vibrationnelle *47*
1.6.2. DETERMINATION DES BARRIERES D'ENERGIE PAR LA METHODE DE LA BANDE ELASTIQUE 47

REFERENCES **49**

Introduction

Les méthodes numériques représentent à l'heure actuelle un outil incontournable dans le domaine de la recherche aussi bien fondamentale qu'appliquée. Elles aident à l'interprétation des données expérimentales et permettent d'accéder aux phénomènes difficilement observables expérimentalement. L'amélioration constante de l'outil informatique, notamment par le développement des techniques de parallélisation [**Hutter, *2005***], a fortement contribué à la mise en place de techniques de calcul de plus en plus performantes. A titre d'exemple, on peut citer le développement de modèles de prédiction en météorologie [**Driouech, *2009***], mais aussi des méthodes de calculs *ab initio* et de dynamique moléculaire qui permettent de décrire de manière détaillée, i.e. à l'échelle microscopique, des systèmes physiques dans des domaines variés allant de la biochimie à la physique [**Entel, *2004***].

Nous proposons dans ce premier chapitre de présenter la méthodologie employée dans ce travail, la dynamique moléculaire Born-Oppenheimer, en décrivant ses fondements et de manière générale l'ensemble des approximations qui permettent de calculer les structures électroniques de systèmes physiques. Le code de calcul VASP (Vienna *Ab Initio* Simulation Package) [**Kresse, *1993***] [**Kresse, *1994***] [**Kresse, *1996***], utilisé dans ce travail, et les outils employés pour l'exploitation des résultats seront également décrits.

1.1. La dynamique moléculaire, notions générales

1.1.1. Définition

La dynamique moléculaire est une technique de simulation numérique déterministe qui permet le calcul de propriétés macroscopiques à l'équilibre et de transport d'un système à N particules par intégration des équations de la mécanique newtonienne, en particulier la seconde loi de Newton (Equation 1.1) :

$$\boldsymbol{f_I} = m_I \ddot{\boldsymbol{R}}_{\boldsymbol{I}},$$

Equation 1.1

où $\boldsymbol{f_I}$ représente la force appliquée sur une particule de masse m_I située à la position $\boldsymbol{R_I}$. Cette force est donnée par le théorème de Hellmann-Feynman [**Feynman, *1939***] (Equation 1.2) :

$$\boldsymbol{f}_I = -\frac{\partial V}{\partial \boldsymbol{R}_I},$$

Equation 1.2

où V correspond à la somme des interactions que la particule échange avec les $N-1$ autres particules du système.

Elle correspond à une bonne approximation pour un bon nombre d'éléments. Il faut considérer les effets quantiques dans le cas de particules légères comme l'hélium ou l'hydrogène, dont les vibrations se réalisent avec des fréquences telles que $h\nu > k_b T$ (k_b représente la constante de Boltzmann). Ces effets peuvent être néanmoins négligés à la température ambiante. La dynamique moléculaire se présente enfin sous deux approches qui se différencient dans la manière de calculer les forces. Dans l'approche classique, les forces sont déterminées à partir de différents potentiels d'interaction, un champ de force, exprimés par des fonctions mathématiques préalablement paramétrées au moyen de données expérimentales ou issues de calculs de chimie quantique. On peut citer par exemple les champs de force dit universel UFF (Universal Force Field) [**Rappe, *1992***] et CHARMM (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics) [**Brooks, *1983***]. Dans l'approche *ab initio*, les forces sont obtenues directement à partir de calculs de structures électroniques, basés en règle générale sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Dans la suite du chapitre, l'abréviation DFT (Density Functional Theory) sera utilisée pour désigner la théorie de la fonctionnelle de la densité.

1.1.2. Les ensembles statistiques

La mécanique statistique, appelée aussi thermodynamique statistique, est la discipline de la thermodynamique qui permet de relier les propriétés macroscopiques d'un système à ses caractéristiques microscopiques.

Expérimentalement, la valeur macroscopique d'une observable A_{obs} est égale à la moyenne temporelle $\langle A \rangle_{temps}$ des valeurs instantanées $A(t)$ de cette grandeur prises sur un temps relativement long (Equation. 1.3).

$$A_{obs} = \langle A \rangle_{temps}$$

Equation 1.3

Les travaux de Maxwell, Boltzmann et Gibbs ont introduit un nouveau concept pour la détermination de grandeurs macroscopiques basé sur la notion de moyenne d'ensemble statistique. Par définition, un ensemble statistique correspond à une collection de toutes les configurations possibles d'un système, définies dans l'espace des phases, qui décrivent un même état thermodynamique du système étudié. La moyenne temporelle $\langle A \rangle_{temps}$ d'une observable A_{obs} peut ainsi être remplacée par la moyenne d'ensemble statistique $\langle A \rangle_{ensemble}$ de cette observable sur chaque configuration (Equation 1.4).

$$A_{obs} = \langle A \rangle_{temps} = \langle A \rangle_{ensemble}$$

Equation 1.4

Dans le cas de la dynamique moléculaire, l'intégration des équations de mouvement d'un système à N particules génère une trajectoire dans l'espace des phases. L'observable A_{obs} est ainsi assimilée à la moyenne temporelle des valeurs instantanées $A(t)$ exprimées pour chaque configuration en fonction de $3N$ coordonnées de position et $3N$ coordonnées de quantité de mouvement.

Il existe quatre ensembles statistiques : l'ensemble microcanonique NVE, le canonique NVT, l'isobare-isotherme NPT et le grand canonique μVT. Les paramètres thermodynamiques (l'énergie du système E, le nombre de particule N, la température T, le volume V, la pression P et le potentiel chimique μ) sont constants pour chaque configuration dans l'ensemble associé. L'ensemble usuellement utilisé en mécanique statistique est l'ensemble NVE. Cependant, les ensembles NVT et NPT sont le plus souvent utilisés afin de reproduire les conditions expérimentales de température et de pression. Par exemple, l'ensemble NVT correspond à l'ensemble choisi dans ce travail pour étudier la dynamique d'un système à N particules dans un volume V clos à une température T constante.

1.1.3. Dynamique moléculaire à température finie, le thermostat de Nosé-Hoover

Le thermostat de Nosé-Hoover [**Nosé, *1984***] [**Nosé, *1986***] [**Hoover, *1985***] permet d'imposer une température à un système à N particules par l'ajout d'un terme $\xi(t)$ dans l'équation de mouvement (Equation 1.1). Ainsi, l'équation de mouvement du système thermostaté s'écrit (Equation 1.5) :

$$\boldsymbol{f_I} - m_I \dot{\boldsymbol{R}}_{\boldsymbol{I}} \dot{\xi} = m_I \ddot{\boldsymbol{R}}_{\boldsymbol{I}}.$$

Equation 1.5

D'après l'Equation 1.6, le terme $\xi(t)$ peut s'interpréter comme un coefficient de friction dynamique qui tend à ralentir ou à accélérer les atomes quand leur énergie cinétique est supérieure ou inférieure à $k_B T$, respectivement :

$$Q\ddot{\xi} = \sum_I m_I \left|\dot{\boldsymbol{R}}_{\boldsymbol{I}}\right|^2 - g k_B T.$$

Equation 1.6

Le paramètre g représente le nombre de degré de liberté des atomes égal à $3(N-1)$ pour satisfaire la condition de conservation de la quantité de mouvement. Le paramètre Q correspond au paramètre de « masse » du thermostat qui assure le couplage système / thermostat de sorte que la fréquence ω du thermostat soit proche de celle du système [**Nosé, *1991***]. Dans le cas contraire, l'hypothèse d'une simulation dans l'ensemble NVT ne serait plus vérifiée. Le paramètre Q est défini par la relation (Equation 1.7) :

$$\omega^2 = \frac{2 g k_b T}{Q}.$$

Equation 1.7

Dans ce travail, la fréquence ω a été choisie proche de celle du mode de vibration d'élongation de la liaison O-H d'une molécule d'eau (3600 cm^{-1}) [**Henderson, *2002***].

Une fois le système calibré, les vitesses initiales des atomes sont distribuées aléatoirement selon une distribution de Maxwell-Boltzmann $p(\dot{\boldsymbol{R}}_I)$ à la température désirée (Equation 1.8) :

$$p(\dot{\boldsymbol{R}}_I) = \left(\frac{m_I}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} exp\left[-\frac{1}{2}\frac{m_I \dot{\boldsymbol{R}}_I^2}{k_B T}\right].$$

Equation 1.8

Une telle distribution donne la probabilité de trouver un atome de masse m_I possédant une vitesse $\dot{\boldsymbol{R}}_I$ à la température T.

1.1.4. Obtention des trajectoires

L'intégration des équations de mouvement s'effectue au moyen d'algorithmes itératifs qui déterminent les positions à un instant $(t + n\tau)$ à partir des informations à l'instant $(t + (n-1)\tau)$; τ étant le pas de temps entre deux déplacements atomiques.

1.1.4.1. Les algorithmes d'intégration

Il existe plusieurs algorithmes d'intégration dont la qualité est définie selon les critères suivants : les pas de temps les plus grands possibles (à erreur donnée), la conservation de l'énergie et des quantités de mouvement, ainsi que la réversibilité temporelle. On propose de présenter deux algorithmes communs, celui de *Verlet* [**Verlet, *1967***] et du *Velocity Verlet* [**Swope, *1982***].

L'algorithme de *Verlet* est probablement l'algorithme le plus utilisé du fait de sa simplicité. Pour déterminer la position $\boldsymbol{R}$ à l'instant $(t + \tau)$, il est seulement nécessaire de connaître les positions aux instants t et $(t - \tau)$ ainsi que l'accélération $\ddot{\boldsymbol{R}}$ à l'instant t (obtenue à partir de l'Equation 1.1). La nouvelle position $\boldsymbol{R}(t + \tau)$ s'écrit alors (Equation 1.9) :

$$\boldsymbol{R}(t+\tau) = 2\boldsymbol{R}(t) - \boldsymbol{R}(t-\tau) + \ddot{\boldsymbol{R}}(t)\tau^2 .$$

Equation 1.9

La vitesse $\dot{\boldsymbol{R}}$ à l'instant t n'apparaît pas de manière explicite dans cet algorithme. Elle est calculée à partir des positions $\boldsymbol{R}(t-\tau)$ et $\boldsymbol{R}(t+\tau)$ (Equation 1.10).

$$\dot{\boldsymbol{R}}(t) = \frac{\boldsymbol{R}(t+\tau) - \boldsymbol{R}(t-\tau)}{2\tau}$$

Equation 1.10

Cet algorithme présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre et peu coûteux en termes de stockage. Il est utilisé pour l'intégration des équations de mouvement dans ce travail.

L'algorithme du *Velocity Verlet* donne les positions et vitesses à l'instant $(t+\tau)$ sans compromis de précision. L'algorithme commence d'abord par déterminer la position $\boldsymbol{R}(t+\tau)$ à l'aide de l'Equation 1.11 :

$$\boldsymbol{R}(t+\tau) = \boldsymbol{R}(t) + \dot{\boldsymbol{R}}(t)\tau + \frac{1}{2}\ddot{\boldsymbol{R}}(t)\tau^2.$$

Equation 1.11

Afin d'obtenir la vitesse $\dot{\boldsymbol{R}}(t+\tau)$, il est nécessaire de déterminer la vitesse à mi pas de temps $\dot{\boldsymbol{R}}\left(t+\frac{1}{2}\tau\right)$ donnée à l' Equation 1.12 :

$$\dot{\boldsymbol{R}}\left(t+\frac{1}{2}\tau\right) = \dot{\boldsymbol{R}}(t) + \frac{1}{2}\ddot{\boldsymbol{R}}(t)\tau .$$

Equation 1.12

En utilisant l'accélération $\ddot{\boldsymbol{R}}(t+\tau)$ déterminée à partir du calcul des forces à l'instant $(t+\tau)$, la vitesse $\dot{\boldsymbol{R}}(t+\tau)$ est ainsi obtenue (Equation 1.13) :

$$\dot{\boldsymbol{R}}(t+\tau) = \dot{\boldsymbol{R}}\left(t+\frac{1}{2}\tau\right) + \frac{1}{2}\ddot{\boldsymbol{R}}(t+\tau)$$

Equation 1.13

Les avantages de l'algorithme du *Velocity Verlet* sont sa stabilité et sa précision numérique, qui sous-entend néanmoins un stockage plus important en raison de la détermination de la vitesse $\dot{\boldsymbol{R}}$ à l'instant $(t+\tau)$.

1.1.4.2. Le pas de temps

Le pas de temps τ doit permettre la description du mouvement de toutes les particules. Il doit prendre en compte l'ensemble des fréquences propres du système : il est ainsi déterminé par les plus hautes fréquences. Dans ce travail, le pas de temps a été fixé à 1 fs (10^{-15} s).

1.2. La dynamique moléculaire *ab initio*

Contrairement à la dynamique moléculaire classique qui permet de simuler des systèmes composés jusqu'à 10^6 particules sur des temps de l'ordre de la nanoseconde, l'approche *ab initio* est limitée à 10^3 particules et des temps proches de la picoseconde en employant le calcul massivement parallèle. Cette approche correspond néanmoins à une solution alternative dans deux cas de figure [**Marx, *2006***]. Malgré l'existence de champs de force dit réactifs en dynamique classique [**Tersoff, *1988***] [**van Duin, *2001***], la dynamique *ab initio* permet en effet un traitement de la formation et de la rupture des liaisons chimiques sans hypothèse préalable. En outre, elle permet de s'affranchir de la construction et de la paramétrisation des champs de force. Dans cette approche, l'expression des équations de mouvement s'effectue le plus souvent avec le formalisme de Lagrange exprimé à l'Equation 1.14 :

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\boldsymbol{R}}}\right) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \boldsymbol{R}},$$

Equation 1.14

où $\mathcal{L}$ représente le lagrangien du système.

Il existe deux méthodes pour réaliser une dynamique moléculaire *ab initio*. La première méthode, dite de Born-Oppenheimer, effectue une relaxation des électrons dans leur état fondamental à chaque déplacement ionique. La seconde approche, développée par Car et Parrinello, considère les électrons comme des particules classiques en leur assignant une masse fictive μ et les déplace simultanément avec les ions.

1.2.1. La dynamique Born-Oppenheimer

Utilisée dans ce travail, la dynamique moléculaire Born-Oppenheimer est basée sur l'approximation de Born-Oppenheimer [**Born,** ***1927***]. Cette approximation stipule que les mouvements des électrons et noyaux peuvent être découplés en raison de leur différence de masse. Concrètement, les noyaux peuvent être considérés comme étant fixes devant les mouvements des électrons. Le Lagrangien $\mathcal{L}_{BO}$ du système s'écrit (Equation 1.15),

$$\mathcal{L}_{BO} = \sum_{I} \frac{1}{2} m_I \dot{\boldsymbol{R}}_I^2 - \min_{\{\psi_i\}} E_{KS}(\{\psi_i\}, \{\boldsymbol{R_I}\}).$$

Equation 1.15

Le premier terme, classique, est l'énergie cinétique des ions de masse m_I situés aux positions $\boldsymbol{R_I}$. Le second terme, quantique, correspond à l'énergie fondamentale du système dans l'approximation de Kohn-Sham [**Kohn,** ***1965***]. L'ensemble des termes et concepts théoriques, comme cette approximation, sera explicité dans le détail au paragraphe 1.3. On précise ici que ψ_i représente les fonctions d'ondes (ou orbitales) des électrons.

En appliquant le principe variationnel, l'équation de mouvement d'une dynamique Born-Oppenheimer s'écrit (Equation 1.16) :

$$m_I \ddot{\boldsymbol{R}}_I = -\nabla_{\mathrm{I}} \left[\min_{\{\psi_i\}} E_{KS}(\{\psi_i\}, \{\boldsymbol{R}_I\}) \right].$$

Equation 1.16

Dans son principe, la dynamique Born-Oppenheimer consiste donc à d'abord déplacer les ions selon l'équation de la mécanique classique (Equation 1.1), puis de calculer les forces

atomiques en déterminant l'état fondamental du système par un calcul DFT à chaque pas de dynamique (Figure 1.2.1).

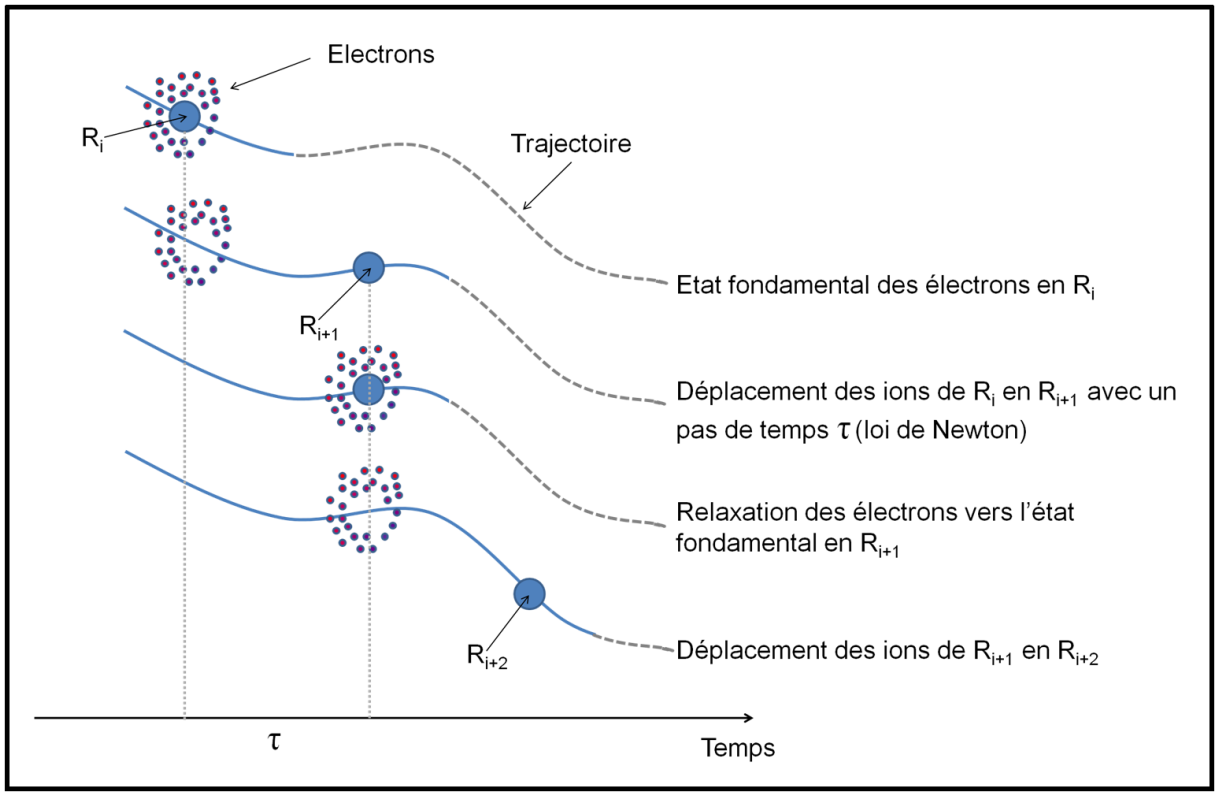


Figure 1.2.1 : Principe de fonctionnement de la dynamique *ab initio* de type Born-Oppenheimer.

Cette méthode permet ainsi de calculer les forces de manière exacte, cependant assez coûteux en ressources informatiques.

1.2.2. La dynamique Car-Parrinello

En 1985, Car et Parrinello ont montré qu'il est possible de coupler le mouvement des ions et des électrons via une approche de dynamique moléculaire adiabatique implicite [**Car, *1985***]. Pour ce faire, ils ont proposé de traiter les électrons en tant que particules classiques par l'introduction d'une masse fictive μ. Le lagrangien $\mathcal{L}_{CP}$ du système est exprimé à l'Equation 1.17 :

$$\mathcal{L}_{CP} = \sum_i \mu\langle\dot{\psi}_i|\dot{\psi}_i\rangle + \sum_I \frac{1}{2} m_I \dot{\boldsymbol{R}}_I^2 - E_{KS}(\{\psi_i\},\{\boldsymbol{R_I}\}) + \sum_{ij} \Lambda_{ij}\left(\langle\psi_i|\psi_j\rangle - \delta_{ij}\right).$$

Equation 1.17

Les deux premiers termes correspondent aux énergies cinétiques des électrons et des ions, respectivement. Le terme $\sum_{ij} \Lambda_{ij}\left(\langle\psi_i|\psi_j\rangle - \delta_{ij}\right)$ représente la contrainte d'orthonormalisation des fonctions d'ondes électroniques, Λ_{ij} correspondant au multiplicateur de Lagrange et δ_{ij} aux coefficients de Kronecker. Par analogie à la mécanique classique, les forces sur les électrons sont obtenues en dérivant le lagrangien par rapport aux orbitales. Ainsi, un système de deux équations de mouvement est obtenu. L'Equation 1.18 est associée aux ions,

$$m_I \ddot{\boldsymbol{R}}_I = -\frac{\partial E_{KS}}{\partial \boldsymbol{R}_I} + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}_I}\langle\psi_i|\psi_j\rangle,$$

Equation 1.18

alors que l'Equation 1.19 est associée aux électrons :

$$\mu\ddot{\psi}_i = -H_{KS}\psi_i + \sum_j \Lambda_{ij}\psi_j,$$

Equation 1.19

où H_{KS} correspond à l'hamiltonien du système (§ 1.3.2.1).

Les forces calculées n'étant pas exactes, la méthode fonctionne à condition que ces dernières, et par conséquent les électrons, oscillent autour de la trajectoire de Born-Oppenheimer (Figure 1.2.2). Ainsi, à partir d'une fonction d'onde optimisée pour une configuration ionique initiale (état fondamental à l'instant t = 0) et en imposant une masse fictive μ, les électrons sont ralentis afin de suivre le déplacement instantané (adiabatique) des ions.

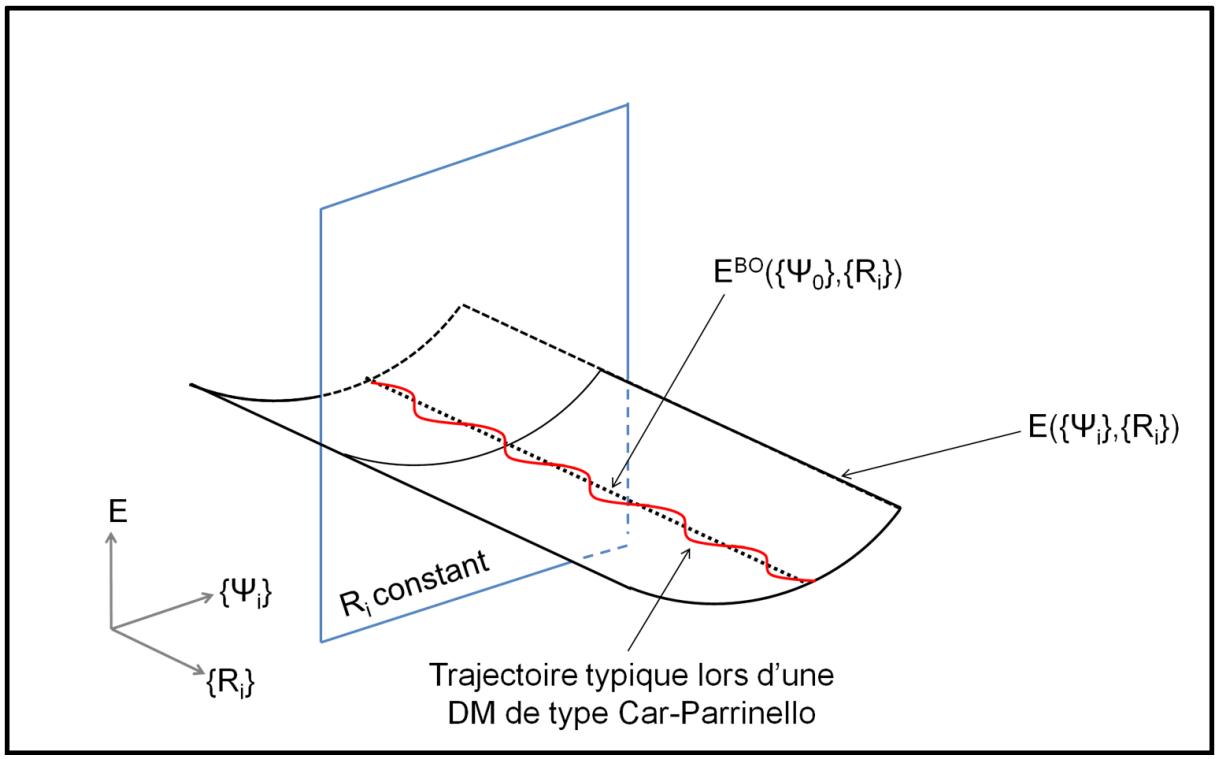


Figure 1.2.2 : Principe de fonctionnement de la dynamique *ab initio* de type Car-Parrinello.

En considérant l'hypothèse adiabatique vérifiée, l'approche Car-Parrinello est donc *a priori* plus efficace que l'approche Born-Oppenheimer car elle nécessite une seule étape électronique. Cependant, en raison des échelles de temps différentes, il est nécessaire d'utiliser des pas de temps plus petits (10^{-16} s contre 10^{-15} s) afin de prendre en compte des mouvements rapides des électrons. Autrement dit, le gain à ne pas relaxer les électrons à chaque étape ionique peut être perdu en raison de pas de temps plus petits.

1.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité

1.3.1. Introduction

Les méthodes de chimie quantique permettent de décrire un système chimique (structures électroniques et géométriques) en déterminant son état fondamental d'énergie E_0 par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps [**Schrödinger, *1926***] (Equation 1.20) :

$$H\psi(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{R}_I) = E_0\psi(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{R}_I),$$

Equation 1.20

où $\psi(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{R}_I)$ représente sa fonction d'onde qui dépend des positions $\boldsymbol{r}_i$ *et* $\boldsymbol{R}_I$ des électrons et des ions, respectivement. Les composantes de spin sont incorporées dans les positions $\boldsymbol{r}_i$. Son hamiltonien H est donné par l'Equation 1.21 :

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla_i^2}_{T_e} + \underbrace{\sum_{i,I}\frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|}}_{V_{Ne}} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|r_i - r_j|}}_{V_{ee}} \underbrace{-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I}\nabla_I^2}_{T_N} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{I\neq J}\frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}}_{V_{NN}},$$

Equation 1.21

où T_e et T_N correspondent aux opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux respectivement, V_{Ne}, V_{ee} et V_{NN} les opérateurs d'énergie potentielle noyau / électron, électron / électron et noyau / noyau respectivement. En principe, la résolution de l'Equation 1.20 permettrait de calculer toutes les propriétés du système (structure cristalline, propriétés optiques, magnétiques, électriques…). Le cas de l'atome d'hydrogène mis à part, cette équation n'admet cependant pas de solution analytique pour un système à N corps. L'introduction d'approximations est donc nécessaire.

La fonction d'onde $\psi(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{R}_I)$ peut s'écrire sous la forme d'un produit de fonction d'onde (Equation 1.22) en appliquant l'approximation Born-Oppenheimer (§ 1.2.1).

$$\psi(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{R}_I) \approx \psi(\boldsymbol{r}_i)\psi(\boldsymbol{R}_I)$$

Equation 1.22

Le problème se réduit donc à résoudre l'équation de Schrödinger pour les électrons en fonction de la position instantanée des noyaux (Equation 1.23) :

$$H_e\psi(\boldsymbol{r}_i) = E_e\psi(\boldsymbol{r}_i).$$

Equation 1.23

L'hamiltonien électronique H_e est défini à l'Equation 1.24 :

$$H_e = T_e + V_{int} + V_{ext},$$

Equation 1.24

où V_{ext} correspond à l'action des noyaux sur les électrons V_{Ne} (Equation 1.21) qui peut être vue comme un potentiel externe fixe, alors que le potentiel interne V_{int} représente l'interaction entre les électrons $\hat{V}_{ee}$ (Equation 1.21).

Malgré cette première approximation, la résolution de l'Equation 1.23 reste néanmoins difficile car pour N électrons, $3N$ coordonnées de position et N coordonnées de spin sont à considérer.

Par la suite, l'approximation d'Hartree-Fock a permis d'exprimer la fonction d'onde électronique $\psi(\boldsymbol{r}_i)$ comme une combinaison linéaire et antisymétrique de fonctions d'onde monoélectronique $\psi_i(\boldsymbol{r}_i)$ avec le formalisme du déterminant de Slater [**Slater, *1930***] (Equation 1.25).

$$\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \dots, \boldsymbol{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\boldsymbol{r}_1) & \dots & \psi_N(\boldsymbol{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\boldsymbol{r}_N) & \cdots & \psi_N(\boldsymbol{r}_N) \end{vmatrix}$$

Equation 1.25

Initialement, Hartree avait exprimé la fonction $\psi(\boldsymbol{r}_i)$ comme le produit des fonctions $\psi_i(\boldsymbol{r}_i)$, sans prise en compte du principe d'exclusion de Pauli [**Hartree, *1928***]. En imposant la condition d'antisymétrie de la fonction d'onde (Equation 1.26), Fock a ainsi permis de rendre compte de ce principe [**Fock, *1930***].

$$\psi(\boldsymbol{r}_1, \dots \boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j, \dots, \boldsymbol{r}_N) = -\psi(\boldsymbol{r}_1, \dots \boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{r}_i, \dots, \boldsymbol{r}_N)$$

Equation 1.26

Cette condition permet d'introduire la notion d'échange qui représente la corrélation des électrons de spins identiques. Celle-ci s'interprète par l'existence d'un déficit en électron de même spin autour d'un électron donné, que l'on appelle trou d'échange.

Le calcul de l'énergie E_{HF} du système (résolution du déterminant de Slater) s'effectue de manière itérative. La fonction d'onde à une itération i est mise à jour à l'aide de la fonction d'onde calculée à l'instant $(i-1)$, ainsi de suite jusqu'à atteinte du critère de convergence défini par l'utilisateur. Cette méthode est connue sous le nom de méthode du champ auto-cohérent (*Self Consistent Field*).

L'approximation de Hartree-Fock conduit à de bons résultats en physique moléculaire. Cependant elle ne permet pas de prendre en compte des effets de corrélation entre électrons de spins opposés. L'énergie de corrélation E_c correspondante est donnée par l'Equation 1.27 :

$$E_c = E_0 - E_{HF}.$$

Equation 1.27

1.3.2. L'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur les théorèmes d'Hohenberg et Kohn [**Hohenberg, *1964***] qui ont montré que l'énergie totale, y compris le terme d'échange et corrélation, d'un gaz d'électrons est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\boldsymbol{r})$. Lorsque la densité du système est égale à celle de son état fondamental $\rho_0(\boldsymbol{r})$, la fonctionnelle est minimale et correspond à l'énergie exacte du système dans son état fondamental. Soit un système soumis à un potentiel externe $V_{ext}(r)$, son énergie s'écrit (Equation 1.28) :

$$E_{HK}[\rho] = \underbrace{T[\rho] + V_{int}[\rho]}_{F_{HK}[\rho]} + \int V_{ext}(\boldsymbol{r})\,\rho(\boldsymbol{r})d^3r.$$

Equation 1.28

Le terme $F_{HK}[\rho]$ est par construction universel i.e. le même pour tous les électrons du système. Il est en effet indépendant du potentiel extérieur $V_{ext}(\boldsymbol{r})$ dès lors que l'énergie cinétique $T[\rho]$ et le potentiel $V_{int}[\rho]$, associé aux interactions électron / électron, ne dépendent que de la densité électronique $\rho(r)$. Le potentiel $V_{int}[\rho]$ peut se décomposer comme une somme d'un terme classique coulombien $V_{ee}[\rho]$ et d'un terme quantique d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho]$ (Equation 1.29) :

$$V_{int}[\rho] = V_{ee}[\rho] + E_{XC}[\rho].$$

Equation 1.29

Ainsi, la DFT donne une description exacte d'un système électronique, mais il reste néanmoins à résoudre une équation à N inconnues.

1.3.2.1. Formalisme de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham ont proposé de simplifier le problème en supposant qu'un système à N électrons en interaction, de densité $\rho(\boldsymbol{r})$ et soumis à un potentiel externe $V_{ext}(\boldsymbol{r})$ peut être représenté par un système fictif de N électrons indépendants soumis à un potentiel effectif $V_{eff}(\boldsymbol{r})$. Chaque électron est soumis à l'effet des $(N-1)$ autres électrons. Par principe de stationnarité, les deux problèmes sont alors identiques à condition que le potentiel $V_{eff}(\boldsymbol{r})$ vérifie l'Equation 1.30 :

$$V_{eff}(\boldsymbol{r}) = V_{ext}(\boldsymbol{r}) + V_{ee}(\boldsymbol{r}) + \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho}.$$

Equation 1.30

Afin de conserver le caractère exact de la méthode, le terme d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho]$ s'écrit comme suit (Equation 1.31) :

$$E_{XC}[\rho] = V_{int}[\rho] - V_{ee}[\rho] + T[\rho] - T_{KS}[\rho],$$

Equation 1.31

où $T_{KS}[\rho]$ représente l'énergie cinétique du système d'électrons indépendants.

Cette analogie permet ainsi de décrire chaque électron, représenté par sa fonction d'onde monoélectronique $\psi_i(\boldsymbol{r}_i)$, indépendamment par l'Equation 1.32 :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \underbrace{V_{ext}(\boldsymbol{r}) + V_{ee}(\boldsymbol{r}) + \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho}}_{V_{eff}(\boldsymbol{r})}\right]\psi_i(\boldsymbol{r}_i) = \varepsilon_i\psi_i(\boldsymbol{r}_i).$$

Equation 1.32

Chaque équation est résolue en respectant l'orthonormalisation des fonctions d'onde (Equation 1.33) :

$$\langle\psi_i|\psi_j\rangle - \delta_{ij} = 0.$$

Equation 1.33

L'hamiltonien de Kohn-Sham H_{KS} qui en découle s'écrit alors (Equation 1.34) :

$$H_{KS} = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) + \sum_{i=1}^{N} V_{eff}(\boldsymbol{r}_i),$$

Equation 1.34

Où la composante de spin est incorporée dans les positions $\boldsymbol{r}_i$.

La densité $\rho(r)$ est donnée par la somme des carrés des orbitales monoélectroniques $\psi_i(\boldsymbol{r}_i)$ (Equation 1.35) :

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{n}|\psi_i(\boldsymbol{r}_i)|^2.$$

Equation 1.35

Le potentiel effectif $V_{eff}(\boldsymbol{r})$ étant fonction de la densité électronique, la résolution de l'Equation 1.32 se réalise de manière itérative et auto-cohérente comme dans l'approche Hartree-Fock. L'énergie de l'état fondamental exacte $E_{KS}[\rho_0]$ s'écrit alors (Equation 1.36) :

$$E_{KS}[\rho_0] = T_{KS}[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] + E_{XC}[\rho_0] + \int d^3r V_{ext}(\boldsymbol{r})\,\rho_0(\boldsymbol{r}).$$

Equation 1.36

Malgré le calcul supposé exact de l'énergie, il n'existe cependant pas de forme connue de la fonctionnelle d'échange et corrélation E_{XC} pour un gaz inhomogène d'électrons. L'introduction d'approximations est encore une fois nécessaire.

1.3.2.2. Approximation LDA et GGA

L'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation ou LSDA, Local Spin-Density Approximation) est la méthode la plus simple pour décrire l'énergie d'échange et corrélation d'un système électronique. Dans cette approximation, l'énergie d'échange et corrélation $\varepsilon_{XC}(\boldsymbol{r})$ par électron à une position $\boldsymbol{r}$ d'un gaz d'électrons est égale à l'énergie d'échange et corrélation par électron dans un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(\boldsymbol{r})$ à la position $\boldsymbol{r}$ [**Payne, *1992***]. Ainsi, l'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}^{LDA}[\rho]$ s'écrit (Equation 1.37) :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d^3r.$$

Equation 1.37

D'un point de vue pratique, cette approximation s'applique pour des systèmes dont la densité est homogène tels que les systèmes métalliques. Cependant, dès lors qu'elle favorise les fortes densités électroniques, elle a tendance à surestimer les énergies de cohésion et à sous-estimer les longueurs de liaison chimique par rapport aux données expérimentales. Traitant la densité de manière purement locale, elle n'est donc pas appropriée aux systèmes dont la densité varie brusquement comme dans le cas des structures ioniques, par exemple.

L'approximation des gradients généralisés (GGA, Generalized Gradient Approximation) consiste à introduire un gradient de la densité $\nabla\rho(r)$ afin de matérialiser la non homogénéité de la densité électronique (Equation 1.38) :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}(\boldsymbol{r})[(\rho(\boldsymbol{r}) + \nabla\rho(\boldsymbol{r})]d^3r.$$

Equation 1.38

Cette approximation permet de générer une variété de fonctionnelles plus large qu'avec l'approximation LDA. On peut citer par exemple la fonctionnelle d'échange et corrélation de Perdew et Wang GGA-PW91 qui est utilisée dans ce travail [**Perdew, *1992***], mais aussi la fonctionnelle GGA-PBE [**Perdew, *1996***] ou la fonctionnelle hybride B3LYP [**Lee, *1988***] [**Becke, *1993***]

En pratique, l'approximation GGA donne de meilleurs résultats que l'approximation LDA. De manière générale, elle réduit les erreurs commises sur le calcul des énergies de cohésion. En outre, elle permet une meilleure représentation des systèmes et des phénomènes étudiés dans ce travail comme pour le traitement des liaisons hydrogène [**Lindan, *1996***] [**Lindan, *1998***] et du phénomène d'adsorption [**Selloni, *1998***], en particulier.

1.3.2.3. Notion d'onde plane

1.3.2.3.1. Systèmes périodiques, conditions aux limites périodiques

En pratique, un cristal réel est représenté par une cellule unitaire répétée à l'identique dans les trois directions de l'espace (Figure 1.3.1). Cette méthode est connue sous le nom de conditions aux limites périodiques.

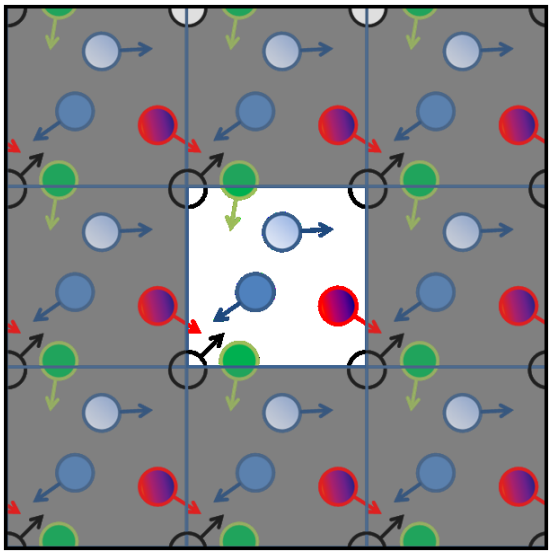


Figure 1.3.1 : Illustration des conditions aux limites périodiques.

Elle permet de simplifier la représentation d'un cristal infini par un nombre limité de cellules de taille finie. Le choix de la cellule unitaire est une étape importante dans les simulations.

1.3.2.3.2. Théorème de Bloch et développement en onde plane

Le théorème de Bloch [**Bloch,** ***1928***] stipule que la fonction d'onde d'un électron dans un système périodique peut s'écrire sous la forme d'un produit d'une onde plane et d'une fonction périodique $f_i(\boldsymbol{r_i})$ de même période que le cristal (Equation 1.39) :

$$\psi_i(\boldsymbol{r_i}) = f_i(\boldsymbol{r_i}) \exp(i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{r}),$$

Equation 1.39

où $\boldsymbol{k}$ est le vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (ZB). Les fonctions $f_i(\boldsymbol{r_i})$ peuvent être ensuite exprimées sur une base d'ondes planes définie sur le réseau réciproque du cristal (Equation 1.40) :

$$f_i(\boldsymbol{r_i}) = \sum_{\mathrm{G}} \mathrm{c}_{\mathrm{i},\mathbf{G}} \exp(i\boldsymbol{G}.\boldsymbol{r}),$$

Equation 1.40

où $\boldsymbol{G}$ représente le vecteur du réseau réciproque.

La ZB est de première importance pour la description des systèmes car elle contient l'ensemble de ses propriétés (densité électronique $\rho(\boldsymbol{r})$, énergie totale $E[\rho]$). Par définition, elle correspond à la plus petite maille de Wigner-Seitz du réseau réciproque de la supercellule étudiée. Dans la pratique, la qualité de prédiction des propriétés est contrôlée par l'échantillonnage de cette zone en points k. Cette discrétisation est le plus souvent réalisée avec la méthode de Monkhorst-Pack [**Monkhorst,** ***1976***] qui permet d'obtenir une grille uniforme de point k de taille finie.

Les fonctions d'onde monoélectronique $\psi_i(\boldsymbol{r_i})$ s'écrivent finalement comme une somme infinie d'ondes planes (Equation 1.41).

$$\psi_i(\boldsymbol{r_i}) = \sum_{\boldsymbol{G}} c_{\mathbf{i,k+G}} \exp[i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}).\boldsymbol{r}]$$

Equation 1.41

Dans la pratique, il est difficile voire impossible de traiter ce genre de somme. Néanmoins, dès lors que les termes de haut rang ont une influence moins importante, il est possible de tronquer le développement en ondes planes à l'aide d'une énergie de coupure E_{cut} (Equation 1.42).

$$\frac{\hbar^2}{2m_i}|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}|^{\mathbf{2}} \leq E_{cut}$$

Equation 1.42

L'énergie de coupure E_{cut} constitue un paramètre clé pour les calculs DFT car elle influe directement sur leur précision. En effet, plus la valeur de E_{cut} sera élevée, plus la base d'ondes planes sera complète et par conséquent plus le calcul des fonctions d'onde ψ_i sera précis. Cependant, il peut dans le même temps impacter le coût d'un calcul de manière significative. Autrement dit, le choix de l'énergie E_{cut} se réalisera par la recherche d'un compromis entre la précision et le coût d'un calcul. Dans ce travail, une valeur de 450 eV a été employée pour l'ensemble des calculs en statique, alors que les simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées avec des valeurs plus faibles qui seront précisées dans la suite.

1.3.2.3.3. Description des interactions électrons-ions : les pseudopotentiels

En considérant l'approximation de Kohn-Sham, l'application du théorème de Bloch permet de représenter la fonction d'onde des électrons d'un système par un développement en ondes planes. Les électrons de cœur étant cependant fortement liés au noyau, la plupart des propriétés d'un solide sont principalement dues aux électrons de valence. Il ne semble donc pas nécessaire d'appliquer le même traitement à tous les électrons.

L'approximation des pseudopotentiels exploite cette différence de traitement en remplaçant le potentiel « tout » électron Z/r par un pseudopotentiel V_{pseudo} qui agit sur une pseudo-fonction d'onde Ψ_{pseudo} plutôt que sur la vraie fonction d'onde Ψ_v (Figure 1.3.2). Par

définition, un pseudopotentiel V_{pseudo} doit représenter l'interaction entre les électrons de valence et le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur, défini par un rayon de coupure r_c. Ainsi, le pseudopotentiel V_{pseudo} est construit de sorte à être identique au potentiel Z/r pour $r \geq r_c$ afin de garantir l'égalité des fonctions d'ondes Ψ_{pseudo} et Ψ_v dans cette région.

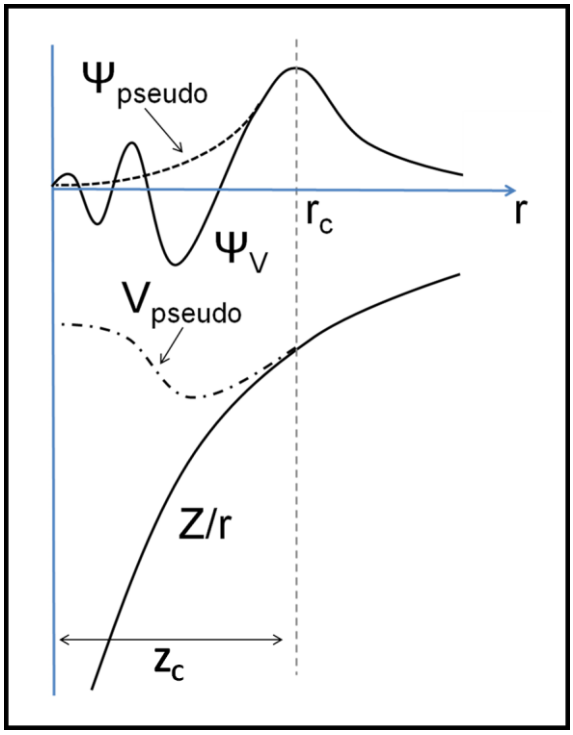


Figure 1.3.2 : Représentation des potentiel « tous électrons » et pseudopotentiel, et des fonctions d'onde associées [Meyer, *2006*].

Il existe différents formalismes de pseudopotentiel qui se distinguent entre autres par la conservation ou non de la norme dans la région du cœur Z_c.

Dans le cas où la norme est conservée, les pseudopotentiels sont ajustés de sorte que les charges associées aux fonctions et pseudo-fonctions d'onde soient égales dans la zone Z_c. On peut citer les pseudopotentiels de Troullier-Martins [**Troullier,** ***1991***]. Afin d'assurer la précision et la transférabilité des pseudopotentiels, i.e. la capacité à décrire les propriétés de valence dans des environnements différents autres que l'atome isolé, les pseudopotentiels à conservation de la norme nécessitent un rayon de coupure r_c petit. Autrement dit, le développement de la pseudo-fonction d'onde va se réaliser sur une base d'ondes planes plus importante, qui va par conséquent impacter le coût des calculs.

La seconde classe de pseudopotentiels, dits ultra-doux, a été développée afin d'assurer une convergence plus rapide avec une énergie de coupure E_{cut} plus faible. Ce type de pseudopotentiels est issu des travaux de Vanderbilt [**Vanderbilt,** ***1990***]. Par la suite, Blöchl a amélioré la génération des pseudopotentiels ultra-doux avec la méthode PAW (Projector Augmented Wave) qui évalue la densité de charge par intégration radiale autour des atomes [**Blöchl,** ***1994***]. En règle générale, l'utilisation des pseudopotentiels PAW est privilégiée [**Kresse,** ***1999***]. Tout d'abord, ils nécessitent moins de paramètres que les pseudopotentiels ultra-doux. Ensuite, ils offrent une meilleure efficacité dès lors que la reconstruction de la fonction d'onde de valence s'effectue de manière exacte avec tous les nœuds dans la région du cœur. Ainsi la description de nombreux systèmes magnétiques, alcalins et alcalino-terreux, des lanthanides et actinides est améliorée.

1.3.2.4. Méthode DFT + *U*

1.3.2.4.1. Limite de la méthode DFT standard

L'ensemble des approximations, depuis les travaux de Born et Oppenheimer jusqu'à ceux de Blöchl, a permis à la DFT de décrire en grand nombre de systèmes électroniques et par conséquent a contribué au succès qu'on lui connaît. Cependant, dans le cas des systèmes à électrons fortement corrélés tels que l'oxyde de nickel NiO, il est nécessaire d'apporter des corrections à la méthode DFT standard pour obtenir des résultats en accord avec les données expérimentales (propriétés structurales, électroniques et magnétiques).

1.3.2.4.2. Fondements de la méthode DFT + U

La méthode DFT $+U$ correspond à une méthode particulière pour le traitement des systèmes à électrons fortement corrélés, essentiellement des couches *d* et *f* des oxydes des métaux de transition et des terre-rares [**Anisimov,** ***1991***]. Issue des travaux d'Anisimov *et al.* [**Anisimov,** ***1991***] [**Anisimov,** ***1993***] [**Solovyev,** ***1994***], elle consiste à modifier l'hamiltonien du système par l'ajout d'un terme de type Hubbard [**Hubbard,** ***1964***] pour un meilleur traitement de l'échange et corrélation. L'énergie du système, exprimée dans une notation simple [**Dudarev,** ***1998***], s'écrit alors (Equation 1.43),

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{U-J}{2}\sum_{m,\sigma}(n_{m,\sigma} - n_{m,\sigma}^2).$$

Equation 1.43

Le terme d'Hubbard est constitué de deux paramètres U et J. Le paramètre U, appelé paramètre d'Hubbard, caractérise l'intensité de l'interaction coulombienne, alors que le paramètre J reflète l'intensité de l'interaction d'échange. Le terme $n_{m,\sigma}$ correspond à un opérateur représentant le nombre d'électrons occupant une orbitale de moment quantique m et de spin σ. D'un point de vue pratique, cette méthode corrige la forte corrélation des électrons en séparant les bandes d'énergies occupées et inoccupées.

1.4. Le code VASP

Le code Vienna *Ab Initio* Simulation Package (VASP) [**Kresse, *1993***] [**Kresse, *1994***] [**Kresse, *1996***] est un code de calcul basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité pour l'étude des structures électroniques de systèmes périodiques, ainsi que la dynamique moléculaire de type Born-Oppenheimer à température finie. Il décrit l'interaction électrons-ions par les pseudopotentiels de type ultra-doux de Vanderbilt ou de type PAW.

1.4.1. Modélisation des surfaces

Le code VASP permet de modéliser des systèmes périodiques en répétant une cellule unitaire dans les trois directions de l'espace. Il est possible d'étudier des systèmes périodiques à 1, 2 et 3 dimensions connaissant la disposition des atomes et les paramètres de la cellule. En particulier, une surface est obtenue en appliquant un vecteur de répétition relativement grand dans la direction perpendiculaire à la face étudiée. Ainsi, une surface est représentée alternativement par une série d'épaisseurs de matière séparées par un vide choisi pour ne pas avoir d'interactions (Figure 1.4.1).

Compte tenu de la taille de la supercellule dans la direction perpendiculaire à la surface, la zone de Brillouin est réduite à un point k dans cette direction. Dans ce travail, les calculs statiques ont été effectués avec un maillage en points k 2×2×1 pour les surfaces dont la dimension est inférieure à 10 Å. Cependant, dès qu'elle dépasse 10 Å et en règle générale

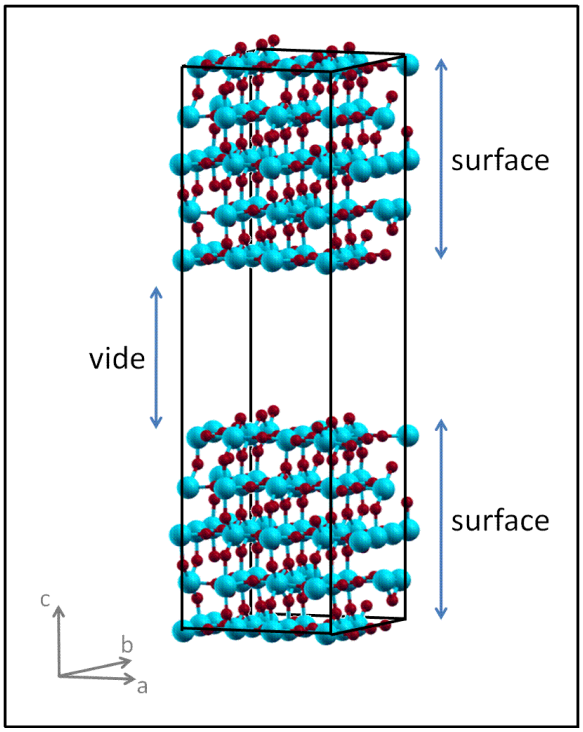


Figure 1.4.1 : Exemple de la modélisation d'une surface avec le code VASP.

pour l'ensemble des simulations par dynamique moléculaire, la zone de Brillouin a été discrétisée selon un maillage 1×1×1 qui correspond au point Γ. Le même maillage a été employé pour les simulations de l'ion uranyle en solution et aux interfaces eau / solide.

1.4.2. Détermination de la structure électronique

Le code VASP détermine la structure électronique d'un système en déterminant son état fondamental de manière itérative et auto-cohérente (Figure 1.4.2).

La boucle itérative est amorcée par la densité électronique ρ_{in} et les fonctions d'ondes Ψ_{in} générées à partir des paramètres d'entrée du calcul. Au cours de chaque cycle auto-cohérent, une nouvelle densité ρ_{out} est établie puis mélangée à la densité ρ_{in} pour donner la densité ρ_{mix}. Cette densité permet d'obtenir une énergie qui subit un test de convergence. Si ce dernier vérifie le critère de convergence choisi par l'utilisateur, l'énergie déterminée correspond à l'état fondamental, sinon la densité ρ_{mix} est de nouveau injectée dans la boucle itérative jusqu'à atteinte du critère de convergence. L'intérêt de mélanger les densités est d'accélérer la convergence.

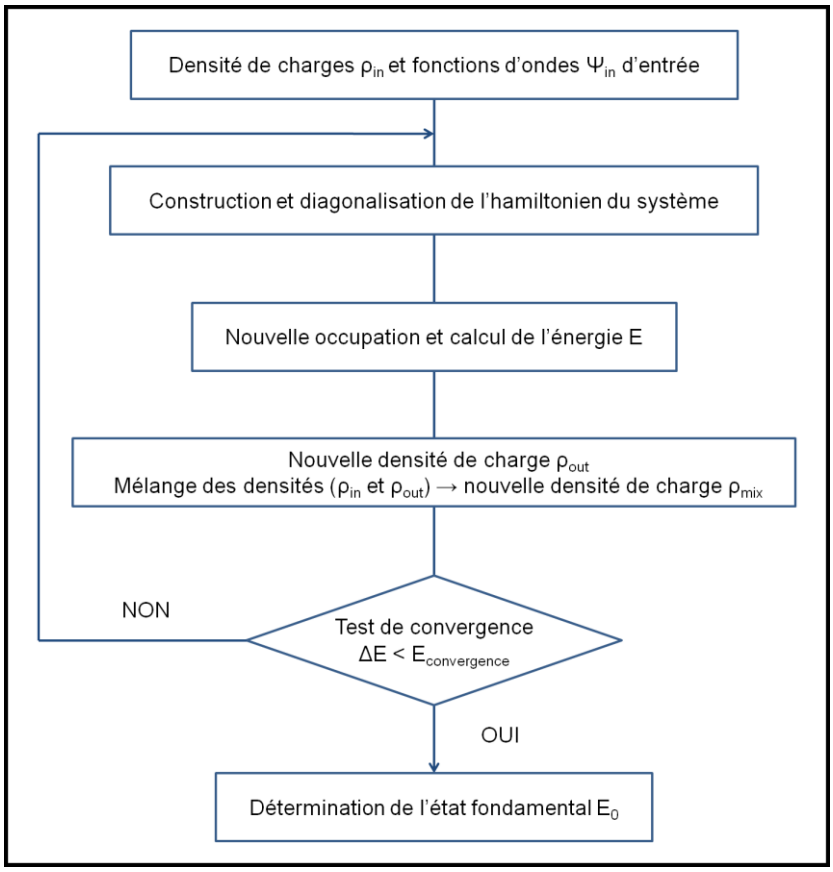


Figure 1.4.2 : Cycle auto-cohérent.

Le Tableau 1.4.1 regroupe l'ensemble des pseudopotentiels utilisés dans ce travail, avec le nombre d'électrons de valence et l'énergie de coupure E_{cut} associés à chaque espèce. Les pseudopotentiels sont paramétrés selon la fonctionnelle GGA-PW91.

Espèce atomique	Valence	E_{cut} (eV)
U	14	253
Ti	4	178
Ni	16	368
O	6	400
	6	250
H	1	250

Tableau 1.4.1 : Pseudopotentiels utilisés dans ce travail.

Le choix de la plupart des pseudopotentiels est issu des travaux de thèse de H. Perron [**Perron, *2007***] qui a comparé l'influence de différents pseudopotentiels, de la valence et de l'énergie de coupure E_{cut} sur les paramètres géométriques et énergétiques des structures étudiées. Dans ce travail, certains tests ont été réalisés avec la fonctionnelle GGA-PBE. Dans le cas du NiO (Chapitre 4), le pseudopotentiel du nickel est utilisé dans sa version semi-cœur.

1.5. Les moyens de calcul

En raison du coût des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* et de la taille des systèmes étudiés (traitement explicite du solvant), ce travail a été possible par l'utilisation massive du calcul parallèle. Ainsi les calculs en début de thèse mais de manière générale la plupart des calculs de relaxation ont été effectués sur la machine *Platine* du centre de calcul CCRT du CEA sur 64 processeurs cadencés à 1,6 GHz. Les calculs par dynamique moléculaire ont été réalisés sur les supercalculateurs *BlueGene* IBM BG/L et BG/P de EDF R&D sur 128 et 512 processeurs cadencés à 1,25 GHz, en fonction de la taille des systèmes. En fin de thèse, l'utilisation de la machine *Ivanhoe* de EDF R&D a permis de compléter les simulations sur les structures magnétiques sur 256 processeurs cadencés à 2,93 GHz.

1.6. Les outils d'analyse

1.6.1. La fonction d'autocorrélation des vitesses et l'analyse vibrationnelle

La dynamique moléculaire permet d'accéder aux propriétés d'un système et leur corrélation dans le temps. La corrélation entre deux variables $x(t)$ et $y(t)$ est définie par les coefficients de corrélation temporelle $C_{xy}(t)$ à l'Equation 1.44 [**Leach, *2001***] :

$$C_{xy}(t) = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} x_i(t)y_i\,(t) \equiv < x(t)y(t) >,$$

Equation 1.44

où N représente toujours le nombre de particules dans le système.

Après normalisation, une valeur de 0 met ainsi en évidence l'absence de corrélation entre les deux variables d'espace ; tandis qu'une valeur absolue de 1 indique une forte corrélation.

1.6.1.1. Fonction d'autocorrélation des vitesses

Quand les variables $x(t)$ et $y(t)$ sont identiques, on parle de fonction d'autocorrélation. Le cas particulier des vitesses est discuté ici afin d'illustrer cette notion. La fonction d'autocorrélation des vitesses $C_{vv}(t)$ correspond à la moyenne des produits scalaires des vitesses v_i des particules à deux instants t' et t'' (Equation 1.45) :

$$C_{vv}(t' - t'') = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} v_i(t')v_i(t'').$$

Equation 1.45

Dès lors que les trajectoires atomiques sont à l'équilibre, la fonction d'autocorrélation des vitesses est invariante par changement d'origine. Ainsi par un changement de variable, on obtient l'expression suivante (Equation 1.46) :

$$C_{vv}(t) = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} v_i(t)v_i(0).$$

Equation 1.46

Afin de réduire l'incertitude sur les quantités calculées, ces dernières sont déterminées en subdivisant une simulation de dynamique moléculaire en plusieurs sous-simulations courtes à l'aide d'un jeu de M temps initiaux t_j comme l'illustre la Figure 1.6.1.

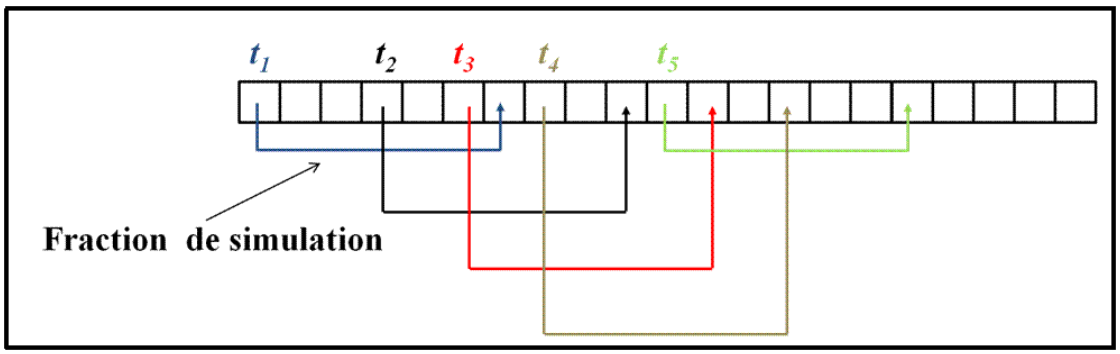


Figure 1.6.1 : Schéma de subdivision d'une simulation de dynamique moléculaire par l'utilisation de différentes origines des temps. Chaque case représente un pas de simulation.

Dans ces conditions, la fonction d'autocorrélation des vitesses correspond à une double somme sur N particules et M temps initiaux t_j (Equation 1.47) :

$$C_{vv}(t) = \frac{1}{MN}\sum_{j=1}^{M}\sum_{i=1}^{N} v_i(t_j)v_i(t_j + t)$$

Equation 1.47

Dans ce travail, les spectres de vibrations ont été calculés sur 20 ps au cours des simulations de dynamique moléculaire avec 2000 temps initiaux t_j.

1.6.1.2. Analyse vibrationnelle

La fonction d'autocorrélation des vitesses $C_{vv}(t)$ a été utilisée dans ce travail afin de déterminer les fréquences de vibrations caractéristiques des systèmes étudiés (influence des liaisons hydrogène sur l'adsorption de molécule d'eau sur le dioxyde de titane TiO_2 (§ 2.2.2.1), vibration d'élongation de la liaison U-O_{yle} de l'ion uranyle en fonction de l'environnement (§ 3.3.2.2 et § 3.3.3.1). Les spectres de vibration sont obtenus par la transformée de Fourier $C_{vv}(\nu)$ des fonctions d'autocorrélation des vitesses $C_{vv}(t)$ (Equation 1.48) :

$$C_{vv}(\nu) = \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} C_{vv}(t)W(t)\cos(2\pi\nu t)\,dt$$

Equation 1.48

La fonction $W(t)$ correspond à une fonction filtre qui permet de lisser les spectres obtenus [**Press,** ***1992***] [**Jug,** ***2005***].

1.6.2. Détermination des barrières d'énergie par la méthode de la bande élastique

La méthode de la bande élastique, nommée *Nudged Elastic Band*, correspond à la méthode de choix pour la détermination du chemin réactionnel d'énergie minimale d'une transition quand les états initial $E_{initial}$ et final E_{final} sont connus [**Mills,** ***1994***] [**Mills,** ***1995***].

Cette transition est représentée par une chaîne (ou bande) de configurations images R_i, équidistantes et reliées une à une par une raideur k constante, entre les états $E_{initial}$ et E_{final} pris dans leur état fondamental. Le chemin d'énergie minimale est alors obtenu en relaxant ces configurations simultanément dans l'hyperplan perpendiculaire à la bande élastique comme l'illustre la Figure 1.6.2.

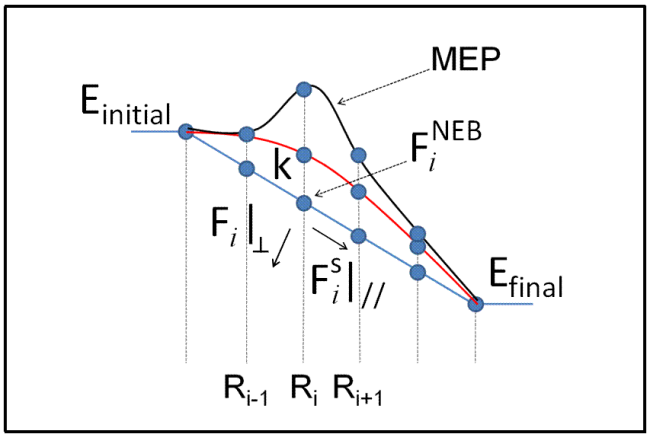


Figure 1.6.2 : Schéma de la méthode de la bande élastique pour la détermination des barrières d'énergie.

La force F_i^{NEB} agissant sur chaque image R_i est la somme de deux termes (Equation 1.49).

$$F_i^{NEB} = F_i|_{\perp} + F_i^{S}|_{//}$$

Equation 1.49

La force $F_i|_{\perp}$ correspond à la composante perpendiculaire à la bande de la force agissant sur la configuration R_i, alors que la force $F_i|_{//}$ est la composante parallèle à la bande de la force de rappel. Dans cette étude, la bande élastique a été construite avec 16 configurations reliées par une raideur de – 5 eV/Å^2.

Cette méthode a été employée dans ce travail pour la détermination des barrières d'énergie des mécanismes de dissociation des molécules d'eau à l'interface eau / TiO_2 (§ 2.2.2.2). Pour des mécanismes plus complexes tels que l'étude de la solvatation d'ions en solution [**Doltsinis, *2003***] [**Bühl, *2006***], il est cependant nécessaire d'employer des méthodes plus performantes comme celle de l'*Umbrella sampling* [**Torrie, *1977***] ou l'intégration thermodynamique [**Bucko, *2007***].

Références

[**Anisimov, *1991***] : V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* ***44*** *(1991) 943*

[**Anisimov, *1993***] : V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* ***48*** *(1993) 16929*

[**Becke, *1993***] : A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* ***98*** *(1993) 5648*

[**Bloch, *1928***] : F. Bloch, *Z. Phys.* ***52*** *(1928) 555*

[**Blöchl, *1994***] : P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* ***50*** *(1994) 17953*

[**Born, *1927***] : M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* ***84*** *(1927) 457*

[**Brooks, *1983***] : B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, M. Karplus, *J. Comp. Chem.* ***4*** *(1983) 187*

[**Bucko, *2007***] : T. Bucko, *J. Phys. Condens. Matter* ***20*** *(2008) 064211*

[**Bühl, *2006***] : M. Bühl, H. Kabrede, R. Diss, G. Wipff, *J. Am. Chem. Soc.* ***128*** *(2006) 6357*

[**Car, *1985***] : R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* ***55*** *(1985) 24714*

[**Doltsinis, *2003***] : N. L. Doltsinis, M. Sprik, *Phys. Chem. Chem. Phys.* ***5*** *(2003) 2612*

[**Dudarev, *1998***] : S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* ***57*** *(1998) 1505*

[**Driouech, *2009***] : F. Driouech, M. Déqué, A. Mokssit, *Clim. Dyn.* ***32*** *(2009) 1055*

[**Entel, *2004***] : P. Entel, W. A. Adeagbo, M. Sugihara, G. Rollmann, A. T. Zayak, M. Kreth, K. Kadau, *Lect. Notes Phys.* ***642*** *(2004) 177*

[**Feynman, *1939***] : R. P. Feynman, *Phys. Rev.* ***56*** *(1939) 340*

[**Fock, *1930***] : V. Fock, *Z. Phys.* ***61*** *(1930) 126*

[**Hartree, *1928***] : D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* ***24*** *(1928) 89*

[**Henderson, *2002***] : M. A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* ***46*** *(2002) 1*

[**Hoover, *1985***] : W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* ***31*** *(1985) 1695*

[**Hohenberg, *1964***] : P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* ***136*** *(1964) 864*

[**Hubbard, *1964***] : J. Hubbard, *Proc. R. Soc. Lond. A* ***277*** *(1964) 237*

[**Hutter, *2005***] : J. Hutter, A. Curioni, *ChemPhysChem* ***6*** *(2005) 1788*

[**Jug, *2005***] : K. Jug, N. N. Nair, T. Bredow, *Surf. Sci.* ***590*** *(2005) 9*

[**Kohn, *1965***] : W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev. B* ***140*** *(1965) 1133*

[**Kresse, *1993***] : G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* ***47*** *(1993) 558*

[**Kresse, *1994***] : G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* ***49*** *(1994) 14251*

[**Kresse, *1996***] : G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* ***6*** *(1996) 15*; G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* ***54*** *(1996) 11169*

[**Kresse, *1999***] : G. Kresse, J. Joubert, *Phys. Rev. B **59** (1999) 1758*

[**Leach, *2001***] : A. R. Leach, *Molecular Modelling, Principles and Applications, Second Edition, Prentice Hall (2001)*

[**Lee, *1988***] : C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B **37** (1988) 785*

[**Lindan, 1996**] : P. J. D. Lindan, N. M. Harrison, J. M. Holender, M. J. Gillan, *Chem. Phys. Lett. **261** (1996) 246*

[**Lindan, *1998***] : P. J. D. Lindan, N. M. Harrison, M. J. Gillan, *Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 762*

[**Marx, *2006***] : D. Marx, *Computational Nanoscience : Do It Yourself !, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series **31** (2006) 195*

[**Meyer, *2006***] : B. Meyer, *The Pseudopotential Plane Wave Approach, Computational Nanoscience: Do It Yourself!, J. Grotendorst, S. Blügel, D. Marx (Eds.), John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, **31** (2006) 71*

[**Mills, *1994***] : G. Mills, H. Jónsson, *Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 1124*

[**Mills, *1995***] : G. Mills, H. Jónsson, G. K. Schenter, *Surf. Sci. **324** (1995) 305*

[**Monkhorst, *1976***] : H. J. Monkhorst, D. J. Pack, *Phys. Rev. B **13** (1976) 5188*

[**Nosé, *1984***] : S. Nosé, *J. Chem. Phys. **81** (1984) 511* ; S. Nosé, *Mol. Phys. **52** (1984) 255*

[**Nosé, *1986***] : S. Nosé, *Mol. Phys. **57** (1986) 187*

[**Nosé, *1991***] : S. Nosé, *Prog. Theor. Phys. Suppl. **103** (1991) 1*

[**Payne, *1992***] : M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys. **64** (1992) 1045*

[**Perdew, *1992***] : J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B **45** (1992) 13244*; J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B **46** (1992) 6671*

[**Perdew, *1996***] : J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865*

[**Perron, *2007***] : H. Perron, *Thèse de l'Université Paris Sud (2007)* ; H. Perron, T. Mellier, C. Domain, J. Roques, E. Simoni, R. Drot, H. Catalette*, J. Phys. : Condens. Matter **19** (2007) 346219*

[**Press, *1992***] : W. H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran 77, second edition. Art of Scientific computing, vol **1**, Cambridge University Press (1992) 542*

[**Rappe, *1992***] : A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc. **114** (1992) 10024*

[**Schrödinger, *1926***] : E. Schrödinger, *Ann. Phys. **79** (1926) 361*

[**Selloni, *1998***] : A. Selloni, A. Vittadini, M. Grätzel, *Surf. Sci. **402-404** (1998) 219*

[**Slater, *1930***] : J. C. Slater, *Phys. Rev.* ***35*** *(1930) 210*

[**Solovyev, *1994***] : I. V. Solovyev, P. H. Dederichs, V. I. Anisimov, *Phys. Rev. B* ***50*** *(1994) 16861*

[**Swope, *1982***] : W. C. Swope, H. C. Anderson, P. H. Berens, K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* ***76*** *(1982) 637*

[**Tersoff, *1988***] : J. Tersoff, *Phys. Rev. B* ***38*** *(1988) 9902*

[**Torrie, *1977***] : G. M. Torrie, J. P. Valleau, *J. Comput. Phys.* ***23*** *(1977) 187*

[**Troullier, *1991***] : N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* ***43*** *(1991) 1993*

[**Vanderbilt, *1990***] : D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* ***41*** *(1990) 7892*

[**van Duin, *2001***] : A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem A* ***105*** *(2001) 9396*

[**Verlet, *1967***] : L. Verlet, *Phys. Rev.* ***159*** *(1967) 98*

Chapitre 2 : *Adsorption monocouche et multicouche de l'eau sur la face (110) du TiO_2 rutile*

INTRODUCTION **56**

2.1. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE **57**

2.1.1. LE CRISTAL DE TiO_2 RUTILE ET LA FACE (110) 57
2.1.2. ADSORPTION MONOCOUCHE ET MULTICOUCHE DE L'EAU SUR LA FACE (110) DU TiO_2 58
2.1.2.1. Adsorption d'une monocouche d'eau *58*
2.1.2.2. Adsorption multicouche d'eau *61*

2.2. SIMULATION DE L'ADSORPTION D'UNE MONOCOUCHE D'EAU SUR LA FACE (110) DU TIO_2 RUTILE PAR DYNAMIQUE MOLECULAIRE **62**

2.2.1. CHOIX DE L'EPAISSEUR DE LA SURFACE 62
2.2.1.1. Comparaison des modèles de surface à 0 K *64*
2.2.1.2. Comparaison des modèles de surface en fonction de la température *66*
2.2.2. COMPORTEMENT DES MOLECULES D'EAU EN FONCTION DE LA TEMPERATURE JUSQU'AU RECOUVREMENT Θ = 1 ML 68
2.2.2.1. Effet des liaisons hydrogène *68*
2.2.2.2. Les mécanismes de dissociation *73*
2.2.2.3. Effet de la taille de la surface *78*
2.2.3. BILAN-SYNTHESE 81

2.3. SIMULATION DE L'ADSORPTION MULTICOUCHE DE L'EAU SUR LA FACE (110) DU TIO_2 RUTILE PAR DYNAMIQUE MOLECULAIRE **82**

2.3.1. CONSTRUCTION DE L'INTERFACE EAU / TiO_2 82
2.3.2. STRUCTURATION DE L'EAU 83
2.3.2.1. Analyse géométrique *83*
2.3.2.2. Dynamique à l'interface eau / TiO_2 ..... *86*
2.3.3. ESTIMATION DES POINTS DE CHARGE NULLE DES SURFACES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE A PARTIR DES SIMULATIONS DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE 89
2.3.3.1. Base de la méthode *89*
2.3.3.2. Application numérique *94*
2.3.4. BILAN-SYNTHESE 96

CONCLUSION **97**

REFERENCES **98**

Introduction

Par définition, l'interface liquide / solide correspond à la zone de contact entre une solution aqueuse et un solide. Du fait de sa structure cristalline, le solide impose à l'eau une structure ordonnée sur une certaine épaisseur qui a pour conséquence de modifier fortement le comportement des particules dissoutes [**Předota, *2004***] [**Taylor, *2005***]. La connaissance fine de la structure des molécules d'eau à l'interface constitue donc un point majeur pour la compréhension des processus élémentaires comme l'adsorption [**Zhang, *2003***] [**Taylor, *2005***]. Néanmoins compte tenu de la complexité des interactions aux interfaces, l'emploi de modèles représentatifs simples de même que l'application de techniques telles que les calculs *ab initio* permettent de fournir des résultats utiles à l'interprétation des données expérimentales.

L'interface eau / TiO_2 correspond à un des systèmes modèles de référence en science des interfaces liquide / solide [**Beck, *2005***] [**Harris, *2004***] [**Jug, *2005***]. Abondant dans la croûte terrestre, le dioxyde de titane TiO_2 présente des caractéristiques intéressantes telles qu'une structure cristalline simple, une stabilité chimique sur une large gamme de pH ; expliquant ainsi le grand nombre d'études aussi bien expérimentales que théoriques. Néanmoins, ce système demeure également un sujet controversé notamment sur le mode d'adsorption des molécules d'eau avec des résultats théoriques et expérimentaux parfois contradictoires. En considérant l'adsorption d'une monocouche d'eau, les études expérimentales montrent qu'elle se réalise majoritairement sous forme moléculaire à haut recouvrement, alors que la voie dissociative est privilégiée à bas recouvrement et / ou en présence de lacunes (favorisée par la température). A l'inverse, les travaux théoriques basés sur des calculs de chimie quantique, notamment par la théorie de la fonctionnelle de la densité, montrent que la forme dissociée est présente à tous les recouvrements. En considérant l'adsorption multicouche, il existe peu de données expérimentales caractérisant la structure des molécules d'eau, alors que les études théoriques traitant le solvant de manière explicite sont relativement rares.

Ce chapitre se focalise sur l'adsorption de l'eau sur la face (110) du TiO_2 rutile. Après avoir discuté des principales données expérimentales et théoriques sur le système eau / TiO_2 rutile, le comportement de la monocouche d'eau va être étudié par le calcul DFT dans ses approches statique et dynamique. Ainsi, en étudiant les effets des modèles de surface, des

liaisons hydrogène et de la température sur l'adsorption des molécules d'eau, cette partie va permettre de montrer l'importance du modèle de surface sur le comportement dynamique des molécules d'eau. Par la suite, l'étude de l'adsorption multicouche de l'eau va pouvoir être envisagée par dynamique moléculaire afin de caractériser la structure des molécules d'eau à l'interface et ceci en traitant le solvant de manière explicite. Cette dernière partie correspond à une étape importante pour la problématique générale de ce travail, car elle va permettre de construire un modèle d'interface pour l'étude de la rétention de l'ion uranyle.

2.1. Synthèse bibliographique

2.1.1. Le cristal de TiO_2 rutile et la face (110)

Le rutile correspond à une des trois formes allotropiques principales du TiO_2. Avec l'anatase, il constitue la phase majoritaire devant la brookite [**Muscat, *2002***]. Il cristallise dans une maille de symétrie tétragonale $P4_2/mnm$ dont une représentation de la maille élémentaire (2 motifs / maille) est donnée à la Figure 2.1.1-a.

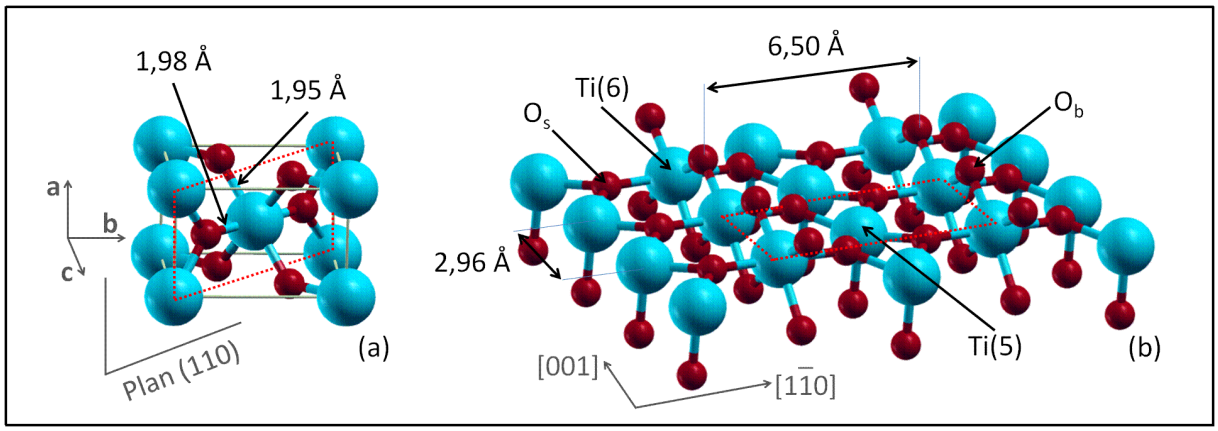


Figure 2.1.1 : Représentation de la structure cristallographique (a) et de la face (110) du TiO_2 rutile (b). Seul le feuillet supérieur est représenté.

La détermination des paramètres de maille par diffraction de neutrons [**Muscat, *2002***] donne $a = b = 4{,}59$ Å, $c = 2{,}95$ Å et $c / a = 0{,}64$. Chaque atome de titane forme 6 liaisons avec les atomes d'oxygène, dont quatre d'une longueur de 1,95 Å et deux de 1,98 Å. Par comparaison à l'anatase, la phase rutile est stable à haute température (entre 873 et 1123 K [**Ye, *1997***] [**Yoganarasimhan, *1962***]) et présente une bande interdite de 3,0 eV (3,2 eV pour la phase anatase) [**Kavan, *1996***]. En utilisant le calcul DFT à 0 K, Perron *et al.* [**Perron,**

2007] ont déterminé des valeurs en bon accord avec les données expérimentales avec $a = b =$ 4,65 Å, c = 2,97 Å et c / a = 0,64. Ces simulations ont été effectuées avec la fonctionnelle GGA-PW91 et des pseudopotentiels PAW qui décrivent les atomes de titane par quatre électrons ($4s^2\ 3d^2$) et six ($2s^2\ 2p^4$) pour les atomes d'oxygène. La zone de Brillouin a été discrétisée par un maillage en points k 5×5×5, avec une énergie de coupure E_{cut} de 350 eV.

L'analyse de poudre de rutile par mesure de diffraction de rayons X a permis de mettre en évidence l'existence de différentes orientations cristallographiques [**Charlton, *1997***] [**Thamaphat, *2008***]. D'après Jones *et al.* [**Jones, *1971***], la face (110) représente l'orientation majoritaire en raison de sa stabilité dont une représentation est donnée en Figure 2.1.1-b. La maille élémentaire 1×1 de taille $a\sqrt{2} \times c$ = 19,54 Å^2 (en pointillé rouge sur la Figure 2.1.1) se compose de deux atomes de titane cinq et six fois coordonnés, notés Ti(5) et Ti(6) respectivement, de deux atomes d'oxygène dit de surface O_s liés à deux atomes de titane Ti(5) et à un atome de titane Ti(6) ; et de deux atomes d'oxygène pontant O_b entre deux atomes de titane Ti(6). Perron *et al.* [**Perron, *2007***] ont montré qu'une épaisseur de cinq couches atomiques avec la couche centrale gelée aux positions du cristal correspond à un bon compromis entre un modèle de surface performant et des temps de calcul raisonnables. En relaxant cette épaisseur (maillage en points k 3×5×1, E_{cut} = 300 eV), il a ainsi été déterminé une énergie de surface $E_{surface}^{sèche}$ de 39 meV.Å^{-2} comparée à 31 meV.Å^{-2} pour un modèle à douze couches totalement relaxées, représentatif d'une épaisseur infinie [**Perron, *2007***] ; contre 50 meV.Å^{-2} pour une épaisseur à trois couches dans les mêmes conditions. En accord avec les données de diffraction X [**Charlton, *1997***], la contraction de la distance entre les deux premiers plans atomiques a également été observée. La plupart des données obtenues par Perron *et al.* [**Perron, *2007***] ont servi aux calculs effectués dans ce travail.

2.1.2. Adsorption monocouche et multicouche de l'eau sur la face (110) du TiO_2

2.1.2.1. Adsorption d'une monocouche d'eau

L'adsorption d'une monocouche d'eau sur le dioxyde de titane a fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux et théoriques. Par définition, le recouvrement θ correspond au rapport entre le nombre de molécules d'eau adsorbées et le nombre de sites d'adsorption

disponibles. Ainsi, l'adsorption d'une monocouche d'eau est définie par le recouvrement total $\theta = 1$ ML.

Les premières données expérimentales remontent aux travaux de Primet *et al.* [**Primet, *1971***] et Jones *et al.* [**Jones, *1971***] qui ont montré par spectroscopie infrarouge que l'eau s'adsorbe préférentiellement sur les atomes de titane Ti(5). Ce résultat est confirmé par la plupart des méthodes théoriques telles que l'approche Hatree-Fock [**Fahmi, *1994***], les méthodes semi-empiriques [**Jug, *2005***] et la DFT (e.g. [**Goniakowski, *1996***] [**Lindan, *1996***] [**Harris, *2004***] [**Perron, *2007***]). Néanmoins, le mode d'adsorption demeure encore une question ouverte : est-il moléculaire, dissociatif ou mixte ?

Sur la base de différentes techniques (température de désorption programmée (TPD), spectroscopie de pertes d'énergies d'électrons haute résolution (HREELS), spectroscopie à photoélectron ultraviolet (UPS) et X (XPS), microscopie à effet tunnel (STM)), les études expérimentales ont longtemps soutenu que la monocouche d'eau s'adsorbe sous forme moléculaire sur la face (110) du TiO_2 rutile. Kurtz *et al.* [**Kurtz, *1989***] ont montré par UPS que la monocouche conserve une forme moléculaire sur une surface vierge de défaut jusqu'à 160 K, mais se dissocie partiellement par élévation de la température. Toujours sur la surface parfaite, l'adsorption moléculaire a été caractérisée par l'apparition d'un pic à 532,9 eV sur le spectre XPS O(1s) (530,2 eV sur la surface sèche) et la diminution du travail de sortie (*work function*) de 1,1 eV [**Hugenschmidt, *1994***]. Exploitant ces données, les auteurs ont attribué un pic TPD à 275 K pour l'adsorption de la monocouche sous forme moléculaire. En présence de lacunes en atomes d'oxygène O_b, il a en revanche été montré que l'adsorption se réalise préférentiellement par voie dissociative sur ces lacunes avec un pic TPD à 500 K. En couplant l'imagerie STM, les données TPD et des calculs DFT en statique, Schaub *et al*. [**Schaub, *2001***] ont montré que l'adsorption dissociative correspond à une réaction exothermique en présence de lacunes, mais devient endothermique sur une surface parfaite. Par spectroscopie HREELS, Henderson [**Henderson, *1996***] [**Henderson, *2002***] a caractérisé l'adsorption moléculaire par la présence de deux signaux à 1625 et 3400 cm^{-1} attribués aux modes de vibration de flexion et d'élongation de l'eau, respectivement. Quant la forme dissociée est considérée (sur les lacunes en atomes d'oxygène, $\theta = 0{,}10$ ML), seul le mode d'élongation de l'hydroxyle formé est détecté à 3690 cm^{-1}. Ainsi, le consensus retenu à partir des données expérimentales est que la monocouche d'eau s'adsorbe sous forme moléculaire aux basses températures, mais peut se dissocier partiellement soit aux faibles recouvrements, soit par

l'élévation de la température et / ou en présence de lacunes en atomes d'oxygène O_b. Ce dernier point est cependant discuté depuis les travaux par XPS de Walle *et al.* [**Walle, *2009***] qui ont mis en évidence la dissociation partielle de la monocouche à hauteur de 22 % à 210 K aussi bien sur la surface parfaite qu'en présence de lacunes.

Les calculs DFT de Schaub *et al*. [**Schaub, 2001**] mis à part, la plupart des travaux théoriques appuient les conclusions de Walle *et al.* en montrant que l'adsorption par voie dissociative est thermodynamiquement possible sur la surface parfaite, et ceci quel que soit le recouvrement considéré. Sur un modèle de surface à cinq couches, Perron *et al.* [**Perron, *2007***] ont déterminé par les calculs DFT des énergies d'adsorption E_{ads} de 1,08 et 0,98 eV/molécule au recouvrement θ = 0,16 ML pour l'adsorption dissociative et moléculaire, respectivement. En considérant ce recouvrement sur une épaisseur à quatre couches, Jug *et al.* [**Jug, *2005***] ont calculé avec la méthode MSINDO (Modified Symmetric-orthogonalized Intermediate Neglect of Differential Overlap) des énergies de 2,34 et 1,23 eV/molécule, respectivement. Pour un recouvrement θ = 0,50 ML sur une épaisseur de cinq couches, Lindan *et al.* [**Lindan, *1996***] [**Lindan, *1998***] ont obtenu par des calculs DFT des énergies d'adsorption de 0,91 eV/molécule pour le mode dissocié, contre 0,87 eV/ molécule dans le cas moléculaire. Autrement dit, la forme dissociée apparaît comme le mode d'adsorption le plus stable à bas recouvrement ($\theta \leq$ 0,50 ML). En considérant le recouvrement θ = 1 ML en revanche, l'adsorption de la monocouche semble plutôt se réaliser par voie moléculaire bien que la dissociation partielle soit envisageable par l'élévation de la température. Par des calculs DFT sur une épaisseur de cinq couches, Harris *et al.* ont émis cette hypothèse compte tenu du faible écart des énergies d'adsorption (0,06 eV/molécule) entre le mode totalement moléculaire et le mode mixte (une partie de la monocouche y est dissociée) [**Harris, *2004***]. Des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* entre 120 et 250 K avaient déjà montré ce comportement [**Lindan, *1996***] [**Lindan, *1998***] [**Zhang, *2003***]. Cependant, en raison de temps simulés courts (1 à 2 ps) mais surtout de modèles peu représentatifs avec une taille de surface petite 1×2 (39,08 $Å^2$) et une faible épaisseur de trois couches, il est peu probable que ces simulations puissent justifier l'hypothèse de Harris *et al.*, étant donnée l'inversion de stabilité des modes totalement dissocié et moléculaire observée en augmentant l'épaisseur [**Harris, *2004***]. Il est donc nécessaire d'approfondir l'étude par dynamique moléculaire en considérant plus proprement le modèle de surface en termes d'épaisseur en particulier.

2.1.2.2. Adsorption multicouche d'eau

Expérimentalement, l'adsorption multicouche de l'eau sur la face (110) du TiO_2 rutile a principalement été caractérisée avec les techniques TPD et HREELS [**Zhang, *2003***]. Hugenschmidt *et al.* [**Hugenschmidt, *1994***] et Henderson [**Henderson, *1996***] ont ainsi attribué des pics TPD à 155 et 170 K à l'adsorption multicouche et aux molécules d'eau liées aux atomes d'oxygène O_b, respectivement ; et un pic à 275 K à l'adsorption moléculaire sur les atomes de titane Ti(5). En couplant la diffraction de neutrons quasiélastique (QENS) et la dynamique moléculaire classique à 300 K, Mamontov *et al.* [**Mamontov, *2008***] ont montré que les molécules d'eau adsorbées sur les atomes de titane Ti(5) et liées aux atomes d'oxygène O_b (sur une épaisseur d'environ 4 Å) sont relativement peu mobiles. Les données HREELS de Henderson [**Henderson, *1996***] ont également montré qu'aucune interaction ne semble exister entre ces deux couches compte tenu de l'absence de décalage des pics associés au mode d'élongation des molécules d'eau adsorbées sur les atomes de titane.

Les études théoriques donnent des résultats similaires concernant la structure des molécules d'eau. Ainsi en simulant l'interface eau / TiO_2(110) rutile (épaisseur de cinq couches, 36×39×50 $Å^3$) contenant près de 2000 molécules d'eau par dynamique moléculaire classique à 298 et 448 K, Předota *et al.* [**Předota, *2004***] ont montré que deux premières couches s'adsorbent à 1,90-2,40 Å et 3,80 Å au dessus des atomes de titane Ti(5) et d'oxygène O_b, respectivement. Leurs simulations ont également révélé que la structuration de l'eau ne se limite pas seulement aux aspects géométriques dès lors que les propriétés électrostatiques sont perturbées sur une épaisseur d'environ 6 Å, et que la valeur expérimentale du coefficient de diffusion de l'eau ($2{,}33 \times 10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$ [**Lamanna, *1994***]) est retrouvée à partir de 15 Å. La dynamique moléculaire *ab initio* apporte des informations complémentaires non négligeables pour la description de l'interface. En particulier, Liu *et al.* [**Liu, *2010***] ont montré par des simulations à 360 K que l'apport des couches d'eau supérieures conduit à l'orientation des molécules adsorbées sur les atomes de titane Ti(5) vers la solution qui, contrairement aux conclusions basées sur les travaux expérimentaux [**Henderson, *1996***], justifie l'existence d'interactions entre les couches d'eau. Elle permet également de connaître l'état de protonation des surfaces en traitant la formation et la rupture des liaisons O-H intramoléculaires [**Liu, *2010***] [**Cheng, *2010***]. Ce dernier point a en particulier permis à Cheng *et al.* [**Cheng, *2010***] de déterminer un point de charge nulle de 4 à

330 K pour la face (110) du TiO_2 rutile, cohérent avec les valeurs expérimentales de 4,5 et 5,5 [**Bullard, *2006***] [**Fitts, *2005***].

Le système eau / TiO_2 a largement été caractérisé par des études expérimentales et théoriques. Il correspond cependant à un sujet de divergence quant au mode d'adsorption des molécules d'eau. La plupart des données expérimentales ont longtemps soutenu que l'adsorption de la monocouche d'eau se réalisait sur les atomes de titane Ti(5) sous forme moléculaire, alors que l'adsorption mixte semble être à présent aussi possible comme le suggèrent les études théoriques. Dans ce derniers cas, il semble néanmoins que le choix du modèle géométrique (taille et épaisseur de surface) est crucial à la description du comportement de la monocouche en fonction de la température, par exemple. Concernant l'adsorption multicouche, il apparaît également que la surface structure très fortement l'eau sur une épaisseur d'environ 4 Å avec une première couche adsorbée sur les atomes de titane Ti(5) à 2,15 Å environ, et une seconde couche qui forme des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène O_b à 3,80 Å. Néanmoins, l'effet structurant de la surface se poursuit jusqu'à une quinzaine d'Angström en considérant l'orientation et la mobilité des molécules d'eau.

2.2. Simulation de l'adsorption d'une monocouche d'eau sur la face (110) du TiO_2 rutile par dynamique moléculaire

Cette partie est dédiée à l'étude de l'adsorption d'une monocouche d'eau sur la face (110) du TiO_2 rutile par dynamique moléculaire Born-Oppenheimer entre 50 et 425 K. L'objectif est d'étudier l'influence du modèle de surface, des liaisons hydrogène ainsi que de la température sur le comportement des molécules d'eau.

2.2.1. Choix de l'épaisseur de la surface

La construction des modèles géométriques constitue une étape capitale pour la représentation des phénomènes étudiés. Dans le cas des surfaces par exemple, l'épaisseur du substrat a une influence non négligeable sur le mode d'adsorption des molécules d'eau. D'après les travaux DFT de Perron *et al.* [**Perron, *2007***] et Harris *et al.* [**Harris, *2004***], il est en effet nécessaire de représenter la face (110) du TiO_2 rutile par une épaisseur d'au moins

cinq couches atomiques, afin de se rapprocher du comportement de systèmes très épais. Cependant en raison de ressources informatiques coûteuses, l'épaisseur est généralement réduite à trois couches pour les simulations de dynamique moléculaire [**Lindan, *1998***] [**Zhang, *2003***], malgré l'erreur sur les énergies d'adsorption estimée à 40 % par Zhang *et al.* [**Zhang, *2003***]. Il est par conséquent fort probable que le comportement de la monocouche d'eau, notamment en fonction de la température, ne soit pas décrit correctement avec ce modèle à trois couches. La première étape de cette partie a donc consisté à décrire l'effet de l'épaisseur sur l'adsorption d'une monocouche d'eau sur deux modèles de surface, de trois et cinq couches, à l'aide de calculs DFT en statique et par dynamique.

Les surfaces ont été construites selon le modèle établi par Perron *et al.* [**Perron, *2007***] dont la couche centrale est gelée aux positions atomiques du cristal. La surface unitaire 1×1 (19,54 $Å^2$) a été étendue à 2×3 (117,245 $Å^2$) dans les directions $[1\bar{1}0]$ et $[001]$ respectivement en appliquant un vide de 21 Å entre les épaisseurs. En outre, l'eau a été adsorbée sur les atomes de titane Ti(5) sur une seule face selon deux recouvrements $\theta = 0{,}16$ et 1 ML qui, en accord avec la taille de surface, correspondent à l'adsorption de une et six molécules d'eau indépendantes, respectivement. La Figure 2.2.1 représente les différents modes d'adsorption étudiés (moléculaire, dissocié et mixte). Pour les modes totalement moléculaire et dissocié, quatre configurations ont été distinguées en fonction du nombre de liaisons hydrogène considéré. Ainsi, les modes d'adsorption isolés appelés M1 et D1 ne développent qu'une seule liaison hydrogène avec l'oxygène pontant O_b et l'hydroxyle pontant OH_b respectivement, alors que les modes M2 et D2 forment des liaisons hydrogène avec un atome d'oxygène O_b (ou un hydroxyle OH_b respectivement) et une molécule d'eau voisine dans la direction $[001]$. La configuration mixte a été construite en considérant qu'une molécule d'eau s'adsorbe sous forme dissociée pour deux autres sous forme moléculaire (dans la direction $[001]$). D'après Perron *et al.* [**Perron, *2007***], cette configuration donne la plus faible déstabilisation (– 0,02 eV/molécule) par rapport à la configuration M2, la plus stable.

Dans cette partie, les dynamiques moléculaires ont été effectuées à 50, 150 et 270 K sur 20 ps, après 2 ps d'équilibre en température, avec une énergie de coupure E_{cut} de 250 eV.

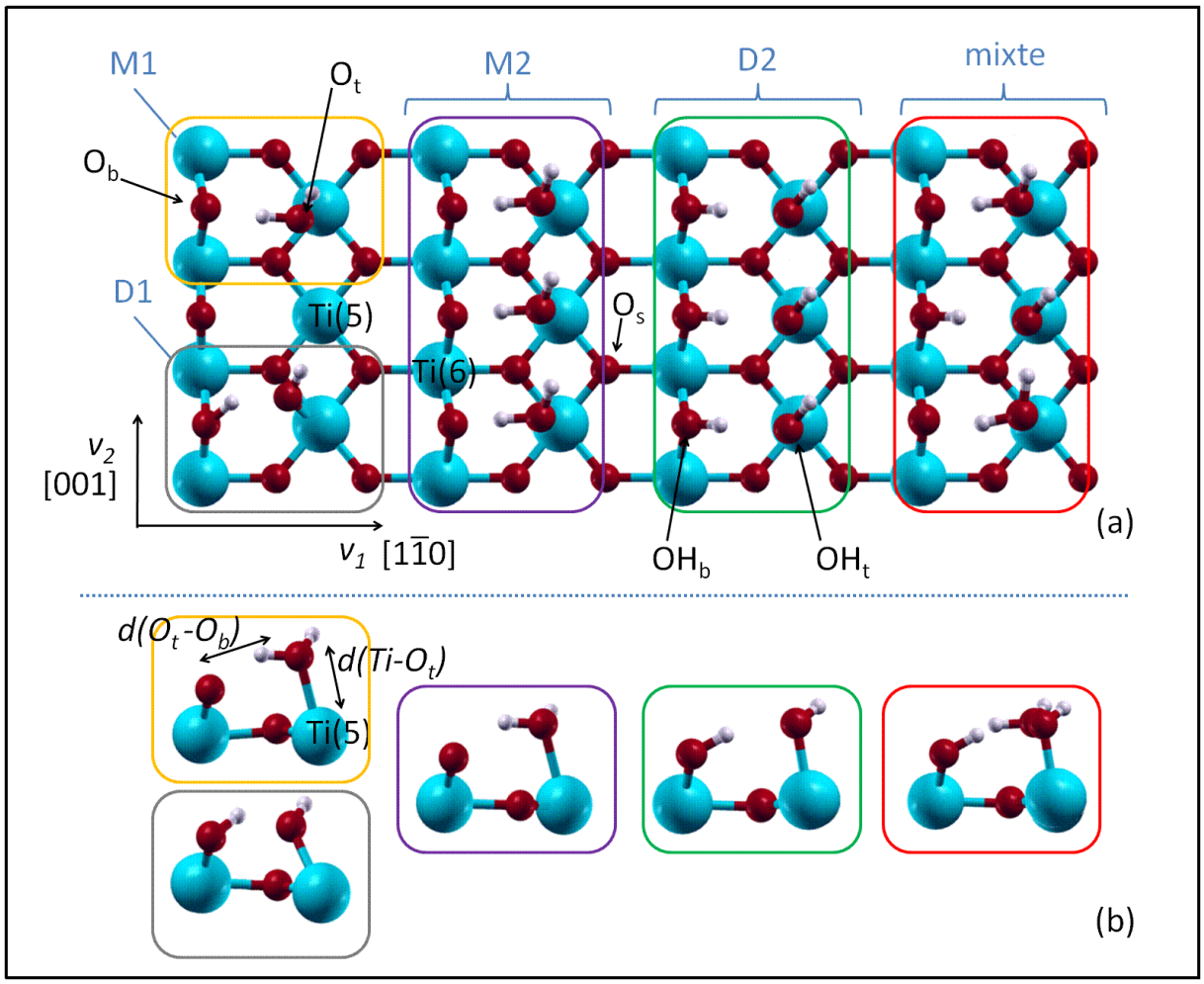


Figure 2.2.1 : Vue de dessus (a) et de profile (b) des modes d'adsorption M1, D1, M2, D2 et mixte.

2.2.1.1. Comparaison des modèles de surface à 0 K

La première étape de l'étude s'est basée sur la comparaison énergétique des systèmes. Pour chaque épaisseur, l'énergie de surface $E_{surface}$ a été calculée à partir de l'Equation 2.1 :

$$E_{surface} = \frac{E_0 - E_{TiO_2} N_{TiO_2}}{2S},$$

Equation 2.1

où E_0 et E_{TiO_2} correspondent aux énergies totales de la supercellule et d'un motif TiO_2 dans le cristal relaxés, N_{TiO_2} est le nombre de motifs TiO_2 contenus dans la supercellule et S l'aire de la surface considérée.

L'épaisseur à trois couches surestime l'énergie de surface $E_{surface}$ avec 48 meV.Å^{-2} comparée à 37 meV.Å^{-2} sur l'épaisseur à cinq couches. Perron *et al.* [**Perron, *2007***] avaient déterminé une énergie de 31 meV.Å^{-2} pour une épaisseur plus épaisse de 12 couches totalement relaxées.

A partir des épaisseurs relaxées, les énergies d'adsorption E_{ads} ont pu être déterminées pour les recouvrements θ = 0,16 et 1 ML, selon l'Equation 2.2 :

$$E_{ads} = \frac{\left(N_{H_2O} E_{H_2O}^{isolée} + E_{système}^{non\ hydraté}\right) - E_{système}^{hydraté}}{N_{H_2O}},$$

Equation 2.2

où $E_{système}^{hydraté}$ et $E_{système}^{non\ hydraté}$ représentent les énergies totales des systèmes hydraté et non hydraté relaxés, alors que $E_{H_2O}^{isolée}$ est l'énergie de référence pour une molécule d'eau isolée.

Le Tableau 2.2.1 reporte les énergies d'adsorption E_{ads} et les distances d(Ti-O_t) et d(O_t-O_b) (ou d(O_t-OH_b)) calculées pour les épaisseurs à trois (S3) et cinq couches (S5), ainsi que certaines données de la littérature [**Zhang, *2003***] [**Harris, *2004***] [**Perron, *2007***].

Mode d'adsorption		**E_{ads} (eV/molécule)**		**d(Ti-O_t) (Å)**		**d(O_t-O_b ou OH_b) (Å)**	
		S3	**S5**	**S3**	**S5**	**S3**	**S5**
θ = 0,16 ML	**D1**	1,38	1,08	1,85	1,85	2,96	2,97
	M1	1,02	0,98	2,15	2,17	2,71	2,71
θ = 1 ML	**D2**	1,19 (0,91[1]/1,18[2]/1,20[3])	0,92 (0,99[2]/1,02[3])	1,93	1,94	2,68	2,63
	M2	1,19 (0,99[1]/1,27[2]/1,19[3])	1,04 (1,14[2]/1,12[3])	2,17	2,24	2,57	2,63
	Mixte	1,25 (1,01[1]/1,30[2])	1,04 (1,12[2])	2,18/1,94	2,23/1,94	2,65/2,78	2,70/2,71

Tableau 2.2.1 : Energies d'adsorption E_{ads} des modes d'adsorption sur les modèles de surfaces à trois (S3) et cinq couches (S5), ainsi que les distances d(Ti-O_t) et d(O_t-O_b ou OH_b) associées. [1][Zhang, *2003*], [2][Harris, *2004*], [3][Perron, *2007*].

Quelle que soit l'épaisseur considérée, il apparaît que l'adsorption sous forme dissociée est favorisée à faible recouvrement (θ = 0,16 ML). En considérant le recouvrement θ = 1 ML, l'influence de l'épaisseur est au contraire plus marquée avec l'inversion de la stabilité relative du mode d'adsorption moléculaire. Ce dernier correspond en effet au mode le plus stable avec le mode mixte sur l'épaisseur à cinq couches, alors qu'il est le moins stable sur l'épaisseur à trois couches. Pour un mode d'adsorption donné, les faibles variations des distances sont essentiellement dues à la relaxation des couches atomiques supérieures en fonction des épaisseurs. Néanmoins, la dissociation se caractérise clairement par le raccourcissement de la liaison Ti-O_t de – 0,27 Å en moyenne dans le cas du recouvrement θ = 1 ML. Cette différence des longueurs de liaison entre les formes dissociée (~ 1,92 Å) et moléculaire (~ 2,21 Å) va servir de critère pour distinguer ces deux modes d'adsorption au cours des dynamiques moléculaires.

Compte tenu de l'égalité des énergies d'adsorption E_{ads} des modes D2 / M2 et M2 / mixte pour les épaisseurs à trois et cinq couches respectivement, il est fort probable que le comportement de la monocouche d'eau en fonction de la température diffère selon l'épaisseur.

2.2.1.2. Comparaison des modèles de surface en fonction de la température

Dans ce paragraphe, les épaisseurs ont été comparées par rapport au comportement de la monocouche d'eau (θ = 1 ML) en fonction de la température (entre 50 et 270 K) par dynamique moléculaire. La configuration initiale des simulations correspond à celle du mode d'adsorption M2 relaxée précédemment.

Le comportement de la monocouche d'eau en fonction de la température a été caractérisé par l'étude des longueurs de liaison Ti-O_t. La Figure 2.2.2 représente ainsi les distributions g(Ti-O_t) des distances d(Ti-O_t) calculées sur 20 ps en fonction de la température pour les épaisseurs à trois (S3) et cinq couches (S5). D'après la suggestion d'Harris *et al.*, une élévation de la température provoque la dissociation partielle de la monocouche d'eau, illustrée dans notre cas par la présence simultanée de deux pics centrés à environ 1,92 et 2,23 Å (distances moyennes par dynamique moléculaire) caractéristique des modes dissocié et moléculaire, respectivement. En comparant les deux épaisseurs néanmoins, la monocouche

d'eau apparaît plus sensible à la température sur l'épaisseur à trois couches en se dissociant dès 50 K, contre 270 K sur celle à cinq couches. Cette différence de température de dissociation est probablement liée à la surestimation de l'énergie de surface $E_{surface}$ et l'égalité des énergies E_{ads} des modes D2 / M2 sur l'épaisseur à trois couches.

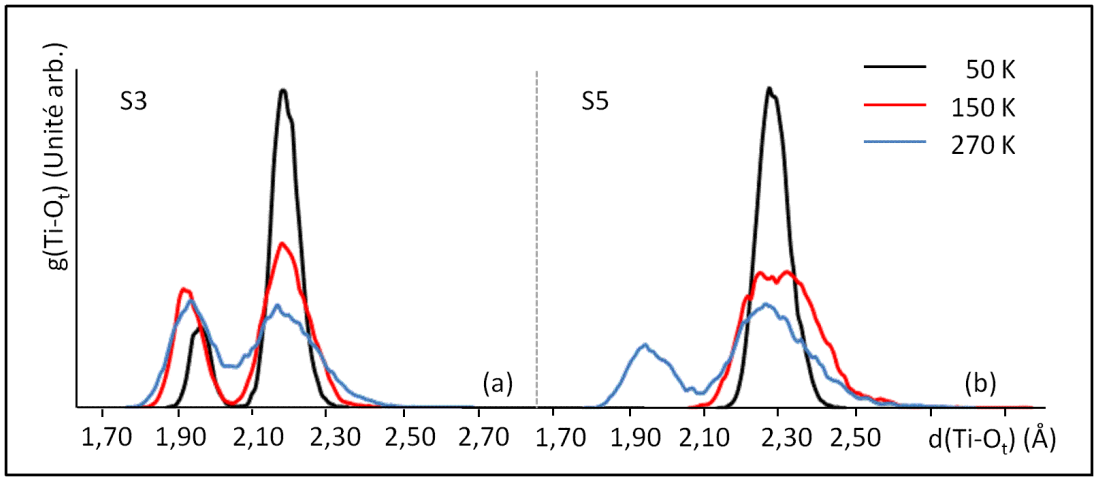


Figure 2.2.2 : Distributions g(Ti-O_t) des distances d(Ti-O_t) sur les modèles de surface à trois (S3) (a) et à cinq couches (S5) (b) en fonction de la température.

En calculant les aires des pics des distributions g(Ti-O_t), il apparaît également que la part de molécules dissociées est plus importante sur l'épaisseur à trois couches qui sature autour de 35 % dès 150 K, alors qu'elle vaut environ 20 % sur l'épaisseur à cinq couches à 270 K. Des données expérimentales ont montré que la monocouche se dissocie à hauteur de 10 à 25 % sur le TiO_2 [**Kurtz, 1989]** [**Brinkley**, ***1998***] [**Walle, *2009***]. En particulier, Walle *et al.* [**Walle, *2009***] ont établi que 22 % de la monocouche se dissocie à 210 K, alors que la valeur de 25% est trouvée à 375 K selon Kurtz *et al.* [**Kurtz, 1989]**.

L'étude comparative conclut sur les limites de l'épaisseur à trois couches pour la description de l'adsorption d'une monocouche d'eau sur le TiO_2 rutile (110) tant d'un point de vue énergétique que sur le comportement dynamique. Compte tenu de la surestimation de l'énergie de surface $E_{surface}$, l'inversion de la stabilité relative des modes d'adsorption (E_{ads}) a pour conséquence de perturber le comportement de la monocouche en fonction de la température. Dans ces conditions, le modèle de surface à cinq couches atomiques, dont la couche centrale est figée aux positions du cristal, constitue un bon modèle représentatif pour la face (110) du TiO_2 rutile.

2.2.2. Comportement des molécules d'eau en fonction de la température jusqu'au recouvrement θ = 1 ML

Une fois le modèle de surface déterminé, le comportement de la monocouche d'eau a été caractérisé plus finement en étudiant l'effet des liaisons hydrogène sur les mécanismes de dissociation, en fonction de la température.

2.2.2.1. Effet des liaisons hydrogène

En considérant une surface de taille 2×3, la monocouche d'eau a été étudiée dans un premier temps en variant le recouvrement θ de 0,16 à 1 ML à l'état moléculaire, soit en adsorbant de 1 à 6 molécules d'eau indépendantes, respectivement. Une attention particulière a été portée aux recouvrements θ de 0,33 ; 0,50 et 0,67 ML qui offrent différentes configurations possibles selon la distance entre les molécules d'eau. La Figure 2.2.3 illustre le cas du recouvrement θ = 0,33 ML (2 molécules) avec trois configurations possibles.

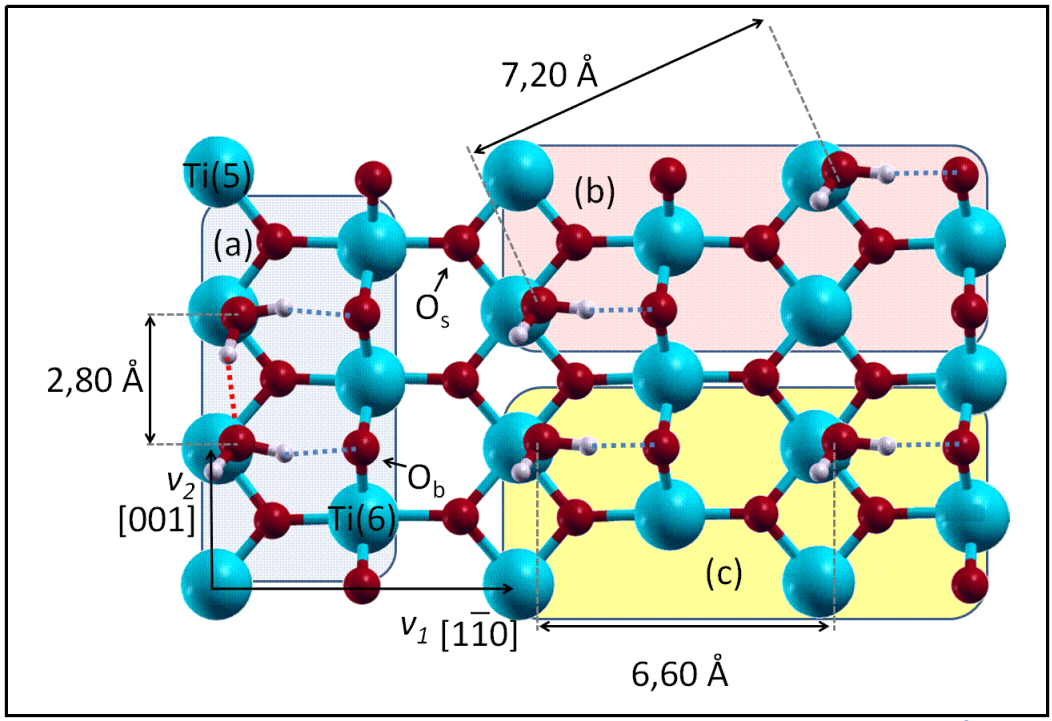


Figure 2.2.3 : Exemple des configurations possibles pour le recouvrement θ = 33 ML, (a) $d(O_t\text{-}O_t)$ = 2,80 Å, (b) $d(O_t\text{-}O_t)$ = 7,20 Å et (c) $d(O_t\text{-}O_t)$ = 6,60 Å.

Dans la configuration (a) en Figure 2.2.3-a, les molécules distantes de 2,80 Å forment une liaison hydrogène entre elles dans la direction [001], dite latérale (pointillés rouges), et

une autre avec un atome d'oxygène O_b dans la direction $[1\bar{1}0]$ (pointillés bleus). Dans les deux autres cas (b) et (c) en Figure 2.2.3-b et -c, les molécules distantes de 7,20 et 6,60 Å considérées comme isolées ne forment qu'une liaison hydrogène avec les atomes d'oxygène O_b. Des configurations équivalentes ont été considérées pour les recouvrements θ de 0,50 et 0,67 ML (soit 3 et 4 molécules d'eau, respectivement) de sorte que la configuration dénotée (a) correspond à celle qui maximise les interactions latérales.

Pour chaque recouvrement, l'énergie d'adsorption E_{ads} (Equation 2.2) a été calculée selon les fonctionnelles GGA-PW91 et GGA-PBE. L'objectif a été de vérifier si la fonctionnelle GGA-PBE donne de meilleurs résultats comme le suggère la littérature [**Schaub, *2001***] [**Zhang, *2003***]. Il semble en effet que la fonctionnelle GGA-PBE et ses dérivées (e.g. *revised*-PBE [**Hammer, *1999***]) sont plus appropriées aux traitements des systèmes en phase liquide, alors que la fonctionnelle GGA-PW91 est plutôt réservée aux systèmes gazeux. Le Tableau 2.2.2 regroupe les énergies d'adsorption E_{ads} calculées pour l'adsorption sous forme totalement moléculaire en fonction du recouvrement, ainsi que celles pour les configurations dissociées D1 et D2, et mixte du paragraphe 2.2.1. Les configurations M1 et M2 correspondent aux recouvrements θ de 0,16 et 1 ML, respectivement.

Recouvrement θ (ML)	**E_{ads} (eV/molécule)**	
	GGA-PW91	**GGA-PBE**
0,16 ou M1	0,98	0,93
0,33 (a)	1,02	0,96
0,33 (b)	0,95	0,90
0,33 (c)	0,94	0,90
0,50 (a)	1,05	0,99
0,50 (b)	0,99	0,94
0,50 (c)	0,99	0,94
0,67 (a)	1,02	0,97
0,67 (b)	1,01	0,95
0,67 (c)	1,01	0,97
0,83	1,03	0,98
1 ou M2	1,04	0,98
D1 (0,16 ML)	1,08	1,04
D2 (1 ML)	0,92	0,86
mixte (1 ML)	1,04	0,99

Tableau 2.2.2 : Energies d'adsorption E_{ads} pour les recouvrements θ variables (≤ 1ML) et les modes M1, D1, M2, D2 et mixte selon les fonctionnelles GGA-PW91 et GGA-PBE. (a), (b) et (c) correspondent aux différentes configurations pour les recouvrements θ concernés.

Compte tenu de l'écart quasi-constant de 0,05 eV/molécule, la fonctionnelle GGA-PBE ne semble pas avoir d'effets significatifs sur l'adsorption comparée à la fonctionnelle GGA-PW91. Par ailleurs, l'ordre de stabilité des modes d'adsorption est conservé. L'analyse fine de ces énergies met en évidence l'importance des interactions latérales (direction [001]) entre les molécules d'eau sur leur adsorption. En considérant les configurations (a), l'adsorption se stabilise en effet d'environ 0,05 eV/molécule en passant du recouvrement θ = 0,16 à 1 ML, mais se déstabilise d'environ 0,07 eV/molécule en passant de la configuration (a) à (b) et (c) pour les recouvrements θ = 0,33 et 0,50 ML dès lors que les interactions entre molécules ne sont plus complètement assurées.

Afin de mieux comprendre l'influence des interactions latérales, une analyse vibrationnelle des molécules d'eau a été effectuée en fonction du développement des liaisons hydrogène dans la direction [001]. La Figure 2.2.4 représente trois configurations possibles de liaisons hydrogène accompagnées des spectres de vibration des atomes d'hydrogène associés. Ces spectres ont été obtenus par la transformée de Fourier des fonctions d'autocorrélation des vitesses des atomes d'hydrogène calculées sur une dynamique moléculaire à 150 K. Sur l'ensemble des spectres, les pics autour de 1534 cm^{-1} correspondent au mode de vibration de flexion des molécules d'eau, tandis que ceux entre 2669 et 3969 cm^{-1} sont associés au mode d'élongation. Ces valeurs sont cohérentes avec les données expérimentales à 1605 cm^{-1} et 3200-3505 cm^{-1}, respectivement [**Henderson, *2002***]. En appui à l'analyse vibrationnelle, le Tableau 2.2.3 regroupe les distances moyennes calculées au cours de la dynamique pour chaque configuration.

Configuration	d(Ti-O_t) (Å)	d(O_t-O_t) (Å)	d(O_t-O_b) (Å)
molécule isolée	2,18 ± 0,03	nc	2,64 ± 0,03
chaîne complète	2,24 ± 0,06	2,97 ± 0,01	2,66 ± 0,09
chaîne incomplète*	2,28 ± 0,04 / 2,14 ± 0,03	2,72 ± 0,05	2,59 ± 0,04 / 2,72 ± 0,07

Tableau 2.2.3 : Distances associées à l'analyse vibrationnelle de la Figure 2.2.4. *(O_{t1} / O_{t2}).

La première configuration (Figure 2.2.4-a) correspond au cas d'une molécule isolée. Dans cette configuration, la molécule se stabilise d'une part en se rapprochant de la surface, et d'autre part avec la liaison hydrogène formée avec l'atome d'oxygène pontant O_b. Cette liaison se caractérise par le pic large d'intensité maximale à 2969 cm^{-1}. L'autre atome

d'hydrogène non lié, i.e. qui ne forme pas de liaison hydrogène, est caractérisé par le pic net à 3936 cm^{-1}.

Dans la deuxième configuration dite « chaine complète » (Figure 2.2.4-b), chaque molécule d'eau développe deux liaisons hydrogène, une avec une molécule voisine dans la direction [001], l'autre avec un atome d'oxygène O_b. L'établissement des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau se caractérise par un décalage des pics à haute fréquence à 3736-3769 cm^{-1} et 3869 cm^{-1}. Par analogie au cas de la molécule isolée, le signal à 3869 cm^{-1} semble indiquer que certains atomes d'hydrogène conservent un caractère non lié, relativement faible, qui peut s'expliquer par des ruptures ponctuelles des interactions entre les molécules d'eau observées au cours de la dynamique. Les liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène O_b sont quant à elles associées au pic large autour de 3002 cm^{-1}. D'un point de vue structural, les interactions latérales conduisent à allonger légèrement la liaison Ti-O_t d'environ + 0,06 Å (Tableau 2.2.3).

Dans la dernière configuration dite « chaîne incomplète » (Figure 2.2.4-c), une rupture des interactions latérales entre les molécules d'eau est matérialisée en laissant un des atomes de titane Ti(5) libre. Dans cette configuration, la molécule dénotée O_{t1} ne développe qu'une liaison hydrogène avec un atome d'oxygène O_b, l'autre atome d'hydrogène étant non lié (signal à 3903 cm^{-1}). A l'inverse, la molécule dénotée O_{t2} développe toujours deux liaisons hydrogène avec un atome d'oxygène O_b et une molécule d'eau voisine, en l'occurrence la molécule O_{t1}. En raison de la rupture des interactions, la molécule O_{t1} se stabilise en se rapprochant de l'atome d'oxygène O_b et de la molécule O_{t2} comme l'indique la contraction des distances d(O_t-O_b) et d(O_t-O_t) d'environ – 0,07 et – 0,25 Å, respectivement (par rapport à la « chaîne complète »). Dans le même temps, la molécule O_{t2} se localise fortement au dessus du site d'adsorption avec la contraction de la liaison Ti-O_t de – 0,10 Å. Ces déplacements modifient profondément le spectre de vibration des molécules d'eau. Dans le cas de la molécule O_{t1} (spectre rouge sur la Figure 2.2.4-c), le renforcement de l'interaction avec l'atome d'oxygène O_b conduit au décalage du pic vers les basses fréquences à 2635-2769 cm^{-1}. Dans le cas de la molécule O_{t2} (spectre bleu sur la Figure 2.2.4-c), le renforcement de l'interaction avec la molécule O_{t1} se traduit également par le décalage du pic vers les basses fréquences à 3469 cm^{-1}, alors que l'interaction avec l'atome d'oxygène O_b associé est réduite comme l'indique le décalage du pic vers les hautes fréquences à 3269 cm^{-1}. Dans cette confi-

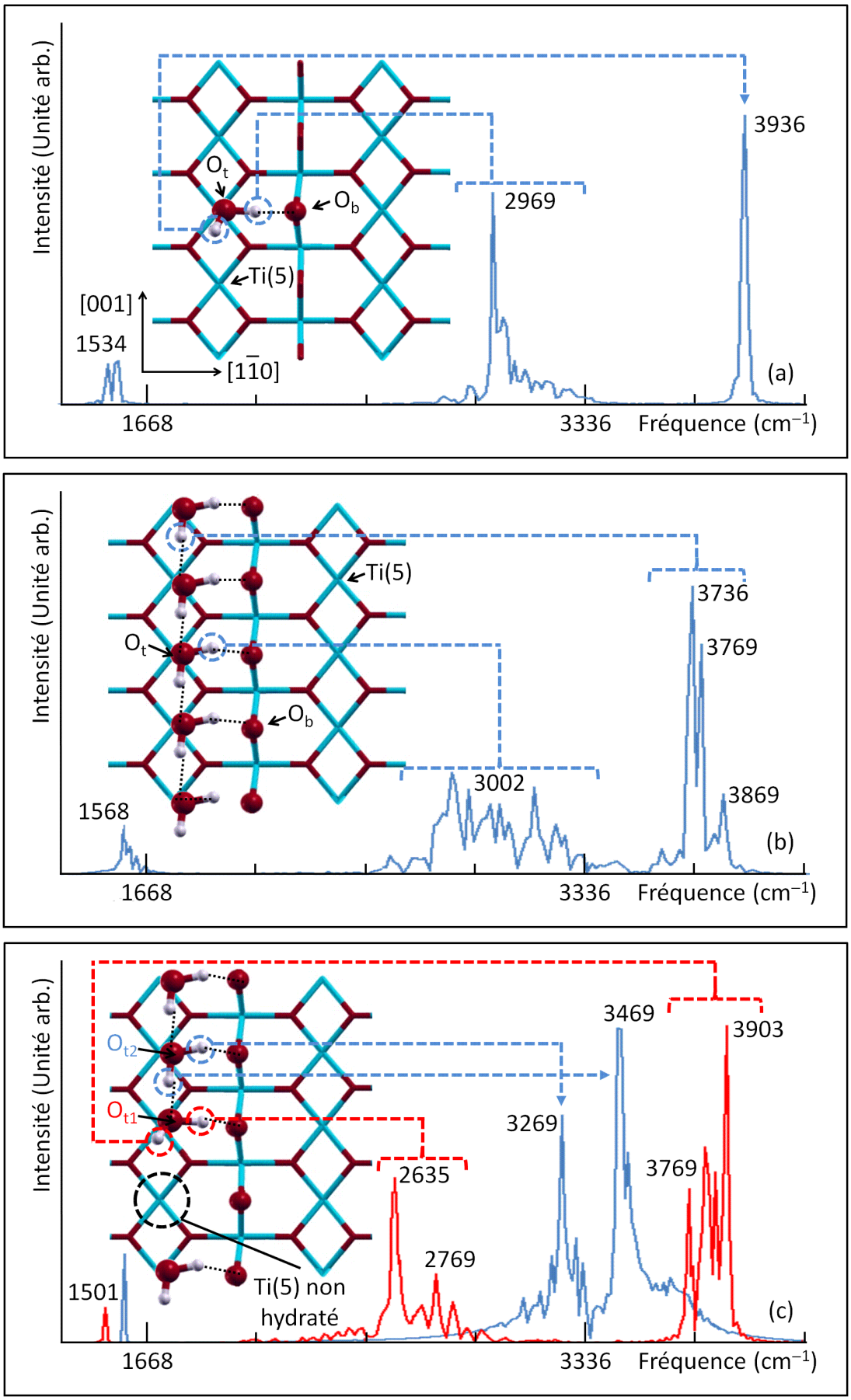


Figure 2.2.4 : Spectres de vibration associés au cas de la molécule isolée (a), de la « chaîne complète » (b) et de la « chaîne incomplète » (c) pour l'adsorption totalement moléculaire de l'eau sur la face (110) du TiO_2 rutile.

-guration, la dissociation de la molécule O_{t1} se réalise à 150 K contre 270 K pour la « chaîne complète » et dans le cas de la molécule isolée, alors que la molécule O_{t2} reste sous forme moléculaire. Autrement dit, la dissociation des molécules d'eau est donc conditionnée par les interactions latérales.

Il existe une corrélation entre la température de dissociation des molécules d'eau et le développement des liaisons hydrogène, notamment les interactions latérales entre les molécules dans la direction [001]. Ces interactions assurent ainsi le maintien de l'adsorption sous forme moléculaire jusqu'à 270 K tant que la molécule partage deux liaisons hydrogène avec une molécule voisine et un atome d'oxygène O_b ou dans le cas de la molécule isolée. Cependant une fois les interactions latérales perturbées (rupture d'interaction par exemple), la dissociation se réalise à plus basse température (150 K dans le cas présent).

2.2.2.2. Les mécanismes de dissociation

Une fois établie l'importance des liaisons hydrogène sur le comportement des molécules d'eau ($\theta \leq 1$ ML), une description des mécanismes de dissociation à l'échelle locale a été effectuée. Ces mécanismes ont été établis à partir de simulations de dynamique moléculaire pour le recouvrement $\theta = 1$ ML à 270, 350 et 425 K sur environ 50 ps.

2.2.2.2.1. Influence de la configuration initiale

Les simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées à partir de deux configurations initiales (Figure 2.2.5) construites sur la surface de taille 2×3.

Dans la configuration M2 (identique à celle au § 2.2.1) dite *linéaire*, les molécules sont toutes orientées du même côté de la rangée des atomes de titane Ti(5). Dans la configuration M2 *alternée*, les molécules sont positionnées alternativement de part et d'autres de la rangée des atomes de titane.

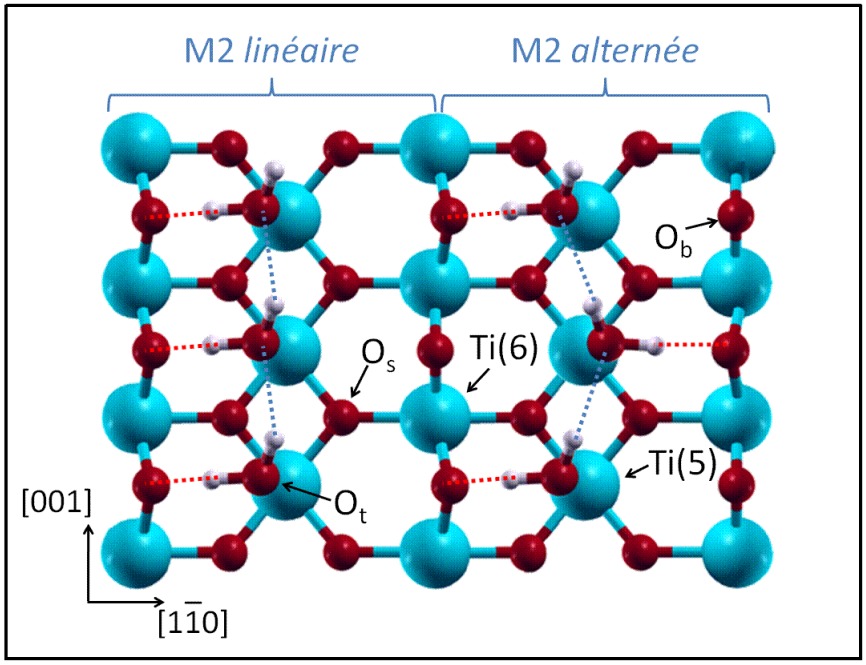


Figure 2.2.5 : Configurations M2 *linéaire et alternée*.

Dans un premier temps, chaque configuration a été relaxée par un calcul DFT en statique. Le Tableau 2.2.4 regroupe les paramètres structuraux et énergétiques ainsi obtenus.

Configuration	**d(Ti-O_t) (Å)**	**d(O_t-O_t) (Å)**	**d(O_t-O_b) (Å)**	**E_{ads} (eV/molécule)**
M2 *linéaire*	2,24	2,97	2,63	1,04
M2 *alternée*	2,28	3,08	2,76	1,01

Tableau 2.2.4 : Distances et énergies d'adsorption E_{ads} pour les configurations M2 *linéaire et alternée*.

Il apparaît que le mode d'adsorption moléculaire est plus stable sur la configuration M2 *linéaire* que sur la configuration *alternée* de 0,03 eV/molécule. Ce point permet d'expliquer la dynamique de la monocouche d'eau à 270 K en fonction de la configuration initiale. La Figure 2.2.6 représente la fraction de molécules dissociées (%dissociation) de la monocouche d'eau à cette température en fonction du temps. Cette fraction correspond à la moyenne cumulée du nombre de molécules dissociées au cours du temps. Malgré une convergence de l'état dissocié à hauteur de 20 % à 270 K (plus de détail au § 2.2.2.3), la monocouche d'eau se dissocie plus rapidement sur la configuration M2 *alternée* à cette température. Autrement dit, la configuration alternée favoriserait la dissociation de la monocouche avec la température, d'autant plus que l'analyse des dynamiques à 350 et 425 K révèle que les molécules d'eau s'orientent préférentiellement vers cette configuration quelque

soit la configuration initiale et que la part de molécules dissociées s'accroit. Ce point sera développé dans le paragraphe suivant.

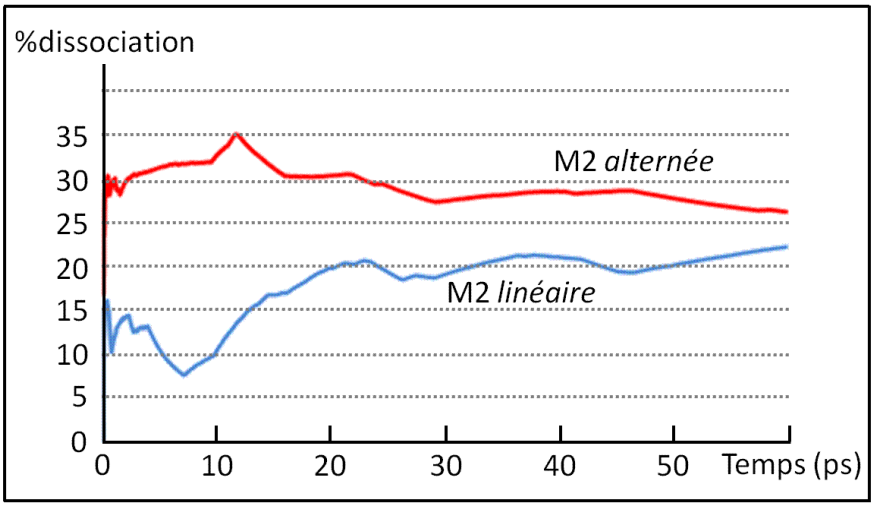


Figure 2.2.6 : Evolution des fractions de molécules dissociées (%dissociation) de la monocouche d'eau sur la face (110) du TiO_2 rutile (θ =1 ML) en fonction de la configuration initiale à 270 K au cours du temps.

2.2.2.2.2. Description locale des mécanismes de dissociation

Les simulations de dynamique moléculaire ont montré que la dissociation de la monocouche se réalise en deux étapes successives. La méthode de la bande élastique a été employée pour la détermination des chemins réactionnels d'énergie minimale de ces mécanismes. La Figure 2.2.7 représente les barrières d'énergie déterminées ainsi que les états de transitions associés pour les configurations M2 *linéaire* (Figure 2.2.7-a, -b et -c) et M2 *alternée* (Figure 2.2.7-d, -e et -f). L'origine des énergies est confondue (ΔE = 0,18 eV) afin de rendre la comparaison plus simple.

2.2.2.2.2.1. Dissociation simple

Le premier mécanisme, nommé dissociation simple, se caractérise par le transfert direct d'un atome hydrogène d'une molécule d'eau O_t vers un atome d'oxygène O_b (passage des Figure 2.2.7-a à -b et Figure 2.2.7-d à -e), donnant lieu à la formation de deux hydroxyles pontant OH_b et terminal OH_t. Malgré des barrières d'énergie identiques (0,09 eV), la dissociation apparaît plus stabilisante sur la configuration M2 *alternée* (– 0,04 eV) que sur la M2 *linéaire* (– 0,01 eV). Ce point correspond à une autre interprétation de la convergence plus rapide de l'état dissocié sur la configuration M2 *alternée* à 270 K (Figure 2.2.6).

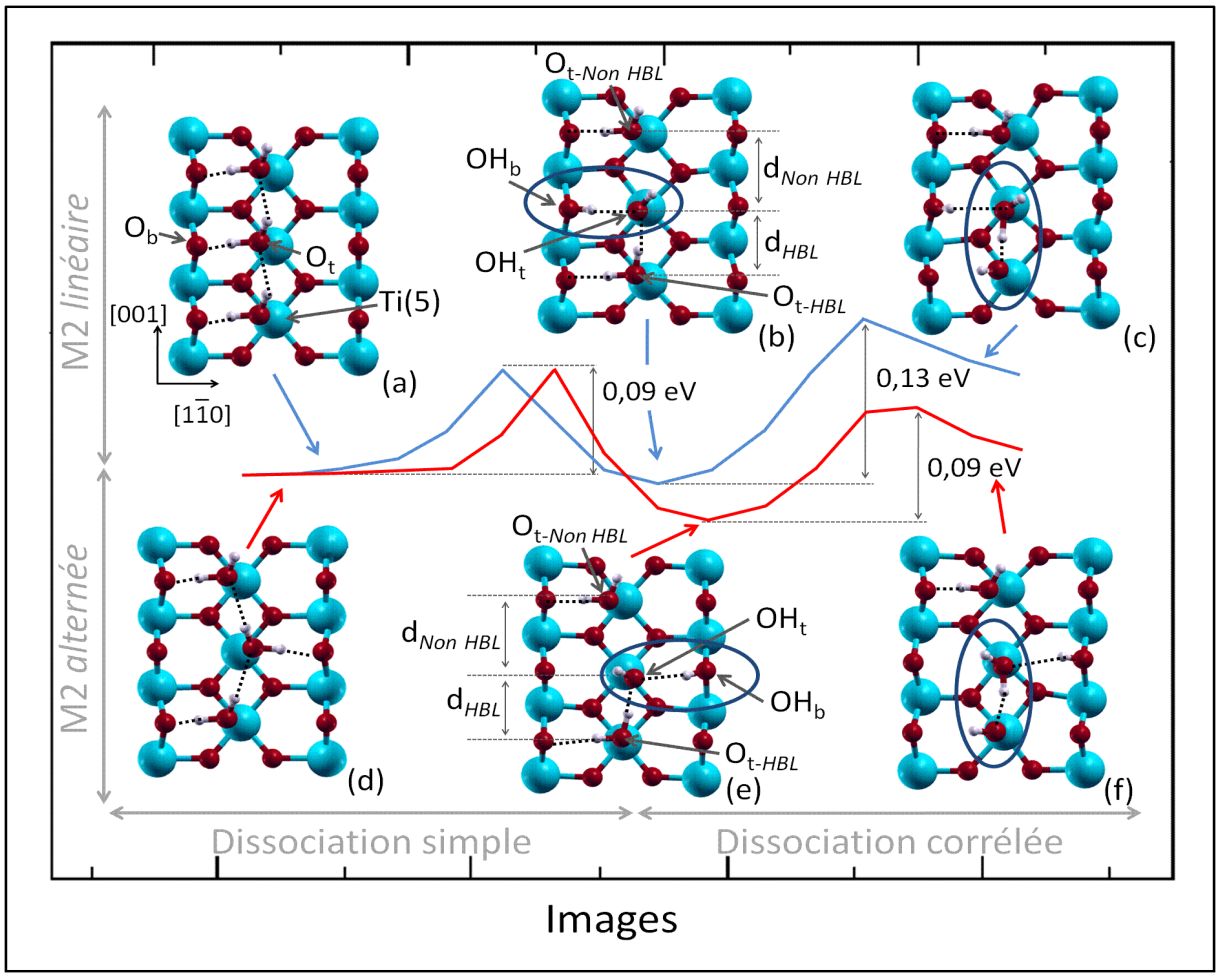


Figure 2.2.7 : Barrières d'énergie des mécanismes de dissociation simple pour la configuration M2 *linéaire* de (a) vers (b) et pour la configuration M2 *alternée* de (d) vers (e) ; et corrélée (b) vers (c) et (e) vers (f), respectivement.

Le Tableau 2.2.5 regroupe les distances impliquant l'hydroxyle OH_t dans les configurations M2 *linéaire* et *alternée* calculées sur la dynamique moléculaire à 270 K, ainsi que dans le cas de la molécule isolée à l'état dissocié à titre de comparaison. Les distances d_{HBL} et $d_{Non\ HBL}$ correspondent à deux définitions de la distance $d(OH_t\text{-}O_t)$ entre l'hydroxyle OH_t et les molécules d'eau $O_{t\text{-}HBL}$ et $O_{t\text{-}Non\ HBL}$ explicitées en Figure 2.2.7-b et -e, respectivement.

Configuration	**d(Ti-OH_t) (Å)**	**d(OH_t-O_t) (Å)**		**d(OH_t-OH_b) (Å)**
		d_{HBL}	**$d_{Non\ HBL}$**	
M2 *linéaire*	1,97 ± 0,07	2,79 ± 0,06	3,14 ± 0,06	2,79 ± 0,05
M2 *alternée*	1,95 ± 0,07	2,77 ± 0,06	3,14 ± 0,06	2,86 ± 0,05
Molécule isolée	1,84 ± 0,04	nc	nc	3,05 ± 0,04

Tableau 2.2.5 : Distances typiques après la dissociation sur les configurations M2 *linéaire et alternée.*

Compte tenu de l'écart moyen des distances d(OH_t-O_t) de 0,34 Å, l'hydroxyle OH_t se stabilise en formant une paire d'interaction (OH_t / $O_{t\text{-}HBL}$) avec la molécule $O_{t\text{-}HBL}$. Cette paire dite d'interaction latérale est également renforcée par la contraction moyenne de la liaison Ti-OH_t de – 0,30 Å par rapport au cas moléculaire (Tableau 2.2.4).

2.2.2.2.2.2. Dissociation corrélée

Une fois la paire d'interaction (OH_t / $O_{t\text{-}HBL}$) formée, la dissociation dite corrélée se poursuit avec l'échange de protons entre l'hydroxyle OH_t et la molécule $O_{t\text{-}HBL}$. Ce mécanisme est illustré sur les Figure 2.2.7-b à -c et Figure 2.2.7-e à -f pour les configurations M2 *linéaire* et *alternée*, respectivement.

En raison de l'interaction entre les hydroxyles OH_b et OH_t plus marquée sur la configuration M2 *linéaire* avec un écart Δd(OH_t-OH_b) de 0,07 Å (Tableau 2.2.5), la dissociation corrélée apparaît moins favorable avec une barrière d'énergie de 0,13 eV dans cette configuration (contre 0,09 eV sur la configuration M2 *alternée*). Ce résultat a permis de compléter l'interprétation des convergences différentes de la fraction de molécules dissociées en Figure 2.2.6. En plus du caractère moins stabilisant de la dissociation simple sur la configuration M2 *linéaire*, l'accès à l'état dissocié est limité à 270 K en raison de la barrière d'énergie plus élevée pour la dissociation corrélée sur cette configuration. Dans le même ordre d'idée, le calcul des barrières d'énergie permet d'expliquer le comportement de la monocouche d'eau à plus haute température (350-425 K). Ainsi, l'augmentation de la part de molécules dissociées s'explique par le passage de la configuration M2 *linéaire* dissociée (Figure 2.2.7-b) vers la configuration *alternée* (Figure 2.2.7-e) en raison de l'agitation thermique qui réduit l'interaction entre les molécules d'eau et l'hydroxyle OH_b.

La dissociation de la monocouche d'eau s'effectue en deux étapes successives. Elle débute par le transfert direct d'un proton d'une molécule d'eau vers un atome d'oxygène pontant O_b qui aboutit à la formation de deux hydroxyles pontant OH_b et terminal OH_t. Stabilisé par une liaison hydrogène latérale avec une molécule voisine (dans la direction [001]), l'hydroxyle OH_t poursuit la dissociation par l'échange de protons au sein de la paire d'interaction formée. Cette seconde étape est cependant influencée à basse température par l'hydroxyle OH_b voisin.

2.2.2.3. Effet de la taille de la surface

Malgré la description raisonnable des mécanismes de dissociation au niveau local sur la surface 2×3 au paragraphe précédent, l'optimisation de taille de la surface (en termes d'aire) apparaît nécessaire pour déterminer les fractions de molécules dissociées globales [**Lindan, *1998***], notamment en fonction de la température. La surface 2×3 (117,24 Å^2) a donc été étendue aux surfaces 2×4 (156,32 Å^2), 2×5 (195,40 Å^2) et 2×6 (234,48 Å^2) dans les directions [1$\bar{1}$0] et [001], respectivement. Ceci a permis de représenter la monocouche d'eau dans la configuration M2 *linéaire* par 8, 10 et 12 molécules indépendantes, respectivement. Les dynamiques moléculaires ont été lancées entre 270 et 425 K dans les mêmes conditions qu'aux paragraphes précédents.

La Figure 2.2.8 représente l'évolution temporelle des fractions de molécules dissociées (%dissociation) sur la monocouche d'eau à 270, 350 et 425 K en fonction de la taille de la surface.

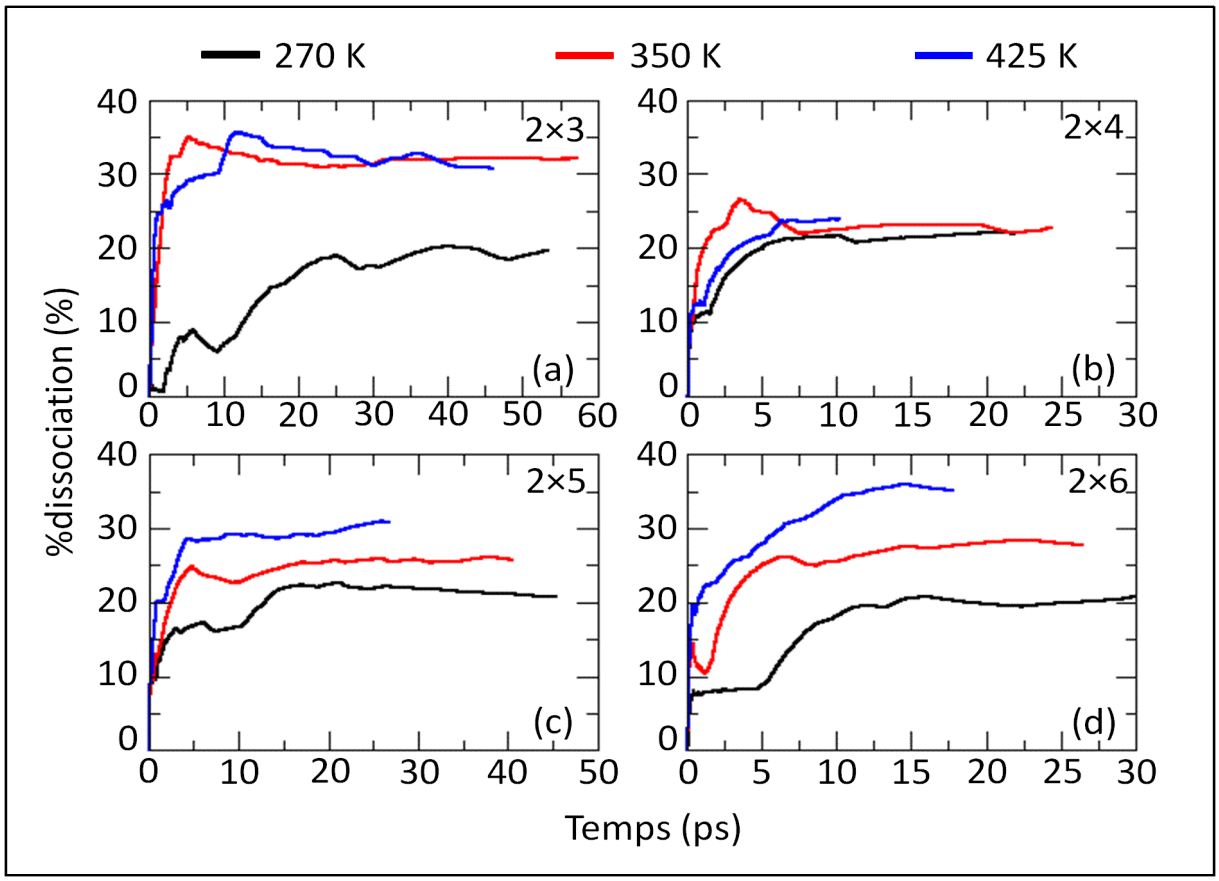


Figure 2.2.8 : Evolution des fractions de molécules dissociées (%dissociation) de la monocouche (θ =1 ML) à 270, 350 et 425 K au cours du temps sur les surfaces de taille 2×3 (a), 2×4 (b), 2×5 (c) et 2×6 (d).

Pour les surfaces 2×3 et 2×4, la fraction de molécules dissociées dépend clairement de l'aire de la surface compte tenu des valeurs différentes obtenues pour une température donnée. En revanche pour les surfaces 2×5 et 2×6, le pourcentage de dissociation augmente graduellement avec la température indépendamment de la taille de la surface. La dépendance observée sur les systèmes de petites tailles s'explique par les effets de périodicité qui perturbent fortement les paires d'interactions (OH_t / O_t) responsables de la dissociation. Afin d'expliciter ces perturbations, le comportement de la monocouche d'eau en fonction de la taille de la surface et de la température a été caractérisé par le suivi des trajectoires des atomes d'hydrogène. En se limitant aux surfaces 2×3 et 2×5, les distributions $g(H)_{xy}$ des positions au cours du temps des atomes d'hydrogène projetées dans le plan des surfaces ont ainsi été calculées sur 23 ps (après 2 ps d'équilibre) des simulations de dynamique moléculaire à 270, 350 et 425 K (Figure 2.2.9). Ces distributions ont été moyennées sur l'ensemble des molécules d'eau adsorbées initialement dans la configuration M2 *linéaire* pour chaque dynamique.

A 270 K (Figure 2.2.9-a et -b), le comportement de la monocouche est similaire sur les deux surfaces avec la dissociation simple caractérisée par des distributions $g(H)_{xy}$ localisées en partie au dessus des atomes d'oxygène O_b. En accord avec les conclusions du paragraphe 2.2.2.2, la dissociation corrélée est peu observée sur la configuration M2 *linéaire* à cette température comme le suggère l'absence de distribution ou du moins légère dans la direction $[001]$ sur la configuration M2 *alternée* en Figure 2.2.9-b. Néanmoins dès 350 K (Figure 2.2.9-c et -d), un changement de comportement net est observé avec la dissociation corrélée plus accentuée sur la surface 2×3 compte tenu de la distribution $g(H)_{xy}$ plus importante dans la direction $[001]$ (Figure 2.2.9-c). La distribution illustre également le transfert de proton vers les atomes d'oxygène O_b des cellules voisines (en pointillés rouges). Sur les deux surfaces, on remarque également le renversement des hydroxyles OH_b avec des distributions de part et d'autres de la rangé des atomes de titane Ti(6) dans la direction $[1\bar{1}0]$. Cette répartition illustre l'orientation alternée privilégiée avec l'élévation de la température (§ 2.2.2.2). Enfin à 425 K (Figure 2.2.9-e et -f), la dissociation suit une évolution plus logique sur la surface 2×5 avec l'augmentation des événements de dissociation simple et corrélée, contrairement à la surface 2×3 sur laquelle la dissociation corrélée semble moins importante.

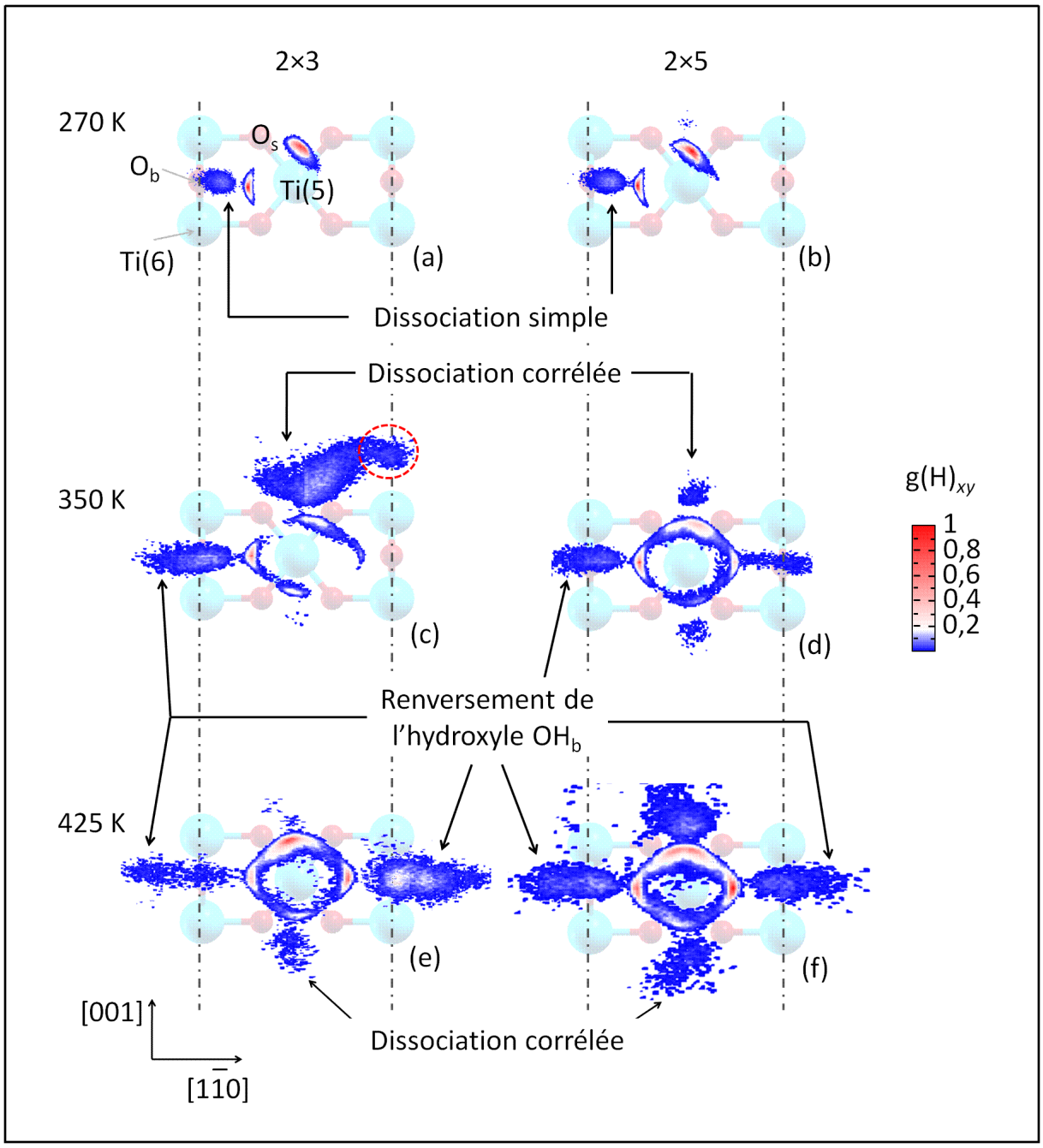


Figure 2.2.9 : Distributions $g(H)_{xy}$ des positions des atomes d'hydrogène au cours du temps dans le plan des surfaces 2×3 (a, c, e) et 2×5 (b, d, f) à 270, 350 et 425 K respectivement.

Ainsi, la monocouche d'eau se dissocie partiellement avec la température à environ 20, 25 et 33 % à 270, 350 et 425 K respectivement. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Brinkley *et al.* [**Brinkley, *1998***] qui ont déterminé par des mesures TPD que la première couche d'hydratation de la face (110) du TiO_2 rutile se dissocie entre 10 et 25 % à la température ambiante. En outre, Walle *et al.* [**Walle, *2009***] ont montré par spectroscopie XPS que la monocouche d'eau se compose de 22 % d'hydroxyle OH_t jusqu'à 210 K. Enfin, par des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* à 330 K, Cheng *et al.* [**Cheng, *2010***] ont

montré que la monocouche se dissocie à 20 %. L'ensemble des résultats obtenus va permettre d'estimer des points de charge nulle du TiO_2 rutile au paragraphe 2.3.3.

L'évaluation correcte du taux de dissociation de la monocouche nécessite une surface de taille minimale 2×5 (195,40 $Å^2$). Dans ces conditions, la monocouche se dissocie autour de 20, 25 et 33 % à 270, 350 et 425 K respectivement.

2.2.3. Bilan-synthèse

L'étude de l'adsorption d'une monocouche d'eau sur la face (110) du TiO_2 rutile nécessite l'emploi d'un modèle de surface robuste.

L'importance de l'épaisseur de la surface a tout d'abord été démontrée par le calcul des énergies de surface et d'adsorption de l'eau. Le modèle à trois couches atomiques surestime clairement ces énergies et ne permet pas de distinguer les modes d'adsorption totalement moléculaire et dissocié au recouvrement θ = 1 ML. A l'inverse, le modèle à cinq couches donne une représentation plus correcte du comportement de la monocouche en montrant qu'elle se dissocie partiellement dès 270 K selon deux mécanismes successifs. Dans un premier temps, la dissociation simple se caractérise par le transfert direct d'un proton d'une molécule d'eau O_t adsorbée sur un atome de titane Ti(5) vers un atome d'oxygène pontant O_b, donnant lieu à la formation de deux hydroxyles OH_t et OH_b. La dissociation se poursuit par un mécanisme de dissociation corrélée, favorisée à plus haute température, qui s'effectue par l'échange de protons entre l'hydroxyle OH_t et une molécule O_t voisine au sein des paires d'interactions (OH_t / O_t).

Malgré une description raisonnable du comportement de la monocouche au niveau local sur les surfaces de petite taille (surface 2×3), il est cependant nécessaire de l'étudier sur une surface de taille minimale de 2×5 (soit 10 molécules indépendantes) afin d'obtenir un comportement global indépendant des conditions du système. Dans ces conditions, la monocouche se dissocie autour de 20, 25 et 33 % à 270, 350 et 425 K respectivement.

2.3. Simulation de l'adsorption multicouche de l'eau sur la face (110) du TiO_2 rutile par dynamique moléculaire

Dans cette partie, l'adsorption multicouche de l'eau sur la face (110) du TiO_2 rutile est étudiée par dynamique moléculaire Born-Oppenheimer. La connaissance précise de la structure de l'eau à l'interface constitue un point important pour l'interprétation des simulations de la rétention de l'ion uranyle (Chapitre 3). Cette partie va également permettre de compléter l'étude de l'adsorption d'une monocouche d'eau seule qui, comme le suggère Liu *et al.* [**Liu, *2010***], est un système en fin de compte assez limité pour la description du comportement de l'eau sur le TiO_2 rutile.

2.3.1. Construction de l'interface eau / TiO_2

Compte tenu du bilan au paragraphe 2.2.3, la construction de l'interface eau / TiO_2 devrait logiquement se réaliser sur la surface 2×5. Cependant avec près de 700 atomes à traiter en considérant le substrat et une masse volumique de l'eau proche de 1 $g.cm^{-3}$, les dynamiques moléculaires sur ce système seraient trop coûteuses en temps calcul. Une optimisation de la taille du système a donc été envisagée dans un premier temps.

Dans le cas de la monocouche d'eau seule, la dissociation est conditionnée par les interactions dans la direction [001] qui ont pour conséquence d'orienter les molécules parallèlement à la surface. Dans le même temps, les effets de périodicité influencent ces interactions sur les surfaces de petite taille et par conséquent le comportement des molécules d'eau. En considérant le cas de l'adsorption multicouche au contraire, les couches d'eau supérieures ont pour effet de réduire les interactions dans la direction [001] en réorientant la première couche d'hydratation vers le solvant [**Liu, *2010***], et par conséquent de réduire les effets de périodicité même sur les surfaces de petite taille. Dans ces conditions, l'interface eau / TiO_2 a été construite sur la surface 2×3 (117,245 $Å^2$) en comblant le vide de 21 Å par 82 molécules (soit une masse volumique voisine de 1 $g.cm^{-3}$). La première couche d'hydratation a été construite dans la configuration M2 *linéaire* sur chaque face. Les 70 molécules d'eau restantes ont été introduites dans la configuration de l'eau en volume obtenue à l'aide du logiciel de visualisation Visual Molecular Dynamics VMD [**Humphrey, *1996***]. Ainsi généré,

le système a été relaxé par une série de calculs en statique et de dynamiques moléculaires courtes (2 à 5 ps), avant une dynamique moléculaire à 293 K sur environ 85 ps.

2.3.2. Structuration de l'eau

2.3.2.1. Analyse géométrique

L'analyse géométrique constitue l'approche la plus directe pour caractériser la structuration de l'eau. La Figure 2.3.1 donne une représentation de l'interface au cours de la dynamique (Figure 2.3.1-a), la distribution des altitudes des atomes d'oxygène des molécules d'eau $g(O)_z$ (Figure 2.3.1-b) et le paramètre d'ordre d'orientation des molécules (dénoté $\cos\Theta_{moyen}$) qui est défini comme le cosinus moyen de l'angle formé entre le moment dipolaire des molécules d'eau et la normale à la surface (Figure 2.3.1-c). Ces propriétés ont été calculées sur 20 ps et moyennées sur chaque face de la surface. Le zéro des altitudes correspond à l'altitude moyenne des atomes de titane de surface.

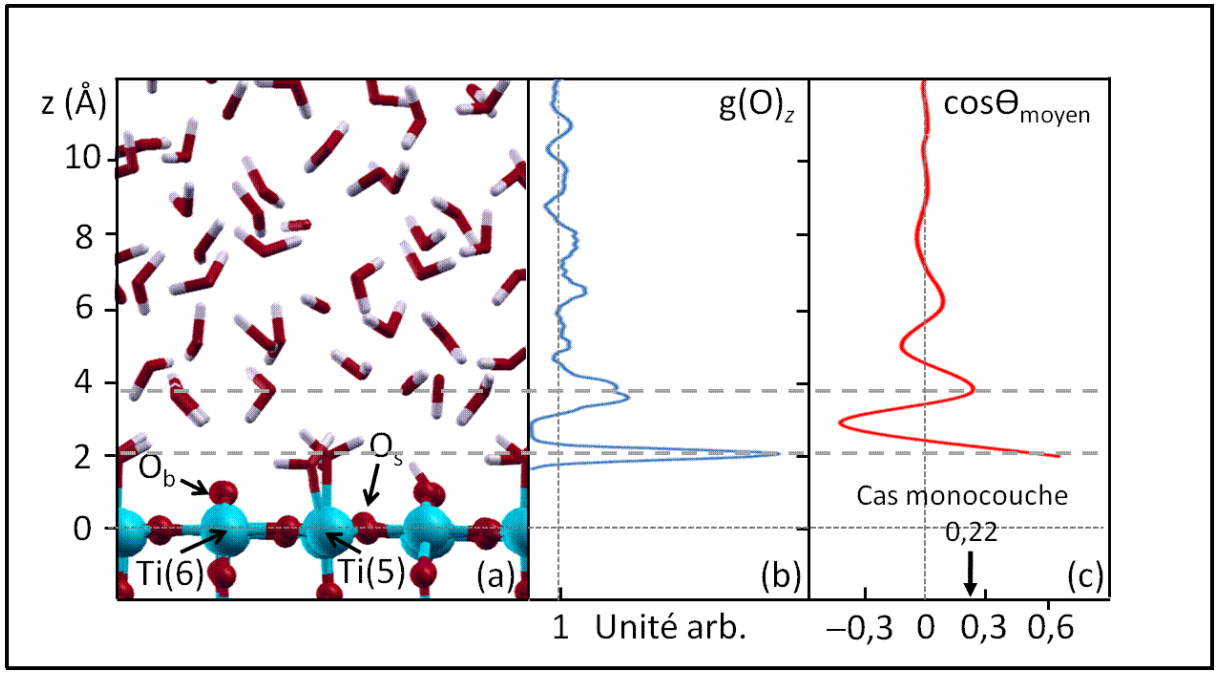


Figure 2.3.1 : Structure de l'eau à l'interface eau / TiO_2 rutile (110) obtenue par dynamique moléculaire à 293 K avec une représentation de l'interface (a), la distribution $g(O)_z$ des altitudes des oxygènes des molécules d'eau(b) et le paramètre d'ordre d'orientation $\cos\Theta_{moyen}$ des molécules d'eau (c).

Il apparaît très clairement que l'eau se structure sur une épaisseur d'environ 4 à 5 Å selon deux niveaux comme le montre la présence de deux pics distincts sur la distribution

$g(O)_z$ (Figure 2.3.1-b). Le premier pic centré à 2,17 Å est associé aux molécules de la première couche d'hydratation O_{L1} adsorbée sur les atomes de titane Ti(5), tandis que le second, plus large et centré à 3,80 Å, est attribué aux molécules en seconde couche O_{L2} localisées au dessus des atomes d'oxygène pontant O_b. Ces résultats sont en accord avec les travaux par dynamique moléculaire *ab initio* de Zhang *et al.* sur l'adsorption multicouche de l'eau sur la face (110) du TiO_2 rutile (limitée cependant au recouvrement θ = 2 ML), qui ont déterminé un pic net à 2,10 Å associé aux molécules O_{L1} et un autre large entre 3,30 et 4,60 Å attribué aux molécules O_{L2} [**Zhang, *2003***]. Concernant l'orientation des molécules d'eau (Figure 2.3.1-c), le paramètre d'ordre $\cos\Theta_{moyen}$ de + 0,76 pour les molécules O_{L1} indique que ces dernières sont orientées vers la solution en raison des liaisons hydrogène développées avec les molécules O_{L2}. Les molécules O_{L2} sont également orientées vers la solution avec un paramètre d'ordre $\cos\Theta_{moyen}$ de + 0,22 compte tenu des liaisons hydrogène formées avec les atomes d'oxygène O_b, les molécules O_{L1} et celles du solvant. Enfin en appui aux travaux par dynamique moléculaire classique de Předota *et al.* [**Předota, *2004***], l'effet de la surface est perceptible jusqu'à 7 Å environ avec la perte de l'ordre d'orientation des molécules d'eau ($\cos\Theta_{moyen} \sim 0$).

Afin de comprendre les liaisons hydrogène entre les molécules O_{L1} et O_{L2}, une analyse plus fine de l'orientation de ces molécules a été effectuée en calculant les distributions des positions moyennes au cours du temps des atomes d'oxygène des molécules O_{L1} et O_{L2} et des atomes d'hydrogène des molécules O_{L1}. Ces positions sont représentées par la projections des distances $d(Ti\text{-}O_{L1})$, $d(O_{L1}\text{-}H)$ et $d(O_b\text{-}O_{L2})$ dans le plan de la surface, respectivement. En outre, les mêmes distributions ont été calculées dans le cas de la monocouche d'eau seule en considérant les molécules O_{L1} (correspondant aux molécules O_t au § 2.2) dans la configuration M2 *linéaire*. La Figure 2.3.2 représente les distributions $g(O_{L1})_{xy}$, $g(H)_{xy}$ et $g(O_{L2})_{xy}$ ainsi obtenues. En comparaison à l'adsorption d'une monocouche d'eau où les molécules s'orientent d'un seul côté de la rangée des atomes de titane Ti(5) (Figure 2.3.2-a), les molécules O_{L1} se placent à la verticale des sites d'adsorption pour l'adsorption moléculaire dans le cas multicouche. Ce déplacement se caractérise par la contraction de la liaison $Ti\text{-}O_{L1}$ de – 0,07 Å. Il est également intéressant de constater que les atomes d'hydrogène n'occupent pas les mêmes positions. Dans le cas de la monocouche (Figure 2.3.2-b), ils sont orientés exclusivement dans les directions $[1\bar{1}0]$ et $[001]$, contrairement au cas de la multicouche dans lequel ils sont orientés vers les solution en se répartissant de part et d'autres de la rangée

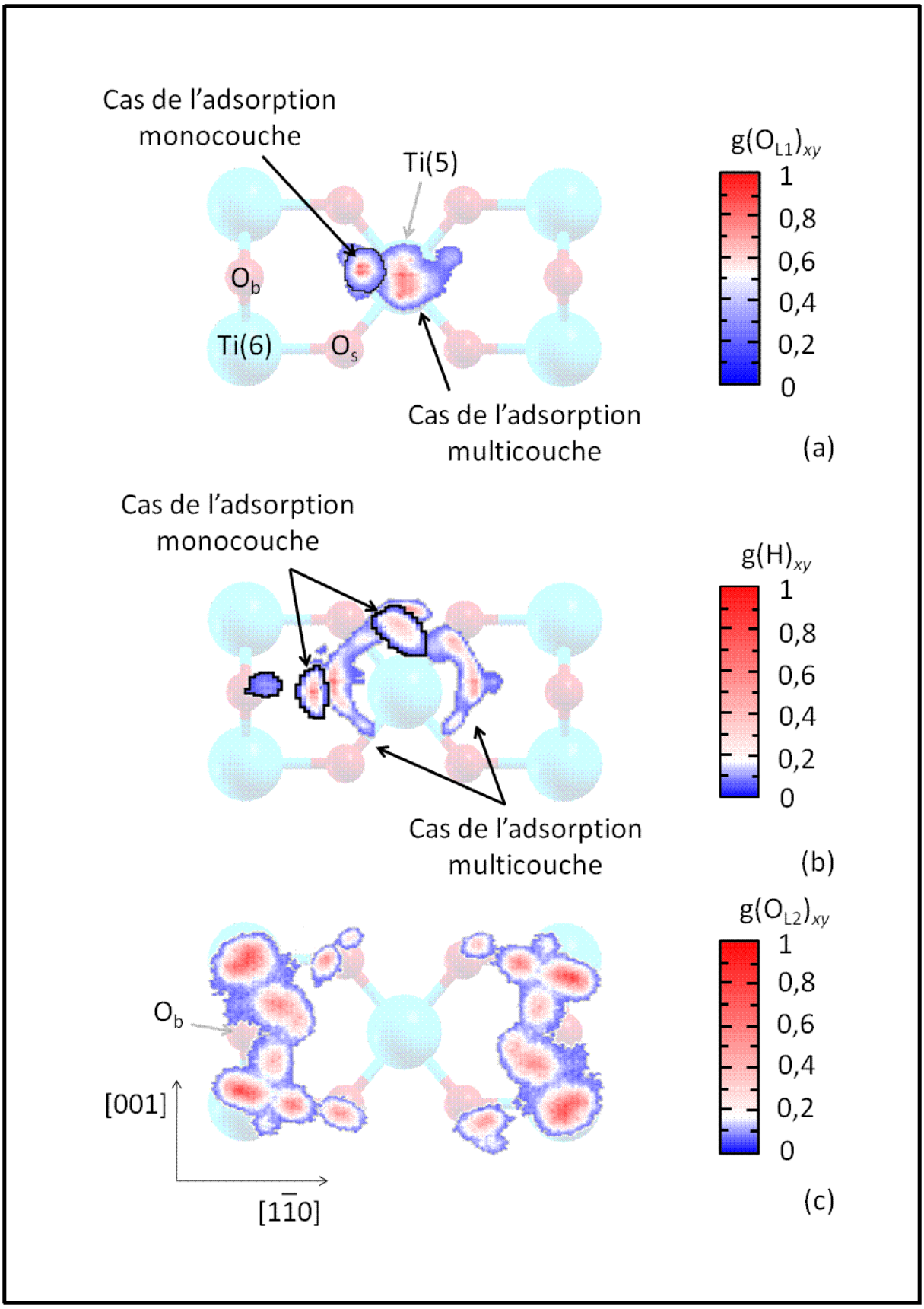


Figure 2.3.2 : Distributions $g(O_{L1})_{xy}$ des positions au cours du temps des atomes d'oxygène des molécules O_{L1} (a), $g(H)_{xy}$ des positions des atomes d'hydrogène des molécules O_{L1} (b) et $g(O_{L2})_{xy}$ des positions des atomes d'oxygène des molécules O_{L2} (c) dans le plan de la surface 2×3 à 293 K pour les cas monocouche et multicouche.

des atomes de titane Ti(5). Dans ces conditions, la formation des liaisons hydrogène avec les molécules O_{L2} expliquent la répartition de ces dernières dans la rangée des atomes de titane Ti(6), plus particulièrement au dessus des atomes d'oxygène O_b (Figure 2.3.2-c).

La Figure 2.3.3 donne une représentation simplifiée des liaisons hydrogène existantes au sein des deux couches d'eau structurées.

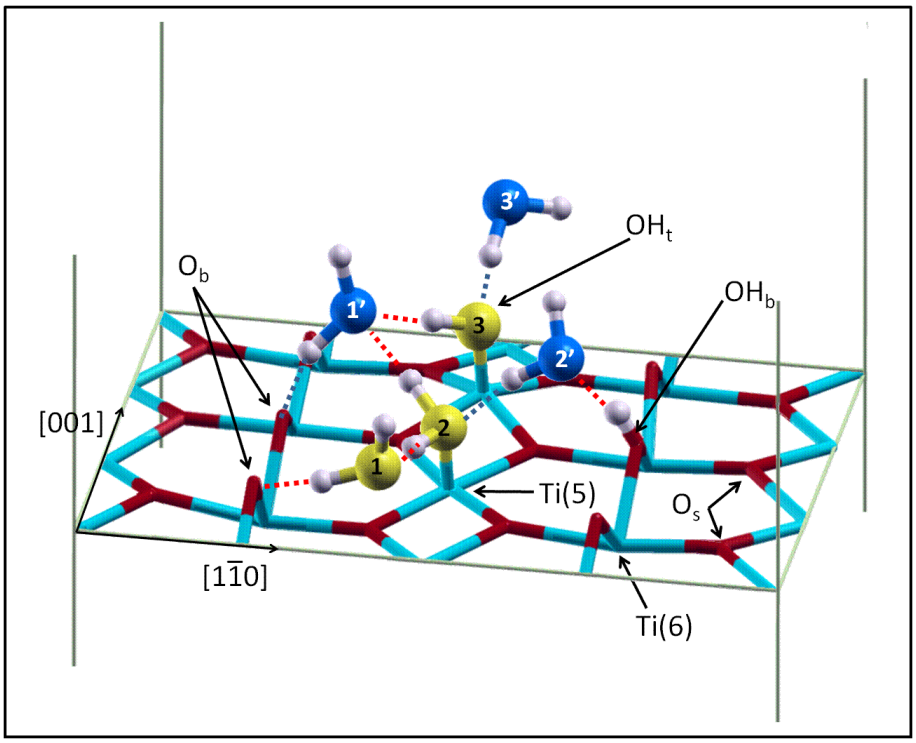


Figure 2.3.3 : Vue simplifiée des configurations des molécules O_{L1} (en jaune) et O_{L2} (en bleu) à l'interface eau / TiO_2.

Plusieurs liaisons hydrogène sont possibles entre les molécules O_{L1} (en jaune) et O_{L2} (en bleu). Les molécules O_{L2} peuvent non seulement en former par l'intermédiaire de leurs atomes d'hydrogène (2' et 3'), mais aussi en recevoir (1' et 2') des molécules O_{L1} et / ou des hydroxyles OH_t et OH_b ou encore avec le solvant.

2.3.2.2. Dynamique à l'interface eau / TiO_2

Après avoir caractérisé la structure des molécules d'eau d'un point de vue géométrique, les conséquences sur leur dynamique ont été étudiées.

D'après Liu *et al.* [**Liu, *2010***], des échanges entre les molécules O_{L1} et O_{L2} ont été observés sur des simulations à l'interface eau / TiO_2 rutile (110) à 360 K. Dans ce travail, aucun échange de ce type n'a été enregistré sur l'ensemble des simulations (293, 350 et 425 K sur 85 ps), en accord avec les travaux par dynamique classique de Předota *et al.* [**Předota, *2004***] et Mamontov *et al.* [**Mamontov, *2008***] à des températures similaires.

L'analyse des trajectoires atomiques montrent que les molécules O_{L1} de la première couche d'hydratation restent majoritairement sous forme moléculaire à 293 K. Ce comportement s'explique par l'apport des couches d'eau supérieures qui perturbent les mécanismes de dissociation établis sur la monocouche d'eau seule (Figure 2.3.4).

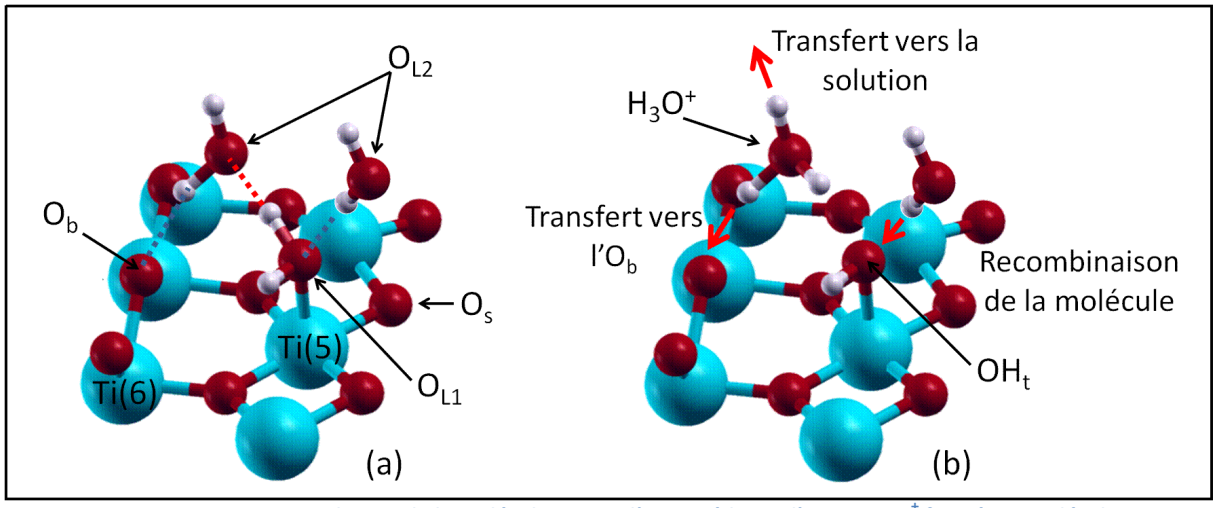


Figure 2.3.4 : Dissociation indirecte de la molécule O_{L1} par l'intermédiaire d'un ion H_3O^+ formé sur molécule O_{L2}.

En raison des liaisons hydrogène entre les couches structurées, la dissociation simple des molécules O_{L1} se réalise de manière indirecte par l'intermédiaire des molécules O_{L2}. Ces molécules assurent en effet le transfert indirect des protons soit vers les atomes d'oxygène O_b soit vers le solvant sous forme d'ions H_3O^+. Dans le premier cas, la méthode de la bande élastique a permis de déterminer une barrière d'énergie de 0,12 eV, soit 0,03 eV supplémentaire à la barrière déterminée pour la dissociation simple sur la monocouche. Après dissociation, les hydroxyles OH_t peuvent retrouver un caractère moléculaire en récupérant un proton de la solution par l'intermédiaire des molécules O_{L2} mais aussi directement depuis les molécules voisines. Contrairement au cas de la monocouche seule, la dissociation d'une molécule d'eau à l'interface ne donne donc pas forcément lieu à la formation d'un hydroxyle pontant OH_b. A cette température, le bilan des espèces de surface montre en effet que 11 % d'hydroxyle OH_t sont formés pour 14% en hydroxyle OH_b. Afin de compléter ces résultats,

des dynamiques moléculaires ont été lancées à 350 et 425 K également sur 85 ps. D'après les travaux par dynamique moléculaire classique de Předota *et al.* [**Předota, *2004***], la masse volumique de l'eau à l'interface ($1 g.cm^{-3}$) a été conservée dès lors que la structure générale de l'interface eau / TiO_2 rutile (110) est peu sensible à la température (448 K). Le Tableau 2.3.1 donne le pourcentage en hydroxyles OH_t et OH_b en fonction de la température, ainsi que les résultats équivalents obtenus sur la monocouche seule (§ 2.2.2.3).

Température (K)	[OH_t] (%)	[OH_b] (%)	%dissociation (%)(§ 2.2.2)
293	11	14	20*
350	11	15	25
425	14	17	33

Tableau 2.3.1 : Pourcentage des hydroxyles OH_t et OH_b pour l'adsorption multicouche et monocouche en fonction de la température. * Résultat obtenus à 270 K.

A l'image des résultats obtenus pour la monocouche, la première couche d'hydratation à l'interface se dissocie graduellement avec l'élévation de la température. Cependant, les pourcentages en hydroxyle OH_t indiquent clairement que les molécules O_{L1} conservent une forme majoritairement moléculaire malgré l'élévation de la température. Il est également intéressant d'observer que la part en hydroxyle OH_b est toujours supérieure à celle en hydroxyles OH_t. Cet écart est du au transfert supplémentaire de protons directement de la solution vers les atomes d'oxygène O_b.

Une structuration significative de l'eau sur la face (110) du TiO_2 rutile se réalise sur une épaisseur d'environ 4 à 5 Å répartie sur 2 niveaux. Le premier est localisé à une altitude de 2,17 Å environ sur les atomes de titane Ti(5). Le second évolue à une altitude de 3,80 Å au dessus des atomes d'oxygène O_b. Les liaisons hydrogène entre les molécules O_{L1} et O_{L2} conduisent à réorienter les molécules O_{L1} vers la solution favorisant le maintien de l'adsorption sous forme moléculaire.

2.3.3. Estimation des points de charge nulle des surfaces en fonction de la température à partir des simulations de dynamique moléculaire

L'étude de l'état de protonation d'une surface est fondamentale pour la compréhension des processus d'adsorption [**Sverjensky, *1998***]. Par définition, le point de charge nulle (*Point of Zero Charge - PZC*) d'une surface correspond au pH pour lequel la surface porte une charge nette nulle en l'absence d'adsorption spécifique [**Parks, *1990***]. Pour des pH > PZC, la surface développe une charge négative favorisant l'adsorption de cations, alors que les anions s'adsorberont plus facilement pour des pH < PZC. Le point de charge nulle dépend également de la température [**Machesky, *1998***]. Il constitue ainsi une donnée importante pour la compréhension de la réactivité des surfaces. Pourtant les données expérimentales sont rarement disponibles au-delà de 368 K, et sont généralement connues à température ambiante (e.g. [**Catalette, *1998***] [**Ordoñez-Regil, *2003***]).

Compte tenu de la dépendance des pourcentages de molécules dissociées et de la température établie à l'interface eau / TiO_2 rutile (Tableau 2.3.1), la dynamique moléculaire peut être utilisée pour prédire l'état de protonation des surfaces en fonction de la température et par conséquent les PZC. Dans cette partie, une méthode est ainsi discutée pour l'estimation des points de charge nulle des surfaces en fonction de la température à partir des simulations de dynamique moléculaire.

2.3.3.1. Base de la méthode

2.3.3.1.1. Introduction

La méthode développée est basée sur les travaux expérimentaux de Schoonen [**Schoonen, *1994***] et théoriques de Cheng *et al.* [**Cheng, *2010***].

Dans le premier cas, la détermination des points de charge nulle aux hautes températures (jusqu'à 423 K) est réalisée par l'extrapolation de données expérimentales obtenues à plus basse température (jusqu'à 368 K). Cette méthode par ajustement a été appliquée avec succès à divers substrats étudiés expérimentalement tels que le TiO_2 rutile

[**Fokkink, *1989***], la magnétite Fe_3O_4 [**Tewari, *1972***] et l'oxyde de nickel NiO [**Tewari, *1976***].

Dans le second cas, l'utilisation combinée de la dynamique moléculaire *ab initio* et une méthode basée sur la perturbation de l'énergie libre a permis de déterminer un point de charge nulle de 4 pour la face (110) du TiO_2 rutile à 330 K en bon accord avec les données expérimentales existantes : 4,5 et 5,5 [**Bullard, *2006***] [**Fitts, *2005***].

2.3.3.1.2. Equilibres et bilan des espèces de surface

Le point central de la méthode a consisté à déterminer une expression du point de charge nulle en fonction des quantités issues des simulations de dynamique moléculaire. Le système eau / TiO_2 rutile (110) a logiquement servi de base à l'écriture des équations bilans et autres expressions.

La Figure 2.3.5 représente l'ensemble des espèces présentes sur la face (110) du TiO_2 rutile. Contrairement aux paragraphes précédents, ces espèces sont exprimées en tenant compte de la liaison métal-oxygène. Les groupements $TiOH_2^+$ et Ti_2O^- représentent ainsi l'adsorption d'une molécule d'eau sur un atome de titane Ti(5) et un atome d'oxygène O_b respectivement, alors que les groupements Ti_2OH et $TiOH$ correspondent aux hydroxyles OH_b et OH_t, respectivement.

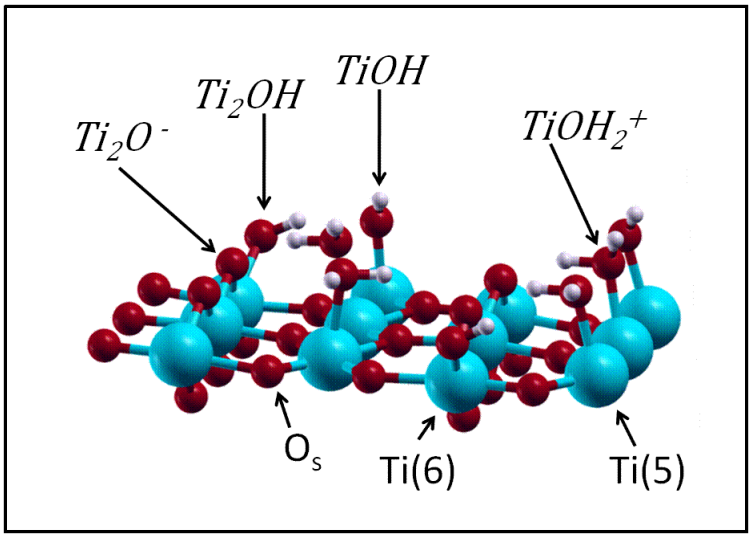


Figure 2.3.5 : Espèces sur la face (110) du TiO_2 rutile.

La surface de TiO_2 est ainsi représentée par le modèle de charge de surface 1 pK-monosite [**Bolt, *1982***] pour lequel chaque site i est caractérisé par une seule constante d'acidité K_{ai} (Equation 2.3 et Equation 2.4) :

$$TiOH + H^+ \rightleftarrows TiOH_2^+ \qquad K_{a1} = \frac{[TiOH_2^+]}{[TiOH][H^+]},$$

Equation 2.3

$$Ti_2O^- + H^+ \rightleftarrows Ti_2OH \qquad K_{a2} = \frac{[Ti_2OH]}{[Ti_2O^-][H^+]}.$$

Equation 2.4

D'après Cheng *et al.* [**Cheng, *2010***], l'expression du point de charge nulle donnée par Sverjensky *et al.* [**Sverjensky, *1996***] pour le modèle de charge de surface 2 pK-monosite à l'Equation 2.5 (un site admet deux constantes d'acidité K_{H1} et K_{H2}) [**Schindler, *1987***] [**Hunter, 1981**] peut être appliquée au modèle 1 pK-monosite.

$$PZC = \frac{1}{2}(pK_{H1} + pK_{H2})$$

Equation 2.5

D'après Schoonen [**Schoonen, *1994***], l'enthalpie globale des réactions de dissociation aux interfaces liquide / solide dépend de la température. Cette dépendance s'explique par les changements des capacités calorifiques molaires des espèces dissoutes et des espèces de surfaces chargées en raison de la diminution de la constante diélectrique de l'eau avec l'élévation de la température. Pour effectuer l'extrapolation aux hautes températures, Schoonen a cependant supposé l'enthalpie globale comme constante en exprimant les réactions de dissociation par un équilibre isocoulombique. En tenant compte du caractère amphotère de l'eau (Equation 2.6), cet équilibre permet en effet d'annuler les changements des capacités calorifiques molaires des espèces, et par conséquent de considérer l'enthalpie globale constante.

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + HO^-, K_e$$

Equation 2.6

Machesky *et al.* ont justifié expérimentalement que l'enthalpie globale est une constante (≠ 0 $J.K^{-1}.mol^{-1}$) en déterminant des points de charge nulle aux hautes températures, en particulier jusqu'à 523 K sur le TiO_2 rutile [**Machesky, *1998***]. Ainsi en additionnant les Equations 2.3, 2.4 et 2.6, l'équilibre isocoulombique pour les réactions de dissociation de l'eau sur la face (110) du TiO_2 rutile est donnée à l'Equation 2.7, avec l'expression du point de charge nulle associée à l'Equation 2.8 :

$$TiOH + Ti_2O^- + H^+(aq) + H_2O \rightleftarrows TiOH_2^+ + Ti_2OH + HO^-(aq),$$

Equation 2.7

$$PZC = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2} + pK_e).$$

Equation 2.8

2.3.3.1.3. Expression de la constant de dissociation K_d

L'analyse des simulations de dynamique aux paragraphes 2.2.2.2 et 2.3.2.2 révèle que la formation des groupes $TiOH$ et Ti_2OH dépend en grande partie de la déprotonation du groupement $TiOH_2^+$. L'idée a été d'utiliser cette dépendance pour exprimer le point de charge nulle en fonction d'une seule constante d'acidité.

La constante K_d est définie comme la constante de la réaction de dissociation d'une molécule d'eau qui laisse la charge de surface inchangée [**Cheng, *2010***]. En effectuant la différence des équilibres donnés aux Equation 2.3 et 2.4, une expression de K_d est ainsi obtenue en fonction de K_{a1} et K_{a2} (Equation 2.9) :

$$Ti_2O^- + TiOH_2^+ \rightleftarrows Ti_2OH + TiOH \qquad K_d = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}\left(= \frac{[Ti_2OH][TiOH]}{[Ti_2O^-][TiOH_2^+]}\right).$$

Equation 2.9

La constante K_d correspond à un paramètre d'exploitation directe des simulations de dynamique moléculaire. Compte tenu des expressions littérales de K_{a1} et K_{a2} (Equations 2.3 et 2.4), elle peut en effet être exprimée à partir des proportions en hydroxyles OH_t et OH_b en fonction de la température du Tableau 2.3.1.

En insérant cette expression dans l'Equation 2.8, le point de charge nulle peut alors s'écrire (Equation 2.10) :

$$PZC = \frac{1}{2}(pK_e - logK_d) + pK_{a1}.$$

Equation 2.10

De cette manière, la détermination du point de charge nulle en fonction de la température revient donc à calculer uniquement la constante d'acidité K_{a1} (pK_{a1}), les autres paramètres étant issues de la littérature et des simulations de dynamique moléculaire de ce travail, respectivement.

2.3.3.1.4. Expression du point de charge nulle

D'après les simulations de dynamique à l'interface, la dissociation d'une molécule d'eau de la première couche adsorbée (représentée par le groupement $TiOH_2^+$) se réalise par l'intermédiaire d'un ion H_3O^+ formé sur une molécule de la solution qui donne un hydroxyle terminal OH_t (représenté par le groupement $TiOH$). L'équilibre associé est alors exprimé à l'Equation 2.11 :

$$TiOH + H_3O^+ \rightleftarrows TiOH_2^+ + H_2O,$$

Equation 2.11

D'après Cheng *et al.*, cet équilibre est équivalent à celui de l'Equation 2.3 et peut par conséquent servir à déterminer la constante d'acidité K_{a1} (pK_{a1}). Ainsi, le pK_{a1} est obtenu à partir de l'Equation 2.12 :

$$pK_{a1} = pK_{aH_3O^+} - \frac{1}{2{,}30kT}\Delta A_1,$$

Equation 2.12

où le paramètre $pK_{aH_3O^+}\left(= -log\left[\rho_{H_2O}/\rho_{c^0}\right]\right)$, dépendant de la température avec ρ_{c^0}=1g.cm^{-3}, est fourni par la littérature. Le terme ΔA_1 correspond à la barrière d'énergie déterminée au paragraphe 2.3.2.2.

Au final, l'expression du point de charge nulle en fonction de la température est la suivante (Equation 2.13) :

$$PZC = pK_{aH_3O^+} - \frac{1}{2{,}30kT}\Delta A_1 + \frac{1}{2}(pK_e - logK_d).$$

Equation 2.13

2.3.3.2. Application numérique

Le Tableau 2.3.2 regroupe les points de charge nulle estimés pour le TiO_2 rutile en fonction de la température, ainsi qu'une représentation graphique à la Figure 2.3.6. Malgré une construction de la méthode à partir des simulations à l'interface eau / TiO_2 (§ 2.3.3.1.4), la méthode a également été appliquée au cas de l'adsorption de la monocouche d'eau seule. L'ensemble des résultats est comparé aux données expérimentales **[Machesky, *1998*]**.

Température (K)	**293**	**350**	**425**
PZC *	4,2** / 4,0	3,8 / 3,7	3,3 / 3,4
PZC **(Machesky)**[1]	5,4	4,8	4,4

Tableau 2.3.2 : Application numérique * (pour l'adsorption monocouche/multicouche respectivement), ** (à 270 K), [1][Machesky, *1998*].

Malgré un écart moyen de 1,1 unité pH, les données estimées suivent clairement la tendance des données expérimentales jusqu'à 425 K [**Machesky, *1998***]. On note également un bon accord avec la donnée de Cheng *et al*. [**Cheng, 2010**] de 4 à 330 K. D'un point de vue méthodologique, on peut aussi observé que les résultats obtenus à partir de l'adsorption monocouche sont très proches de ceux calculés à partir de l'adsorption multicouche. Autrement dit, il semble possible d'estimer les points de charge nulle du TiO_2 rutile à partir

des simulations de l'adsorption d'une monocouche d'eau seule moins couteuse en temps calcul.

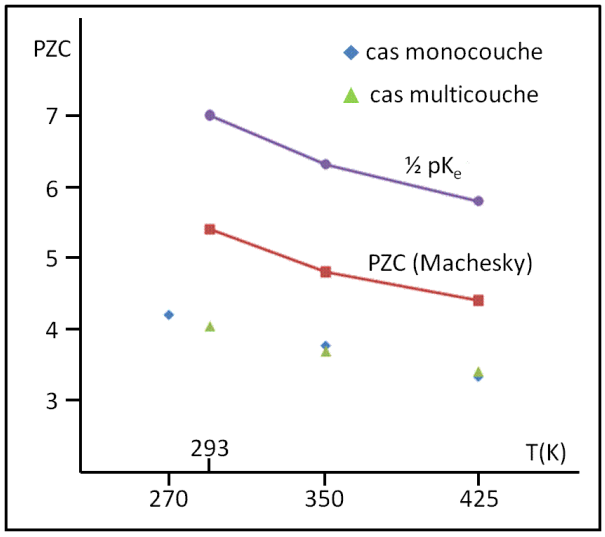


Figure 2.3.6 : Représentation graphique des données du Tableau 2.3.2.

L'origine de l'écart observé est multiple. Il peut provenir par exemple de l'utilisation d'un modèle de surface parfaite, i.e. sans défauts, donc loin du cas d'une surface réelle. Un autre point réside dans la détermination des barrières d'énergie de dissociation des molécules d'eau. La méthode de la bande élastique employée ne prend en effet pas en compte des aspects thermodynamiques des transferts de proton dans la mesure où elle détermine ces barrières à 0 K. En outre, il est peu probable que la dissociation ne se réalise que par un seul mécanisme compte tenu de la complexité des interactions à l'interface. Une voie d'amélioration possible consisterait donc à un meilleur traitement de la dissociation en considérant plus finement les états initiaux, finaux et de transition dans le calcul des barrières d'énergie. Dans le même ordre d'idée, l'introduction de termes additifs modélisant les aspects cinétiques de ces transferts permettrait d'affiner les résultats.

L'exploitation des simulations de dynamique moléculaire a permis de développer une méthode pour l'estimation des points de charge nulle des surfaces en fonction de la température. L'application numérique sur l'exemple du TiO_2 rutile donne des résultats cohérents avec les données expérimentales.

$$PZC = pK_{aH_3O^+} - \frac{1}{2{,}30kT}\Delta A_1 + \frac{1}{2}(pK_e - logK_d).$$

2.3.4. Bilan-synthèse

La structuration de l'eau à l'interface eau / TiO_2(110) rutile a été étudiée par dynamique moléculaire Born-Oppenheimer entre 293 et 425 K. L'eau se structure sur une épaisseur d'environ 4 à 5 Å au dessus de la surface avec une première couche O_{L1} adsorbée sur les atomes de titane Ti(5) à 2,17 Å environ, et une seconde couche O_{L2} localisée au dessus des atomes d'oxygène O_b à une distance moyenne de 3,80 Å. Dans cette configuration, les molécules O_{L1} se dissocient par l'intermédiaire des molécules O_{L2} bien que l'adsorption reste majoritairement sous forme moléculaire. Ainsi 11 et 14 % des molécules O_{L1} se dissocient à 293-350 et 425K, alors que 14, 15 et 17 % d'hydroxyle OH_b se forment respectivement. L'exploitation de ces données a permis de calculer des points de charge nulle de 4,0 ; 3,7 et 3,4 à 293, 350 et 425 K, respectivement. Dans le cas de la monocouche, les points de charge nulle déterminés valent 4,2 ; 3,8 et 3,3 à 270, 350 et 425 K.

Conclusion

Ce chapitre a étudié l'adsorption monocouche et multicouche de l'eau sur la face (110) du TiO_2 rutile par dynamique moléculaire Born-Oppenheimer en fonction de la température. Il a été démontré l'importance du modèle de surface pour la représentation du comportement dynamique des molécules d'eau. L'emploi d'un modèle de surface à cinq couches atomiques (dont la centrale est gelée aux positions du cristal) permet de décrire correctement l'adsorption de l'eau sur le TiO_2.

Dans le cas de la monocouche d'eau, la dissociation des molécules s'effectue dès 270 K selon deux mécanismes successifs. La dissociation débute par le transfert direct de protons des molécules adsorbées sur les atomes de titane Ti(5) vers les atomes d'oxygène pontant O_b formant deux hydroxyles : un terminal OH_t sur un atome de titane Ti(5) et un pontant OH_b sur un atome d'oxygène O_b. La dissociation se poursuit ensuite par l'échange de protons entre l'hydroxyle OH_t et une molécule voisine en raison des interactions latérales dans la direction [001]. Malgré une bonne description de la dissociation à l'échelle locale sur la surface de taille 2×3 (117,25 $Å^2$), il est cependant nécessaire d'utiliser une surface de taille minimale 2×5 (195,41 $Å^2$) pour décrire correctement les taux de dissociation en fonction de la température. Dans ces conditions, la monocouche d'eau se dissocie partiellement à hauteur de 20, 25 et 33 % à 270, 350 et 425 K respectivement.

La structuration de l'eau se réalise sur une épaisseur de 4 à 5 Å au dessus de la surface sur deux niveaux. Le premier niveau correspond aux molécules adsorbées sur les atomes de titane Ti(5) à une altitude de 2,17 Å, alors que le second est localisé à 3,80 Å au dessus des atomes d'oxygène O_b. En raison des liaisons hydrogène entre les niveaux structurés, la première couche d'hydratation se dissocie partiellement mais reste majoritairement sous forme moléculaire. Dans ces conditions, la première couche d'hydratation se dissocie à hauteur de 11 et 14 % à 293-350 et 425 K respectivement, alors que les atomes d'oxygène O_b se protonent à 14, 15 et 17 % respectivement.

Enfin, une méthode d'estimation des points de charge nulle (PZC) des surfaces en fonction de la température a été développée à partir des résultats de dynamique moléculaire. L'évolution des PZC en fonction de la température est calculée avec des valeurs moyennes de 4,1 ; 3,8 et 3,4 unité pH à 293, 350 et 425 K respectivement.

Références

[**Beck, *2005***] : T. J. Beck, A. Klust, M. Batzil, U. Diebold, C. Di Valentin, A. Tilocca, A. Selloni, *Surf. Sci.* ***591*** *(2005) L267*

[**Bolt, *1982***] : G. H. Bolt, W. H. van Riemsdijk, *Soil Chemistry B, Physico-Chemical Models. Elsevier, Amsterdam (1982)*

[**Brinkley, *1998***] : D. Brinkley, M. Dietrich, T. Engel, P. Farrall, G. Gantner, A. Schafer, A. Szuchmacher, *Surf. Sci.* ***395*** *(1998) 292*

[**Bullard, *2006***] : J. W. Bullard, M. J. Cima, *Langmuir* ***22*** *(2006) 10264*

[**Catalette, *1998***] : H. Catalette, J. Dumonceau, P. Ollar, *J. Contam. Hydrol.* ***35*** *(1998) 151*

[**Charlton, *1997***] : G. Charlton, P. B. Howes, C. L. Nicklin, P. Steadman, J. S. G. Taylor, C. A. Muryn, S. P. Harte, J. Mercer, R. McGrath, D. Norman, T. S. Turner, G. Thornton, *Phys. Rev. Lett.* ***78*** *(1997) 495*

[**Cheng, *2010***] : J. Cheng, M. Spirk, *J. Chem. Theory. Comput.* ***6*** *(2010) 880*

[**Fahmi, *1994***] : A. Fahmi, C. Minot, *Surf. Sci.* ***304*** *(1994) 343*

[**Fitts, *2005***] : J. P. Fitts, M. L. Machesky, D. J. Wesolowski, X. Shang, J. D. Kubicki, G. W. Flynn, T. F. Heinz, K. B. Eisenthal, *Chem. Phys. Lett.* ***411*** *(2005) 399*

[**Fokkink, *1989***] : L. G. J. Fokkink, A. de Keizer, J. Lyklema, *J. Colloid Interface Sci.* ***127*** *(1989) 116*

[**Goniakowski, *1996***] : J. Goniakowski, M. J. Gillian, *Surf. Sci.* ***350*** *(1996) 145*

[**Hammer, *1999***] : B. Hammer, L. B. Hansen, L. K. Nørskov, *Phys. Rev. B* ***59*** *(1999) 7413*

[**Harris, *2004***] : L. A. Harris, A. A. Quong, *Phys. Rev. Lett.* ***93*** *(2004) 029601*

[**Henderson, *1996***] : M. A. Henderson, *Langmuir* ***12*** *(1996) 5093*; M. A. Henderson, *Surf. Sci.* ***355*** *(1996) 151*

[**Henderson, *2002***] : M. A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* ***46*** *(2002)*

[**Hugenschmidt, *1994***] : M. B. Hugenschmidt, L. Gamble and C. T. Campbell, *Surf. Sci.* ***302*** *(1994) 329*

[**Humphrey, *1996***] : W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, ***14*** *(1996) 33*

[**Hunter, 1981**] : R. J. Hunter, *Zeta potentiel in colloid science :Principles and apllications, Academic Press, London (1981)*

[**Jones, *1971***] : P. Jones, J. A. Hockey, *Trans. Faraday Soc.* ***(1971)*** *2669* ; P. Jones, J. A. Hockey, *Trans. Faraday Soc.* ***(1971)*** *2679*

[**Jug, *2005***] : K. Jug, N. N.Nair, T. Bredow, *Surf. Sci.* ***590*** *(2005) 9*

[**Kavan, *1996***] : L. Kavan, M. Gratzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, H. J. Scheel, *J. Am. Chem. Soc.* ***118*** *(1996) 6716*

[**Kurtz, *1989***] : R. L. Kurtz, R. Stockbauer, T. E. Madey, E. Roman, J. L. de Segovia, *Surf. Sci.* ***218*** *(1989) 178*

[**Lamanna, *1994***] : R. Lamanna, M. Delmelle, S. Cannistraro, *Phys. Rev. E* ***49*** *(1994) 2841*

[**Lindan, *1996***] : P. J. D. Lindan, N. M. Harrison, J. M. Holender, M. J. Gillan, *Chem. Phys. Lett.* ***261*** *(1996) 246.*

[**Lindan, *1998***] : P. J. D. Lindan, N. M. Harrison, M. J. Gillan, *Phys. Rev. Lett.* ***80*** *(1998) 762.*

[**Liu, *2010***] : L. M. Liu, C. Zhang, G. Thornton, A. Michaelides, *Phys. Rev. B* ***82*** *(2010) 161415(R)*

[**Machesky, *1998***] : M. L. Machesky, D. J. Wesolowsky, D. A. Palmer, K. Ichiro-Hayashi, *J. Colloid Interface Sci.* ***200*** *(1998) 298*

[**Mamontov, *2008***] : E. Mamontov, D. J. Wesolowski, L. Vlcek, P. T. Cummings, J. Rosenqvist, W. Wang, D. R. Cole, *J. Phys. Rev. C* ***112*** *(2008) 12334*

[**Muscat, *2002***] : J. Muscat, V. Swamy, N. M. Harrison, *Phys. Rev. B* ***65*** *(2002) 224112*

[**Ordoñez-Regil, *2003***] : E. Ordoñez-Regil, R. Drot, E. Simoni, *J. Colloid Interface Sci.* ***263*** *(2003) 391*

[**Parks, *1990***] : G. A. Parks, *« Surface energy and adsorption at mineral interfaces:an introduction in Mineral - Water Interface Geochemistry ». M. F. HOCHELLA and A. F. WHITE Edition (1990)*

[**Perron, *2007***] : H. Perron, *Thèse de l'Université de Paris-Sud (2007)* ; H. Perron, J. Vandenborre, C. Domain, R. Drot, J. Roques, E. Simoni, J. -J. Ehrhardt, H. Catalette, *Surf. Sci.* ***601*** *(2007) 518*

[**Předota, *2004***] : M. Předota, A. V. Bandura, P. T. Cummings, J. D. Kubicki, D. J. Wesolowski, A. A. Chialvo, L. Machesky, *J. Phys. Rev. B* ***108*** *(2004) 12049*

[**Primet, *1971***] : M. Primet, P. Pichat, M. -V. Mathieu, *J. Phys. Chem.* ***75*** *(1971) 1216*

[**Schaub, *2001***] : R. Schaub, P. Thostrup, N. Lopez, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J. K. Nørskov, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* ***87*** *(2001) 266104*

[**Schindler, *1987***] : P. W. Schindler, W. Stumm, *Aquatic Surface Chemistry, W. Stumm Edition, Academic Press, New York (1987)*

[**Schoonen, *1994***] : M. A. A. Schoonen, *Geochim. Cosmochim. Acta* ***58*** *(1994) 2845*

[**Sverjensky, *1996***] : D. A. Sverjensky, N. Sahai, *Geochim. Cosmochim. Acta* ***60*** *(1996) 3773*

[**Taylor, *2005***] : C. D. Taylor, M. Neurock, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* ***9*** *(2005) 49*

[**Tewari, *1972***] : P. H. Tewari, A. W. McClean, *J. Colloid Interface Sci.* ***40*** *(1972) 267*

[**Tewari, *1976***] : P. H. Tewari, A. B. Campbell, *J. Colloid Interface Sci.* ***55*** *(1976) 531*

[**Thamaphat, *2008***] : K. Thamaphat, P. Limsuwan, B. Ngotawornchai, *Kasetsart J. Nat. Sci.* ***42*** *(2008) 357*

[**Walle, *2009***] : L. E. Walle, A. Borg, P. Uvdal, A. Sandell, *Phys. Rev. B* ***80*** *(2009) 235436-1*

[**Ye, *1997***] : X. Ye, J. Sha, Z. Jiao, L. Zhang, *Nanostructured Materials* ***8*** *(1997) 919*

[**Yoganarasimhan, *1962***] : S. R. Yoganarasimhan, C. N. R. Rao, *J. Chem. Soc.: Faraday Transactions* ***58*** *(1962) 1579*

[**Zhang, *2003***] : C. Zhang, P. J. D. Lindan, *J. Chem. Phys.* ***118*** *(2003) 4620* ; C. Zhang, P. J. D. Lindan, *J. Chem. Phys.* ***119*** *(2003) 91*

Chapitre 3 : *Comportement de l'ion uranyle à l'interface eau / TiO_2(110) rutile*

INTRODUCTION **104**

3.1. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE **105**

3.1.1. L'URANIUM EN SOLUTION 105
3.1.2. L'ION URANYLE A L'INTERFACE EAU / TiO_2(110) RUTILE 107
3.1.3. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA RETENTION D'IONS AUX INTERFACES LIQUIDE / SOLIDE. 109

3.2. SIMULATION DU COMPORTEMENT DE L'ION URANYLE EN SOLUTION **110**

3.2.1. CONSTRUCTION DE LA CELLULE DE SIMULATION 111
3.2.2. STRUCTURE DE L'ION URANYLE EN SOLUTION 112
3.2.3. OPTIMISATION DES PARAMETRES DE SIMULATION 114
3.2.3.1. Effet de la fonctionnelle *114*
3.2.3.2. Effet de l'énergie de coupure *116*
3.2.4. DYNAMIQUE DES SPHERES DE SOLVATATION 118
3.2.5. BILAN-SYNTHESE 120

3.3. SIMULATION DE L'ION URANYLE A L'INTERFACE EAU / TiO_2(110) RUTILE **121**

3.3.1. CONSTRUCTION DES CELLULES DE SIMULATION 121
3.3.2. STRUCTURE DE L'ION URANYLE A L'INTERFACE EAU / TiO_2 123
3.3.2.1. Analyse structurale *124*
3.3.2.2. Analyse vibrationnelle *127*
3.3.3. EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA RETENTION DE L'ION URANYLE A L'INTERFACE EAU / TiO_2 129
3.3.3.1. Cas du complexe bb *130*
3.3.3.2. Cas du complexe bt *132*
3.3.4. BILAN-SYNTHESE 134

CONCLUSION **135**

REFERENCES **136**

Introduction

Le stockage en couches géologiques profondes est une solution envisagée pour la gestion des déchets nucléaires de haute activité et à vie longue. Basé sur le concept de multi-barrières, la sûreté à long terme du stockage est conditionnée par la capacité des différentes barrières à retenir les radionucléides [**Drot,** ***1998***]. Suite à la perte d'intégrité de la matrice de stockage par exemple, l'adsorption sur des surfaces minérales constituant les couches géologiques est un des processus majeurs de rétention. La description fine (i.e. à l'échelle microscopique) de l'adsorption des radioéléments aux interfaces eau / surface minérale apparaît donc indispensable pour évaluer la capacité du milieu naturel à ralentir leur migration vers la géosphère [**Lomenech,** ***2003***].

Compte tenu de la complexité des interactions à ces interfaces [**Vandenborre,** ***2005***], les calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité correspondent à une méthode de choix qui permet d'accéder aux caractéristiques microscopiques de tels systèmes. Cette méthode a permis de décrire les propriétés structurales et énergétiques du système UO_2^{2+} / TiO_2, considéré comme un système représentatif, dans le vide à 0 K [**Perron,** ***2006***] [**Perron,** ***2007***] en accord avec les données expérimentales [**Den Auwer,** ***2003***] [**Vandenborre,** ***2005***]. Néanmoins, afin de caractériser plus finement ce système, il est nécessaire de considérer d'autres paramètres tels que le solvant, la température et les aspects dynamiques. Ce chapitre est dédié à l'étude de l'ion uranyle à l'interface eau / TiO_2(110) rutile par dynamique moléculaire Born-Oppenheimer, l'objectif étant de compléter les résultats obtenus par le calcul statique dans le vide à 0 K et de valider l'approche dynamique moléculaire pour son utilisation à des fins prédictives.

Après avoir présenté les principales données expérimentales et théoriques connues, le comportement de l'ion uranyle seul en solution va être étudié en fonction de la température. Cette étape constitue un point crucial de ce travail car elle va permettre de comprendre les effets de solvatation sur le comportement de l'ion. En exploitant ces résultats et les conclusions du chapitre 2, le comportement de l'ion uranyle à l'interface eau / TiO_2 à température ambiante va être étudié et comparé aux données expérimentales afin de valider la méthode dynamique moléculaire pour la description d'un tel système. Une fois validée, la méthode va être utilisée à des fins prédictives pour caractériser l'effet de la température sur la

rétention de l'ion uranyle à l'interface eau/TiO_2 et étendre la méthode à l'étude d'un système d'intérêt industriel (dans le chapitre 4).

3.1. Synthèse bibliographique

3.1.1. L'uranium en solution

En solution, l'uranium apparaît sous quatre degrés d'oxydation variant de +III à +VI en fonction des conditions expérimentales (pH, température…). Le diagramme de spéciation (Figure 3.1.1) obtenu par Vandenborre *et al.* ([U] = 10^{-4} M, milieu $NaClO_4$ 0,1 M) montre que l'ion UO_2^{2+} (U(VI)) est l'espèce majoritaire jusqu'à un pH de l'ordre de 4 [**Vandenborre, *2005***]. Sous cette forme, l'uranium est caractérisé par une forte solubilité et une grande mobilité comparées à la forme U(IV).

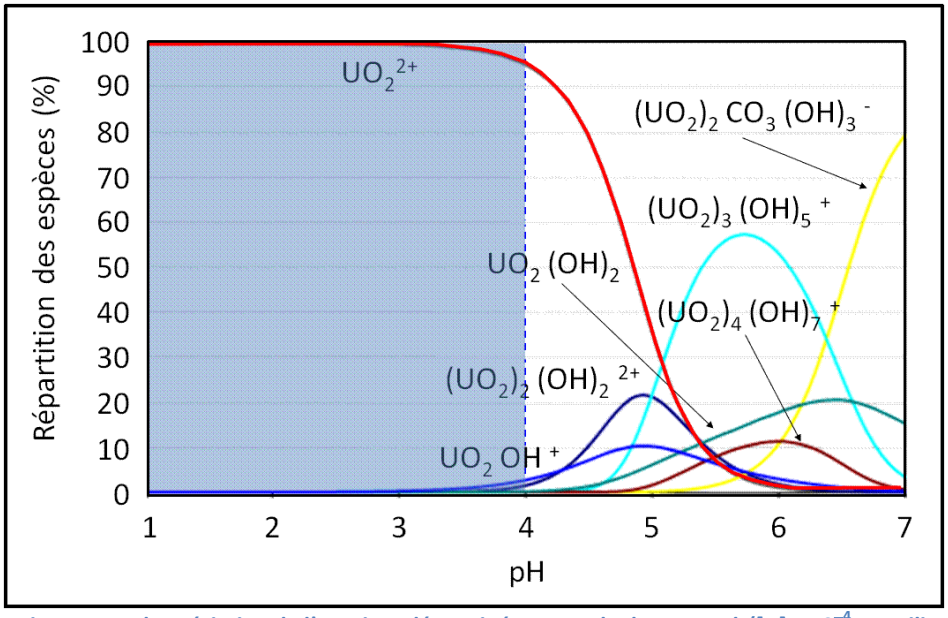


Figure 3.1.1 : Diagramme de spéciation de l'uranium déterminé par Vandenborre *et al.* ([U] = 10^{-4} M, milieu $NaClO_4$ 0,1 M) [Vandenborre, *2005*].

Expérimentalement, la structure de l'ion UO_2^{2+} (Figure 3.1.2) a principalement été déterminée par résonance magnétique (e.g. [**Åberg, *1983***] [**Bardin, *1998***]), par diffraction X [**Åberg, *1983***] [**Neuefeind, *2004***] [**Soderholm, *2005***] et par spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) [**Sémon, *2001***] [**Den Auwer, *2003***]. L'ensemble des données expérimentales montre que l'ion se présente sous la forme d'une molécule linéaire avec une double liaison U-O_{yle} égale à 1,77 ± 0,02 Å et un angle ϕ(O_{yle}-U-O_{yle}) de 180° [**Den Auwer, *2003***]. Perron *et al.* ont rapporté que le signal caractéristique de l'ion peut néanmoins

être détecté jusqu'à une torsion de l'angle de 20° [**Perron, *2008***]. Les données expérimentales indiquent également que l'eau se structure significativement sur deux couches de solvatation autour de l'ion. La première sphère de solvatation, dénotée O_{1st} (Figure 3.1.2), se compose de cinq molécules d'eau qui évoluent dans le plan équatorial de l'ion à une distance d(U-O_{1st}) de 2,42 ± 0,02 Å. D'après le groupe de travail de Neuefeind et Soderholm [**Neuefeind, *2004***] [**Soderholm, *2005***], un équilibre entre une structure quatre et cinq fois coordinée est possible selon les conditions de la solution (Equation 3.1) :

$$[UO_2(H_2O)_5]^{2+} \rightleftarrows [UO_2(H_2O)_4]^{2+} + H_2O.$$

Equation 3.1

La seconde sphère, dénotée O_{2nd} ($O_{2nd\text{-}éq}$ et $O_{2nd\text{-}ap}$ sur la Figure 3.1.2), admet un rayon moyen d(U-O_{2nd}) d'environ 4,44 Å [**Åberg, *1983***] [**Neuefeind, *2004***] [**Soderholm, *2005***]. Contrairement à la première sphère O_{1st}, la connaissance précise de la structure, de la composition et de la dynamique de cette sphère est difficilement accessible à partir des données expérimentales [**Nichols, *2008***]. La seule information (à notre connaissance) provient des travaux par diffraction X d'Åberg *et al.* [**Åberg, *1983***] qui ont déterminé une composition de quatorze molécules d'eau.

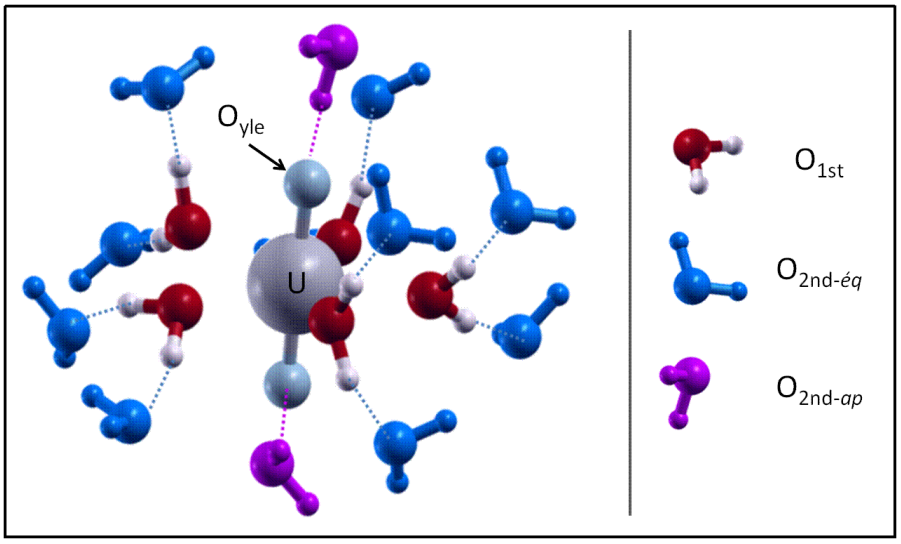


Figure 3.1.2 : Un exemple d'une structure de l'ion uranyle en solution.

L'ion uranyle a également été étudié avec des approches théoriques. Par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), Perron *et al.* [**Perron, *2006***] [**Perron, *2007***] ont calculé la structure pentahydratée de l'ion dans le vide à 0 K avec des paramètres structuraux : d(U-

O_{1st}) =2,46 Å, d(U-O_{yle}) = 1,78 Å et ϕ(O_{yle}-U-O_{yle}) = 179,7°. En considérant le solvant de manière explicite, d'autres études par DFT [**Siboulet, *2006***] mais surtout par dynamique moléculaire Car-Parrinello [**Bühl, *2005***] [**Bühl, *2006***] [**Nichols, *2008***] [**Bühl, *2009***] ont permis de compléter les données expérimentales. D'un point de vue structural, l'ensemble de ces travaux a calculé des paramètres cohérents avec des distances d(U-O_{1st}) =2,46 Å, d(U-O_{yle}) = 1,77 Å et d(U-O_{2nd}) = 4,60 Å. La composition de la seconde sphère de solvatation O_{2nd} a également été déterminée. Elle se compose d'une part de dix molécules d'eau dans le plan équatorial de l'ion, dénotées $O_{2nd\text{-}éq}$ (Figure 3.1.2), qui forment des liaisons hydrogène avec les cinq molécules de la première sphère de solvatation O_{1st} ; d'autre part entre 4 et 6 molécules en position apicale, dénotées $O_{2nd\text{-}ap}$ (Figure 3.1.2), qui forment des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène O_{yle}. D'un point de vue dynamique, les simulations de Nichols *et al.* à 300 K n'ont révélé aucun échange de molécules entre la première et la seconde sphère sur des temps simulés de l'ordre de 20 ps [**Nichols, *2008***]. Cependant, les molécules de la seconde sphère $O_{2nd\text{-}éq}$ et $O_{2nd\text{-}ap}$ peuvent s'échanger avec le solvant selon un mécanisme majoritairement dissociatif, i.e. que l'échange s'effectue simultanément après le départ d'une molécule O_{2nd} vers le solvant.

3.1.2. L'ion uranyle à l'interface eau / TiO_2(110) rutile

Dans le cadre de l'étude en champ proche du stockage des déchets nucléaires en couches géologiques profondes, le système ion uranyle à l'interface eau / TiO_2(110) rutile a été utilisé en tant que modèle représentatif par de nombreuses études expérimentales et théoriques.

En utilisant les spectroscopies EXAFS et XANES (X-Ray Absorption Near Edge Stucture), Den Auwer *et al.* [**Den Auwer, *2003***] ont montré que l'ion uranyle peut former deux complexes bidentates par un mécanisme de sphère interne (avec la création de deux liaisons uranium / oxygène de surface) sur des monocristaux orientés de TiO_2(110) et qu'aucun phénomène d'agrégation uranium-uranium n'a été observé pour une concentration en uranium de 10^{-6} M. D'un point de vue structural, la liaison uranium / oxygène de surface admet une distance d(U-$O_{surface}$) moyenne de 2,32 Å, la première couche de solvatation O_{1st} composée de trois molécules d'eau évolue à 2,47 Å de l'ion uranyle, alors que la distance d(U-O_{yle}) vaut 1,78 Å.

Par la suite, Vandenborre *et al.* [**Vandenborre, *2005***] [**Vandenborre, *2007***] ont proposé de coupler différentes techniques de spectroscopie complémentaires DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform), TRLFS (Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy) et XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) pour caractériser plus finement les complexes formés dans les mêmes conditions expérimentales. Les analyses par spectroscopie DRIFT ont ainsi mis en évidence l'existence de deux complexes impliquant des hydroxyles pontant OH_b (ou atomes d'oxygène pontant O_b) et terminaux OH_t (ou atomes d'oxygène O_t) en fonction du pH (≤ 4). D'après les spectres TRLFS, le complexe à bas pH se forme sur un site plus réactif (dit site fort) associé à une série de bande (492/514/537 ± 2 nm) et un temps de vie de 55 µs ± 10 %, l'autre complexe plus présent à haut pH se forme sur un site moins réactif (site faible) caractérisé par une série de bande (498/520/545 ± 2 nm) et un temps de vie de 185 µs ± 10 %. La spectroscopie XPS a révélé que la proportion relative des deux complexes est modifiée lorsque le pH augmente. En utilisant les résultats de Den Auwer *et al.*, les auteurs ont ainsi conclu que le complexe majoritaire à bas pH se forme sur deux atomes d'oxygène O_b, le complexe *bb*, alors que le complexe à plus haut pH se forme sur des atomes d'oxygène O_t et O_b, le complexe *bt*. La Figure 3.1.3 illustre les complexes *bb* (Figure 3.1.3-a) et *bt* (Figure 3.1.3-b). La première sphère de solvatation O_{1st} composée de trois molécules d'eau est volontairement omise.

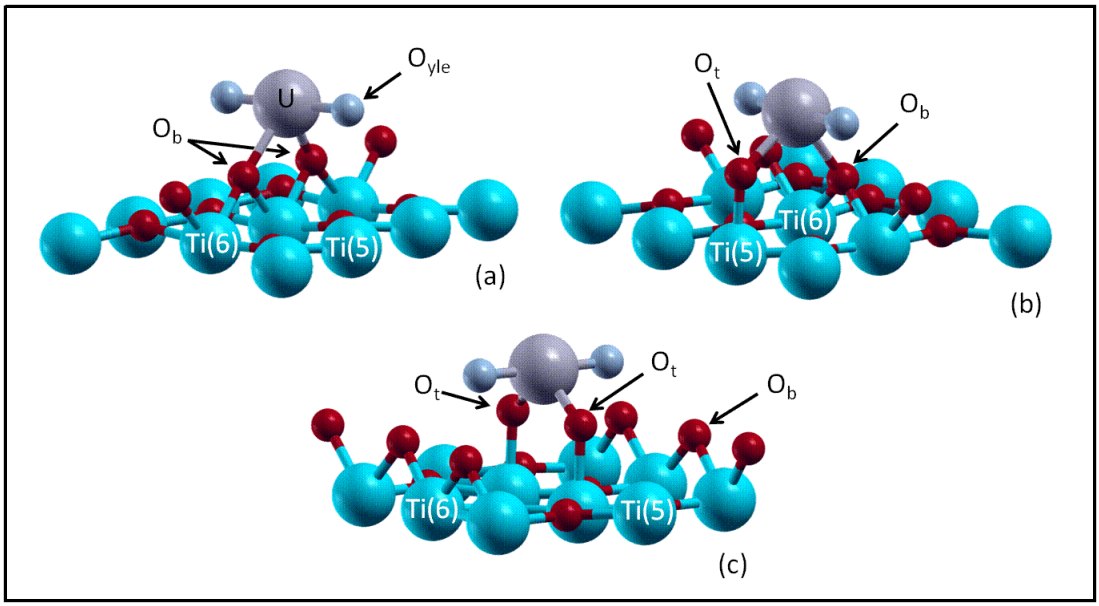


Figure 3.1.3 : Représentation des complexes de l'ion uranyle sur la face (110) du TiO_2 rutile (a) *bb*, (b) *bt* et (c) *tt*. La première sphère de solvatation n'est pas représentée, ainsi que la protonation des atomes d'oxygène O_t et O_b.

Par le calcul DFT, Perron *et al.* [**Perron, *2006***] [**Perron, *2007***] ont modélisé les complexes de l'ion uranyle sur la face (110) du TiO_2 rutile observés par Den Auwer *et al.* et Vandenborre *et al.*. En plus des complexes *bb* et *bt*, un troisième complexe *tt* sur deux atomes d'oxygène O_t (Figure 3.1.3-c) a été envisagé sur la surface hydratée de taille 2×3 (13,15×8,91 Å) représentée par une épaisseur de cinq couches atomiques dont la centrale est gelée. Il en ressort que les complexes *bb* et *bt* sont les complexes les plus stables (le complexe *bb* étant plus stable de 0,05 eV). Le complexe *tt* est moins stable que les deux autres (ΔE = 0,18 eV par rapport au complexe *bb*) expliquant pourquoi il n'est pas observé expérimentalement. D'un point de vue structural, les paramètres obtenus sont cohérents avec les données expérimentales : $d(U\text{-}O_{yle})$ = 1,87 Å, $d(U\text{-}O_{surface})$ = 2,29 Å, $d(U\text{-}O_{1st})$ = 2,62 Å en moyenne. En utilisant le calcul DFT dans une approche localisée, Perron *et al.* ont également caractérisé le caractère iono-covalent de la liaison ion uranyle / surface en calculant les transferts de charge de la surface vers l'ion. Ces données seront amplement détaillées et exploitées dans la suite (cf § 3.3.2.2).

3.1.3. Influence de la température sur la rétention d'ions aux interfaces liquide / solide.

La plupart des données expérimentales sur la rétention d'ions aux interfaces liquide / solide traitent exclusivement de l'effet du pH à une température constante, le plus souvent à 293 K [**Kosmulski, *1997***] [**Catalette, *1998***] [**Ordoñez-Regil, *2003***]. Cependant étant donnée l'influence de la température sur la réactivité des surfaces (constante d'acidité) [**Schoonen, *1994***], il est nécessaire d'en étudier l'effet sur la rétention des ions.

D'après des études expérimentales sur divers substrats, il apparaît que l'adsorption de cations augmente avec l'élévation de la température [**Tertre, *2006***] [**Pivovarov, *2001***] [**Angove, *1998***]. Compte tenu de la diminution du point de charge nulle des surfaces avec la température pour un grand nombre de substrats [**Machesky**, ***1998***], la rétention de cations peut tout d'abord être favorisée sur une surface de plus en plus négative. La rétention de cations peut également être renforcée avec la température suite à la probable diminution du nombre de molécules composant leurs sphères de solvatation [**Karasyova, *1999***] [**Almazan, *2008***] [**García, *2009***]. Cette hypothèse se base sur des observations du comportement de

cations en solution par des études de spectroscopie et de dynamique moléculaire classique [**Driesner, *1998***] [**Wallen, *1998*]** [**Machesky, *2001***].

Compte tenu des résultats obtenus jusqu'ici, l'utilisation de la dynamique moléculaire *ab initio* permettrait de mieux caractériser l'évolution de la rétention de l'ion uranyle en fonction de la température.

L'ion uranyle U(VI) a été étudié en solution et aux interfaces eau / solide par différentes techniques expérimentales (e.g. EXAFS, TRLFS) et la modélisation moléculaire (e.g. calcul DFT statique, dynamique moléculaire *ab initio*) à température ambiante. Il en ressort une bonne complémentarité et cohérence des données déterminées. Tout d'abord, les paramètres structuraux en solution ont été calculés avec d(U-O_{yle}) = 1,77 Å, d(U-O_{1st}) = 2,46 Å et d(U-O_{2nd}) = 4,60 Å. Chacune des cinq molécules d'eau composant la première sphère de solvatation O_{1st} forme deux liaisons hydrogène avec dix molécules de la seconde sphère de solvatation en position équatoriale $O_{2nd\text{-}éq}$. La position apicale est composée entre 4 et 6 molécules $O_{2nd\text{-}ap}$ localisées autour des atomes d'oxygène O_{yle}. Les simulations de dynamique moléculaire ont montré que les molécules de la sphère O_{1st} sont relativement immobiles, contrairement à celles des sphères $O_{2nd\text{-}éq}$ et $O_{2nd\text{-}ap}$ qui peuvent s'échanger avec le solvant. En considérant l'interface eau / TiO_2, l'ion uranyle forme deux complexes (*bb* et *bt*) dont l'ordre de stabilité établi par le calcul DFT statique est cohérent avec les données expérimentales. Néanmoins, peu de données expérimentales et théoriques ont été publiées sur le comportement de l'ion en fonction de la température, tant en solution que sous forme adsorbée.

3.2. Simulation du comportement de l'ion uranyle en solution

Les interactions aux interfaces liquide / solide étant assez complexes [**Vandenborre, *2005***], il apparaît nécessaire de distinguer l'influence des différentes contributions sur la rétention de l'ion (effet de la structuration de l'eau, effet du solvant). Dans ce paragraphe, le comportement de l'ion uranyle seul en solution entre 293 et 425 K est présenté. Une optimisation de certains paramètres de calculs (valeur de l'énergie de coupure E_{cut}, effet de la

fonctionnelle) est également effectuée afin de préparer les simulations de la rétention de l'ion uranyle en fonction de la température.

3.2.1. Construction de la cellule de simulation

D'après la synthèse bibliographique, il apparaît nécessaire de modéliser proprement la seconde sphère de solvatation de l'ion compte tenu de son apport sur le transfert de charge [**Siboulet, *2006***] et de sa dynamique [**Nichols, *2008***].

La cellule de simulation qui a été choisie correspond à une cellule cubique de taille 14,60 Å contenant un ion uranyle avec 104 molécules d'eau pour modéliser une masse volumique de 1 $g.cm^{-3}$ (Figure 3.2.1). Ce choix s'est appuyé sur les travaux par dynamique moléculaire Car-Parrinello de Nichols *et al* [**Nichols, *2008***] qui ont montré que la structure et la dynamique de l'ion uranyle et ses sphères de solvatation sont correctement décrites dans des cellules de taille 12,40 et 15,60 Å contenant 64 et 122 molécules, respectivement.

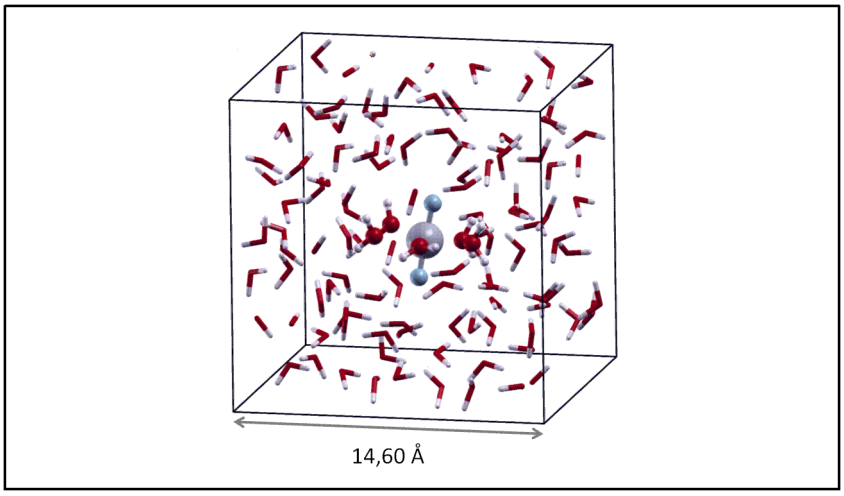


Figure 3.2.1 : Représentation de la cellule de simulation pour l'étude de l'ion uranyle en solution.

La construction de la cellule de simulation est effectuée par une série de relaxation et de dynamique moléculaire à 293 K avec les paramètres de calcul déterminés par Perron *et al.* [**Perron, *2007***]. L'ion a d'abord été introduit dans sa configuration pentahydratée optimisée au centre d'une boîte d'eau de 14,60 Å contenant 99 molécules (soit 104 molécules au total), qui a subi une dynamique préalable à 293 K sur 65 ps. Cette première étape a donné lieu à une première boucle de relaxation visant à réorganiser l'eau autour de l'ion et sa première sphère

de solvatation O_{1st} (conservés fixes). L'ensemble de la cellule a ensuite été relaxé (sans contrainte sur les atomes) afin d'intégrer la sphère O_{1st} au solvant. Par la suite, une dynamique à 293 K a été réalisée sur 19 ps pour construire la seconde sphère de solvatation O_{2nd}, les atomes d'oxygène de la sphère O_{1st} et l'ion uranyle ayant été figés. Enfin l'ensemble du système a de nouveau été relaxé (sans contrainte sur les atomes) avant d'effectuer l'étude proprement dite par dynamique moléculaire en fonction de la température. L'atome d'uranium a été conservé fixe afin d'éviter la translation globale du système.

3.2.2. Structure de l'ion uranyle en solution

A partir de la configuration générée au paragraphe précédent, la structure de l'ion uranyle en solution a été obtenue au cours d'une dynamique moléculaire à 293 K. La simulation a été effectuée sur 22 ps (dont 2 ps pour l'équilibre en température) avec la fonctionnelle GGA-PW91 et une énergie de coupure E_{cut} de 450 eV. La Figure 3.2.2 représente la distribution $g(U\text{-}O)_r$ des distances d(U-O) calculée sur 10 ps, ainsi que la distribution intégrée n(O) qui donne le nombre de molécules d'eau associé à chaque pic sur la distribution $g(U\text{-}O)_r$. Le détail des paramètres géométriques associés est reporté au Tableau 3.2.1, avec les données expérimentales et celles déterminées pour l'ion uranyle et sa première sphère de solvatation O_{1st} dans le vide également par dynamique 293 K.

Sur la distribution $g(U\text{-}O)_r$, le premier pic net centré à 1,82 Å est attribué aux deux atomes d'oxygène O_{yle} de l'ion. Le deuxième pic à 2,43 Å est associé à la première sphère de solvatation O_{1st} constituée de ses cinq molécules d'eau, alors que la seconde sphère O_{2nd} est représentée par le pic large entre 3,80 et 5,20 Å. La composition de cette dernière est calculée avec environ quinze molécules d'eau dont dix ($O_{2nd\text{-}éq}$) forment des liaisons hydrogène avec la sphère O_{1st} (2 molécules $O_{2nd\text{-}éq}$ pour 1 molécule O_{1st}) ; les molécules restantes ($O_{2nd\text{-}ap}$) localisées autour des atomes d'oxygène O_{yle} peuvent développer des liaisons hydrogène avec ces derniers, les molécules $O_{2nd\text{-}éq}$ et le solvant. Comparée aux données expérimentales [**Åberg,** ***1983***], la coordinence calculée est légèrement différente en raison de la qualité de l'intégration du pic d'une part, et de la dynamique des molécules en seconde sphère de solvatation d'autre part. Ce dernier point sera étudié au paragraphe 3.2.4.

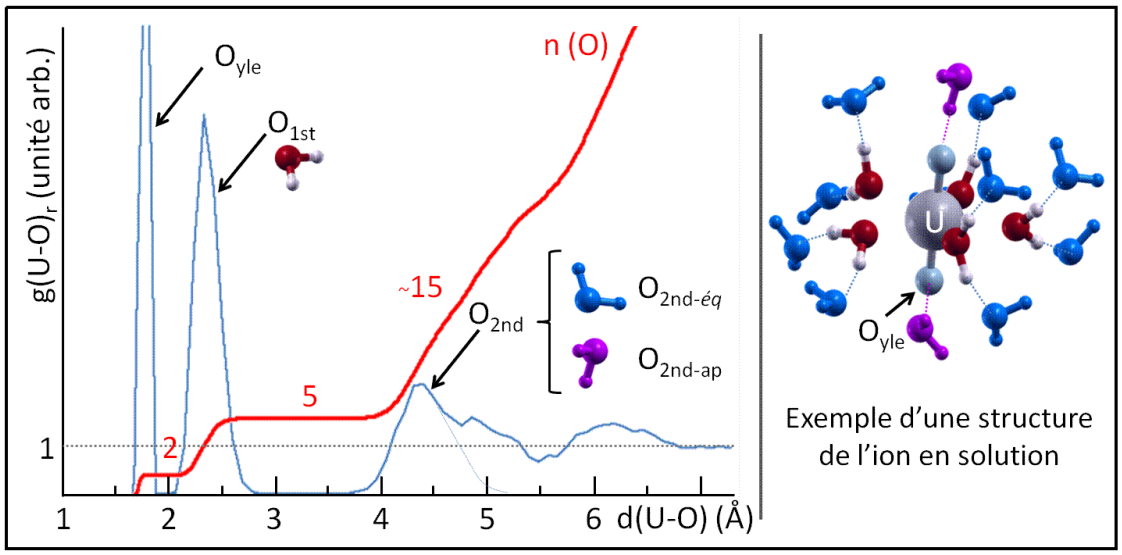


Figure 3.2.2 : Distribution $g(U\text{-}O)_r$ des distances d(U-O) calculée sur 10 ps à 293 K.

En comparaison aux résultats obtenus pour la structure pentahydratée dans le vide (Tableau 3.2.1), l'apport du solvant modifie clairement les données structurales avec la contraction du rayon de la première sphère de solvatation O_{1st} de – 0,07 Å environ, qui provoque l'élongation de la liaison U-O_{yle} d'environ + 0,04 Å ; l'angle ϕ(O_{yle}-U-O_{yle}) reste inchangé.

Système	Dans le vide	En solution	Exp.[1]
d(U-O_{yle}) (Å)	1,78 ± 0,04	1,82 ± 0,03	1,77 ± 0,02
ϕ(O_{yle}-U-O_{yle}) (°)	174	174	180
d(U-O_{1st}) (Å)	2,50 ± 0,08	2,43± 0,08	2,42± 0,02
n(O_{1st})	5	5	5
d(U-O_{2nd}) (Å)	nc	4,47 ± 0,41	4,44
n(O_{2nd})	nc	~15	14

Tableau 3.2.1 : Données structurales à 293 K associées à la Figure 3.2.2, comparées aux résultats par dynamique moléculaire Born-Oppenheimer dans le vide et expérimentaux [1]([Åberg, *1983*] [Bardin, *1998*], [Neuefeind, *2004*] [Sémon, *2001*] [Den Auwer, *2003*]).

L'eau se structure en deux sphères de solvatation autour de l'ion uranyle. La première sphère O_{1st} constituée de cinq molécules d'eau évolue dans le plan équatorial de l'ion à une distance d'environ 2,43 Å. A une distance moyenne de 4,57 Å, la seconde sphère O_{2nd} se compose d'une part de dix molécules $O_{2nd\text{-}éq}$ localisées dans le plan équatorial de l'ion et liées à la sphère O_{1st}, d'autre part de 4 à 6 molécules $O_{2nd\text{-}ap}$ autour des atomes d'oxygène O_{yle} en position apicale.

3.2.3. Optimisation des paramètres de simulation

Après avoir décrit la structure de l'ion en solution, l'objectif a été d'optimiser les paramètres de calcul pour les simulations de dynamique moléculaire, notamment pour l'étude à l'interface eau / TiO_2 (§ 3.3).

Malgré les bons résultats du jeu de paramètres déterminé par Perron *et al.* pour le calcul DFT statique dans le vide à 0 K [**Perron, 2007**], il a été nécessaire de l'optimiser à nouveau en raison du traitement explicite du solvant, coûteux en ressources informatiques par dynamique moléculaire. Dans un premier temps, l'optimisation s'est effectuée en comparant les deux fonctionnelles GGA-PW91 et GGA-PBE. Dans un second temps, l'optimisation proprement dite a été réalisée en étudiant l'effet de l'énergie de coupure E_{cut} sur le comportement de l'ion en solution en fonction de la température.

3.2.3.1. Effet de la fonctionnelle

La plupart des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* dans la littérature traitant de l'ion uranyle en solution privilégient l'approche Car-Parrinello et l'emploi de fonctionnelles autres que la GGA-PW91 telles que la GGA-PBE et la fonctionnelle hybride B3LYP. Ce paragraphe a pour objectif de montrer dans quelle mesure la fonctionnelle GGA-PW91 dans l'approche dynamique Born-Oppenheimer permet aussi de décrire correctement le comportement de l'ion uranyle en solution.

Les fonctionnelles GGA-PW91 et GGA-PBE ont d'abord été comparées d'un point de vue énergétique en calculant les énergies de solvatation E_{sol} (Equation 3.2) :

$$E_{sol} = \frac{E_{uranyle}^{isolé} + nE_{H_2O}^{isolée} - E([UO_2(H_2O)_n]^{2+})}{n},$$

Equation 3.2

où $E_{uranyle}^{isolé}$, $E_{H_2O}^{isolée}$ et $E([UO_2(H_2O)_n]^{2+})$ correspondent respectivement aux énergies de l'ion uranyle isolé, d'une molécule d'eau isolé et de l'ion uranyle hydraté, alors que n représente le nombre de molécules d'eau considérées.

Le Tableau 3.2.2 montre que la fonctionnelle GGA-PW91 surestime systématiquement les énergies E_{sol}. Cependant, compte tenu de l'écart moyen de 0,04 eV/molécule proche de celui obtenu sur les énergies d'adsorption E_{ads} de l'eau sur la face (110) du TiO_2 rutile (0,05 eV/molécule - § 2.2.2.1), il ne semble pas que la fonctionnelle GGA-PBE ait une influence significative.

E_{sol} (eV/molécule)	GGA-PBE	GGA-PW91
dans le vide	2,18	2,21
en solution	0,85	0,90

Tableau 3.2.2 : Energies de solvatation E_{sol} pour l'ion uranyle dans le vide et en solution calculées avec les fonctionnelles GGA-PW91 et GGA-PBE.

D'un point de vue structural, il apparaît néanmoins que la seconde sphère de solvatation O_{2nd} est affectée par le choix de la fonctionnelle. Les Figure 3.2.3 et Figure 3.2.4 représentent les distributions $g(U\text{-}O)_r$ des distances d(U-O) calculées sur 10 ps au cours des simulations de dynamique à 293 et 425 K, respectivement, en fonction de la fonctionnelle.

Les caractéristiques de l'ion uranyle et sa première sphère de solvatation O_{1st} restent les mêmes avec des pics nets et centrés à 1,82 et 2,43 Å pour les distances d(U-O_{yle}) et d(U-O_{1st}) respectivement, alors que l'angle ϕ(O_{yle}-U-O_{yle}) évolue autour de 173°. En outre, la sphère O_{1st} se compose toujours de cinq molécules d'eau.

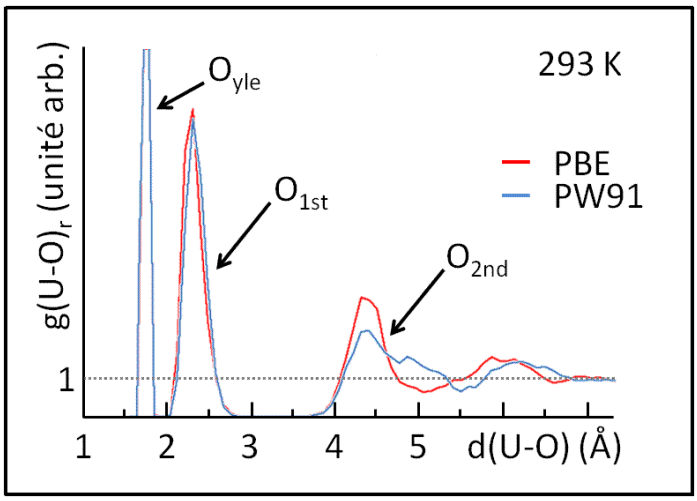


Figure 3.2.3 : Distributions $g(U\text{-}O)_r$ des distances d(U-O) calculées sur 10 ps au cours d'une dynamique moléculaire à 293 K avec les fonctionnelles GGA-PW91 et GGA-PBE.

En considérant la seconde sphère O_{2nd}, la forme des pics associés indique une dépendance avec la fonctionnelle à basse température. Contrairement à la distribution à 425 K pour laquelle les pics sont similaires (Figure 3.2.4), la fonctionnelle GGA-PW91 a tendance à élargir le pic en le décalant d'environ + 0,20 Å à 293 K (Figure 3.2.3). En analysant plus finement ce pic, on montre que l'élargissement provient essentiellement des molécules en position apicale $O_{2nd\text{-}ap}$ avec un écart $\Delta d(U\text{-}O_{2nd\text{-}ap})$ de + 0,23 Å, contre un écart $\Delta d(U\text{-}O_{2nd\text{-}éq})$ de + 0,11 Å pour la position équatoriale. Ainsi, il apparaît que la fonctionnelle GGA-PW91 a pour effet de renforcer les liaisons hydrogène entre les molécules $O_{2nd\text{-}ap}$ et le solvant à basse température. Les conséquences sur la dynamique de ces molécules seront étudiées au paragraphe 3.2.4.

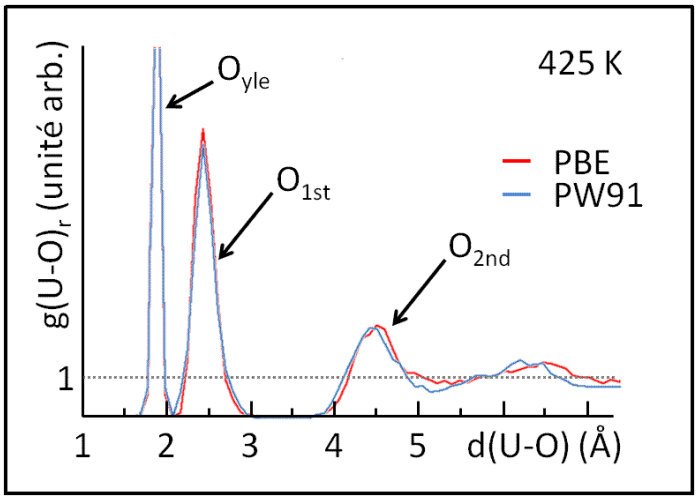


Figure 3.2.4 : Distributions $g(U\text{-}O)_r$ des distances d(U-O) calculées sur 10 ps d'une dynamique moléculaire à 425 K avec les fonctionnelles GGA-PW91 et GGA-PBE.

Il existe une influence de la fonctionnelle sur le comportement de l'ion uranyle en solution pour les basses températures (293 K). En accentuant les liaisons hydrogène dans la région apicale, la fonctionnelle GGA-PW91 a tendance à structurer d'avantage les molécules de la seconde sphère de solvatation $O_{2nd\text{-}ap}$.

3.2.3.2. Effet de l'énergie de coupure

D'après Perron *et al.* [**Perron, 2007**], une énergie de coupure E_{cut} de 450 eV est nécessaire pour décrire correctement les atomes d'oxygène O_{yle} par le calcul DFT dans le vide à 0 K. En appliquant la dynamique moléculaire cependant, cette valeur de E_{cut} impacte significativement le coût en ressources informatiques, et par conséquent limite les temps

simulés. Dans ces conditions, une optimisation de l'énergie de coupure E_{cut} a ainsi été réalisée. Cette dernière est basée sur la comparaison des forces moyennes appliquées sur l'ion uranyle et sa première sphère de solvatation O_{1st} en fonction de l'énergie de coupure. Ces forces ont été obtenues en relaxant par le calcul DFT statique différentes configurations issues d'une dynamique moléculaire à 293 K (effectuée avec une énergie de coupure de 450 eV) pour différentes valeurs de E_{cut} entre 250 et 450 eV. L'ensemble des calculs a été effectué avec la fonctionnelle GGA-PW91.

Il apparaît qu'une valeur de E_{cut} de 250 eV ne permet pas de décrire correctement le comportement de l'ion uranyle. Comparé à la valeur de 450 eV, un écart supérieur à 10 % est en effet calculé sur les forces appliquées aux atomes d'oxygène O_{yle}. En réalisant une dynamique moléculaire à 293 K avec cette valeur de E_{cut}, il apparaît que la structure pentahydratée de l'ion n'est pas maintenue. Avec une valeur de E_{cut} de 300 eV, cet écart est au contraire significativement réduit (< 1%). En réalisant de la même manière une dynamique à 293 K avec cette valeur de E_{cut}, il n'apparaît pas de différence significative avec la dynamique effectuée avec une valeur de E_{cut} de 450 eV. La Figure 3.2.5 représente l'évolution au cours du temps des distances d(U-O_{yle}) (Figure 3.2.5-a) et d(U-O_{1st}) (Figure 3.2.5-b) à 293 K avec les valeurs de E_{cut} de 300 et 450 eV. Compte tenu des fluctuations, les distances moyennes calculées avec l'énergie de coupure de 300 eV sont proches avec des écarts Δd(U-O_{yle}) et Δd(U-O_{1st}) de l'ordre de 0,01 Å.

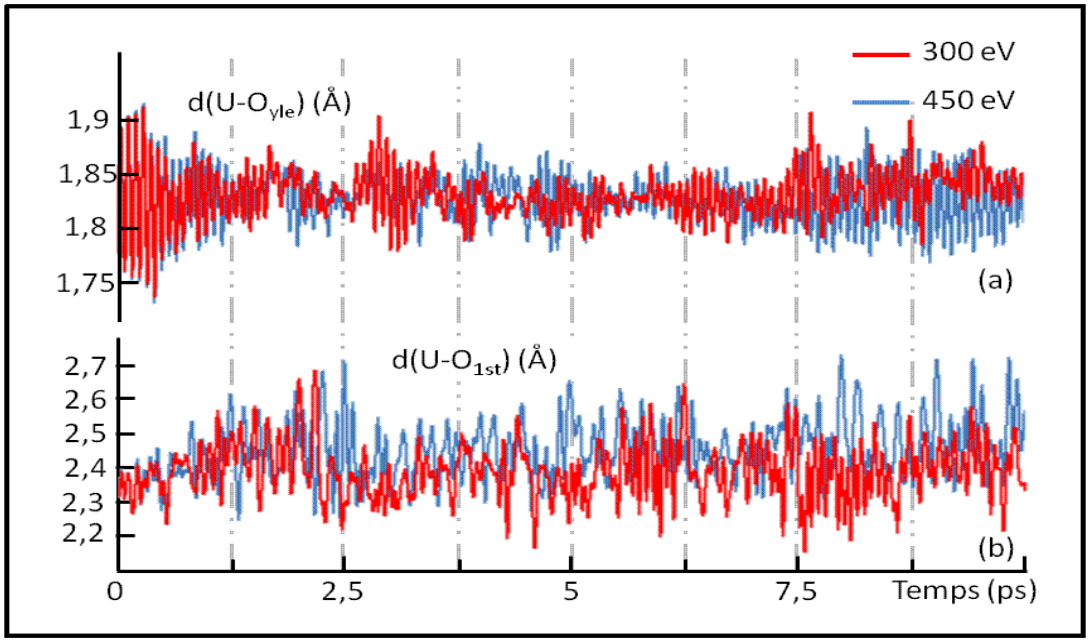


Figure 3.2.5 : Comparaison des distances d(U-O_{yle}) (a) et d(U-O_{1st}) (b) au cours des simulations de dynamique moléculaire à 293 K avec des énergies de coupure E_{cut} de 300 et 450 eV.

Avec une valeur de E_{cut} de 300 eV, il est ainsi possible de simuler des durées deux fois plus longues.

L'emploi d'une énergie de coupure E_{cut} de 300 eV correspond à un bon compromis entre qualité de prédiction et gain en temps simulé pour les dynamiques moléculaires de l'ion en solution (et aux interfaces). Néanmoins, une énergie de 450 eV est maintenue pour les calculs DFT en statique.

3.2.4. Dynamique des sphères de solvatation

Après avoir caractérisé la structure de l'ion et optimisé les paramètres de calcul pour simuler des temps plus longs, la description de la dynamique des sphères de solvatation a été envisagée.

L'analyse des trajectoires atomiques a révélé qu'aucun échange de molécules n'est observé entre les deux sphères de solvatation O_{1st} et O_{2nd} sur les 22 ps simulées à 293 et 425 K. En considérant la seconde sphère O_{2nd}, deux mécanismes d'échange de molécules avec le solvant ont en revanche été observés.

Dans le cas des molécules en position équatoriale $O_{2nd\text{-}éq}$ (Figure 3.2.6), le mécanisme d'échange est de type dissociatif : une molécule $O_{2nd\text{-}éq}$ s'échange simultanément avec une molécule de la solution. Initialement en ①, les molécules dénotées $O_{2nd\text{-}éq}(1)$ et $O_{2nd\text{-}éq}(2)$ correspondent à deux molécules de la sphère $O_{2nd\text{-}éq}$ associées à une même molécule de première sphère O_{1st}, alors que la molécule O(s) est une molécule issue du solvant et liée à la molécule $O_{2nd\text{-}éq}(1)$. Au cours de la dynamique ②, les molécules $O_{2nd\text{-}éq}(1)$ et O(s) sont en compétition afin de maintenir la liaison hydrogène avec la molécule O_{1st} pour la première et d'en former une pour la seconde. Ainsi au cours de la dernière étape ③, la molécule $O_{2nd\text{-}éq}(1)$ est remplacée instantanément par la molécule O(s). A 425 K, ce mécanisme est légèrement modifié de sorte que l'échange peut se réaliser sur plusieurs picosecondes (1 à 5 ps). Autrement dit, la sphère $O_{2nd\text{-}éq}$ peut parfois être incomplète à haute température.

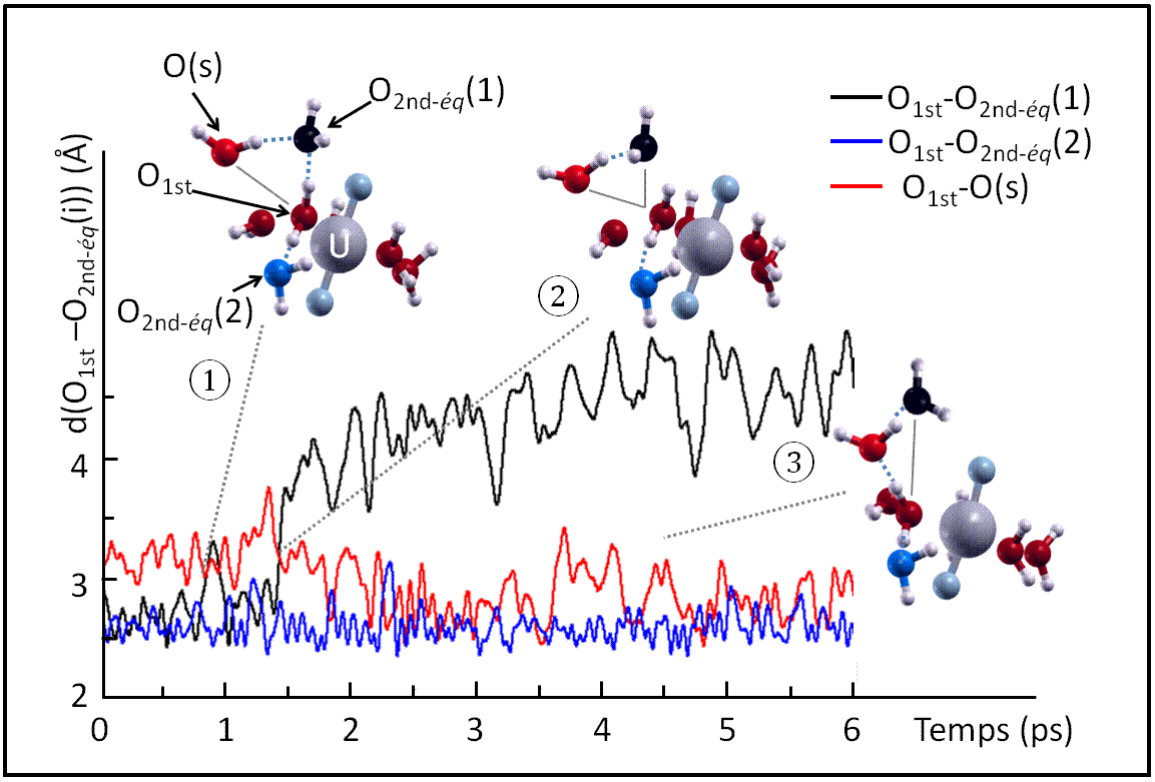


Figure 3.2.6 : Mécanisme d'échange dissociatif des molécules $O_{2nd\text{-}éq}$ de l'ion uranyle en solution à 293 K.

Dans le cas des molécules en position apicale $O_{2nd\text{-}ap}$ (Figure 3.2.7), le mécanisme est plutôt de type associatif tel que l'échange de molécules s'effectue sans compétition. Initialement en ①, la molécule $O_{2nd\text{-}ap}$ correspond à une molécule de la sphère de solvatation en position apicale, tandis que la molécule O(s) provient du solvant. En raison de l'espace disponible plus important en position apicale, les molécules $O_{2nd\text{-}ap}$ et O(s) coexistent à une distance $d(O_{yle}\text{-}O_{2nd})$ de 2,64 Å permettant à la molécule O(s) de former une liaison hydrogène avec l'atome d'oxygène O_{yle} pendant l'étape ②. Lors de l'étape ③, la molécule $O_{2nd\text{-}ap}$ quitte ainsi sa position initiale de seconde sphère apicale pour être remplacée par la molécule O(s) qui reste liée à l'atome d'oxygène O_{yle}.

Ce dernier mécanisme permet de mieux comprendre l'élargissement du pic de la seconde sphère O_{2nd} sur la distribution $g(U\text{-}O)_r$ calculée avec la fonctionnelle GGA-PW91 à 293 K (Figure 3.2.3). Attribué à la seconde sphère apicale au paragraphe 3.2.3.1, cet élargissement s'explique ici par des temps d'échange de molécules plus longs avec la fonctionnelle GGA-PW91 que ceux observés avec la fonctionnelle GGA-PBE. En d'autres termes, la fonctionnelle GGA-PW91 ne perturbe la dynamique des molécules $O_{2nd\text{-}ap}$ qu'au niveau des fréquences d'échange avec le solvant à basse température.

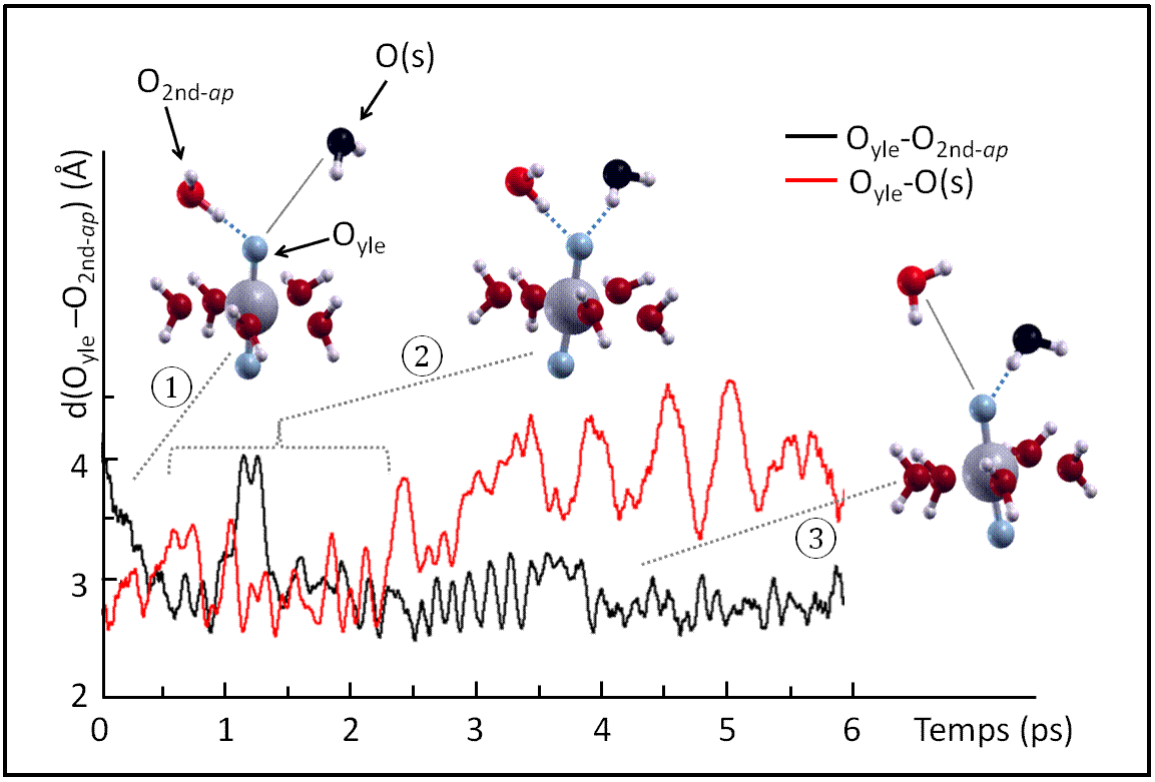


Figure 3.2.7 : Mécanisme d'échange associatif des molécules $O_{2nd\text{-}ap}$ de l'ion uranyle en solution à 293 K.

La dynamique moléculaire a été employée pour la description du comportement de l'ion uranyle en solution en fonction de la température. Il en ressort que la première sphère de solvatation O_{1st} admet un caractère stable avec le maintien de la structure pentahydratée à 425 K. La seconde sphère O_{2nd} est au contraire plus flexible compte tenu des échanges de molécules avec le solvant observés dès 293 K.

3.2.5. Bilan-synthèse

Le comportement de l'ion uranyle a été décrit par dynamique moléculaire à 293 et 425 K, en traitant le solvant de manière explicite. L'ensemble des résultats obtenus est en accord avec les données expérimentales et théoriques existantes.

Les simulations ont montré que la fonctionnelle GGA-PW91 dans l'approche Born-Oppenheimer permet de calculer la structure de l'ion et de ses sphères de solvatation ainsi que simuler leur dynamique en cohérence aux études utilisant l'approche Car-Parrinello. Ainsi l'ion se présente sous la forme d'une molécule linéaire (d(U-O_{yle} = 1,82 Å et ϕ(O_{yle}-U-O_{yle}) = 174° en moyenne) avec une première sphère de solvatation O_{1st} constituée de cinq molécules

d'eau dans son plan équatorial de l'ion (d(U-O_{1st}) = 2,43 Å); alors que la seconde sphère O_{2nd} se compose de dix molécules liées à la sphère O_{1st} et environ 4 à 6 molécules autour des atomes d'oxygène O_{yle} (d(U-O_{2nd}) = 4,47 Å). D'un point de vue dynamique, il apparaît que les molécules de la sphère O_{1st} sont fortement liées à l'ion uranyle, tandis que celles en seconde sphère O_{2nd}, plus flexible, s'échangent avec le solvant.

Enfin, l'énergie de coupure E_{cut} de 450 eV proposée par Perron *et al.* [**Perron, *2007***], pour l'étude statique dans le vide, a été diminuée à 300 eV permettant un bon compromis entre la qualité de prédiction et les temps simulés au cours des dynamiques moléculaires.

3.3. Simulation de l'ion uranyle à l'interface eau / TiO_2(110) rutile

En utilisant les résultats du chapitre 2 sur l'adsorption de l'eau sur la face (110) du TiO_2 rutile et ceux du paragraphe 3.2, ce paragraphe est dédiée à la description du comportement de l'ion uranyle à l'interface eau / TiO_2. Ainsi après avoir justifié la construction des cellules de simulation, la structure des complexes *bb* et *bt* observés expérimentalement a été caractérisée par dynamique moléculaire à 293 K, puis à 425 K afin de prédire l'effet de la température sur la rétention des complexes.

3.3.1. Construction des cellules de simulation

Les cellules de simulation ont été construites afin de se rapprocher des conditions expérimentales des travaux de Den Auwer *et al.* [**Den Auwer, *2003***] et Vandenborre *et al.* [**Vandenborre, *2005***].

Afin de considérer l'ion uranyle comme isolé, il a été introduit à l'interface eau / TiO_2 générée sur une surface d'épaisseur à cinq couches atomiques (couche centrale gelée) et de taille 2×4 (13,91×11,89Å^2) dans les directions $[1\bar{1}0]$ et [001] respectivement (Figure 3.3.1). En accord avec l'étude de l'ion en solution (§ 3.2.1), il aurait fallu une distance uranium-uranium minimale de 14,60 Å pour considérer l'ion et ses sphères de solvatation comme réellement isolés. Cependant pour des raisons évidentes de coût des simulations, il n'a pas été

possible de traiter cette interface dont l'aire de surface serait de 213,16 $Å^2$ et qui contiendrait environ 800 atomes.

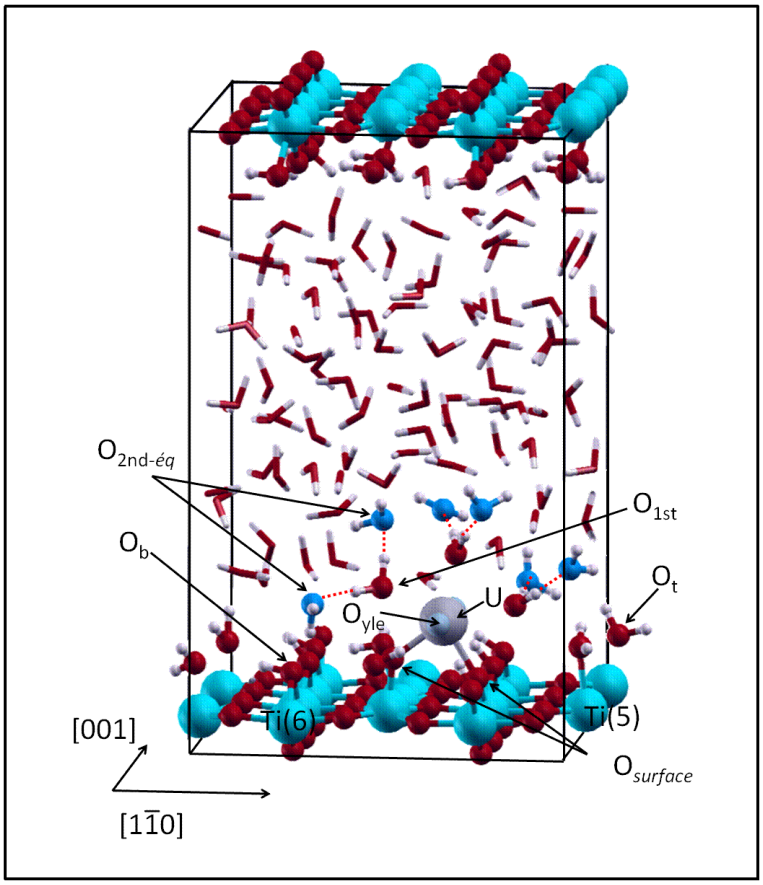


Figure 3.3.1 : Cellule de simulation pour l'étude de la rétention de l'ion uranyle à l'interface eau / TiO_2(110) rutile. La structure représentée correspond au complexe *bt* formé sur des atomes d'oxygène O_b et O_t dénotés $O_{surface}$. Les sous-couches du substrat et les molécules de la seconde sphère en position apicale $O_{2nd\text{-}ap}$ ne sont pas représentées.

Composée d'un ion uranyle, du substrat $Ti_{80}O_{160}$ et 111 molécules d'eau (soit environ 590 atomes), la cellule construite sur la surface 2×4 correspond à un système acceptable pour la description du comportement de l'ion uranyle et de ses sphères de solvatation. Avec une distance minimale uranium-uranium de 11,89 Å, la dynamique des molécules de la seconde sphère de solvatation O_{2nd} (§ 3.2.4) a pu être décrite proprement compte tenu des effets de périodicité réduits sur ces dernières (Figure 3.3.2). A titre de comparaison, deux molécules de la première sphère de solvatation O_{1st} partagent une même molécule de la seconde sphère O_{2nd} en utilisant une surface 2×3 (13,91×8,91 $Å^2$) ; ce qui peut perturber fortement leur dynamique.

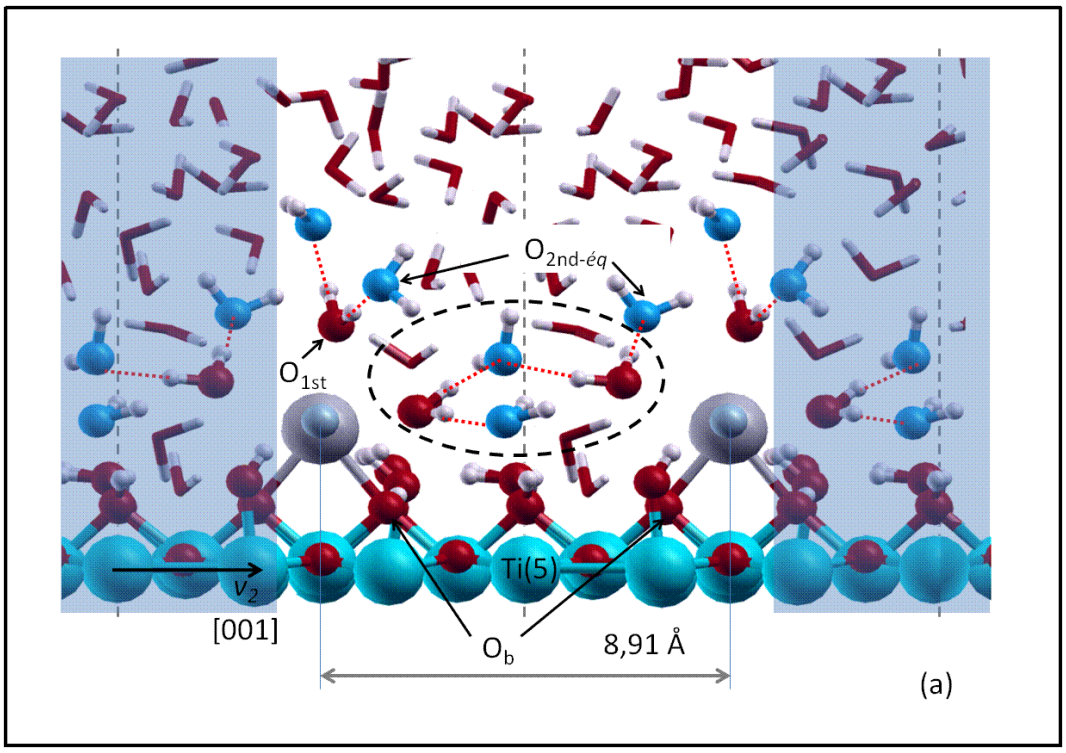


Figure 3.3.2 : Effets de périodicité sur la représentation des sphères de solvatation de l'ion uranyle adsorbé sur la face (110) du TiO_2 rutile de taille 2×4. Le complexe *bb* est représenté.

A l'image des travaux DFT en statique dans le vide à 0 K de Perron *et al.* [**Perron, 2007**], l'ensemble des atomes d'oxygène a été protoné (O_t 2 fois protonés et O_b 1 fois protoné), à l'exception des sites de complexation $O_{surface}$, afin de modéliser les conditions de « pH » étudiées (pH < 4).

Une fois la taille de la cellule déterminée, la même procédure de relaxation / dynamique utilisée pour l'étude en solution a été employée afin de générer les configurations initiales des simulations de dynamique moléculaire. Le complexe *bb* correspond au complexe le plus stable (ΔE ~ 0,95 eV) dans les conditions de « pH » modélisées, en accord avec les données expérimentales [**Vandenborre, *2005***] et le calcul DFT dans le vide à 0 K [**Perron, *2007***].

3.3.2. Structure de l'ion uranyle à l'interface eau / TiO_2

La structure de l'ion uranyle à l'interface eau / TiO_2(110) a été déterminée par dynamique moléculaire Born-Oppenheimer sur 20 ps (après 2 ps d'équilibre) à 293 K.

3.3.2.1. Analyse structurale

De manière générale, les paramètres structuraux obtenus par dynamique (Tableau 3.3.1) sont en bon accord avec les données expérimentales [**Den Auwer, *2003***] et celles déterminées par le calcul DFT statique dans le vide [**Perron, *2007***].

Structure		d(U-O_{yle}) (Å)	ϕ(O_{yle}-U-O_{yle}) (°)	d(U-$O_{surface}$) (Å)	d(U-O_{1st}) (Å)	d(U-O_{2nd}) (Å)
DM	*bb*	1,94 ± 0,04	171	2,30 ± 0,08	2,59 ± 0,13	4,12 ± 0,12 / 4,43± 0,17$^{\times}$
	bt	1,93 ± 0,04	173	2,29 ± 0,09 / 2,39 ± 0,07$^{*,+}$	2,52 ± 0,07	4,03 ± 0,11 / 4,70 ± 0,20$^{\times}$
Statique	*bb*	1,91	166	2,30	2,60	nc
	bt	1,90	172	2,21/2,28*	2,62	nc
Exp.		1,78 ± 0,02	180	2,31 ± 0,02	2,47± 0,02	-

Tableau 3.3.1 : Données géométriques des complexes *bb* et *bt* de l'ion uranyle à l'interface eau / TiO_2(110) calculées par dynamique moléculaire à 293 K, ainsi que celles déterminées par le calcul DFT statique dans le vide [Perron, *2007*] et expérimentalement [Den Auwer, *2003*]. *(dans l'ordre O_b / O_t), $^{+}$(O_t protoné une fois), $^{\times}$(dans l'ordre $O_{2nd\text{-}ap}$ / $O_{2nd\text{-}éq}$).

Les Figure 3.3.3 et Figure 3.3.4 représentent les structures des complexes *bt* et *bb* respectivement, avec leurs sphères de solvatation O_{1st} et O_{2nd}. En raison de la nature des complexes bidentates, la première sphère de solvatation O_{1st} de l'ion se compose de 3 molécules d'eau avec des distances d(U-O_{1st}) de 2,52 ± 0,07 et 2,59 ± 0,13 Å pour les complexes *bt* et *bb*, respectivement. L'analyse fine de ces distances révèle que la molécule de première sphère O_{1st} en contact avec la solution (au dessus de l'atome d'uranium) est plus éloignée de l'ion uranyle que les deux autres de + 0,14 et + 0,34 Å pour les complexes *bt* et *bb*, respectivement. En considérant le complexe *bt* (Figure 3.3.3), l'hypothèse de départ de ne pas protoner le site de compléxation $O_{surface}$ (O_t) n'est pas vérifiée. Au cours de la dynamique, ce dernier se protone en effet au moins une fois selon le mécanisme de transfert de proton caractérisé au paragraphe 2.2.2.2 et conserve cet état.

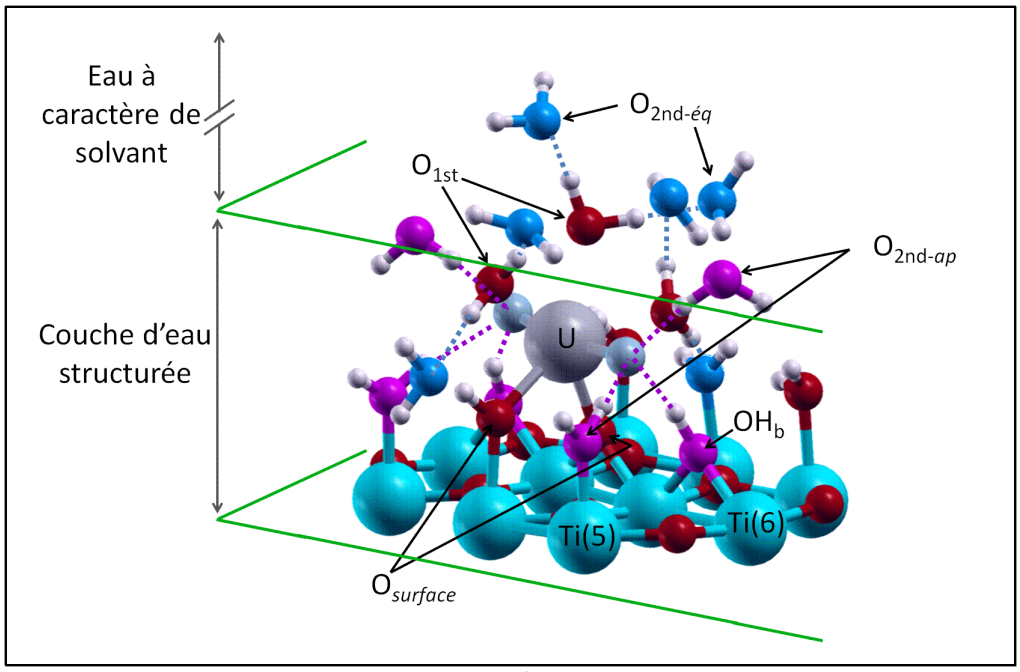


Figure 3.3.3 : Structure du complexe *bt* à l'interface eau / TiO_2(110). Seules les molécules d'eau des sphères de solvatation sont représentées avec la première sphère O_{1st} en rouge, la seconde en position équatoriale $O_{2nd\text{-}éq}$ en bleu et en position apicale $O_{2nd\text{-}ap}$ en violet.

Une série de calculs DFT statique sur des configurations prises au cours de la dynamique a montré que cette protonation stabilise le système d'environ 0,80 eV avec l'élongation de la distance d(U-O_t) de + 0,18 Å. Le Tableau 3.3.2 regroupe l'ensemble des paramètres structuraux calculés.

Etat de l'O_t	Non protoné	1 fois protoné
d(U-O_{yle}) (Å)	1,94	1,94
ϕ(O_{yle}-U-O_{yle}) (°)	169	174
d(U-$O_{surface}$)* (Å)	2,32 / 2,21	2,31 / 2,39
d(U-O_{1st}) (Å)	2,45	2,48
d(U-O_{2nd}) (Å)	4,52	4,48
$\Delta E_{relative}{}^+$ (eV)	0	– 0,79

Tableau 3.3.2 : Caractéristiques géométriques de l'ion uranyle pour le complexe *bt* en fonction de la protonation de l'atome d'oxygène O_t obtenues par un calcul DFT statique *(dans l'ordre O_b / O_t), $^+$(par rapport à la configuration non protonée : plus l'ecart est négatif plus la configuration est stable)

Une élongation similaire (+ 0,15 Å) avait été constatée par Perron *et al.* (dans le vide, 0 K), mais qui déstabilisait le système d'environ 0,20 eV [**Perron, *2007***]. Cette différence de stabilité est probablement liée à l'introduction explicite du solvant.

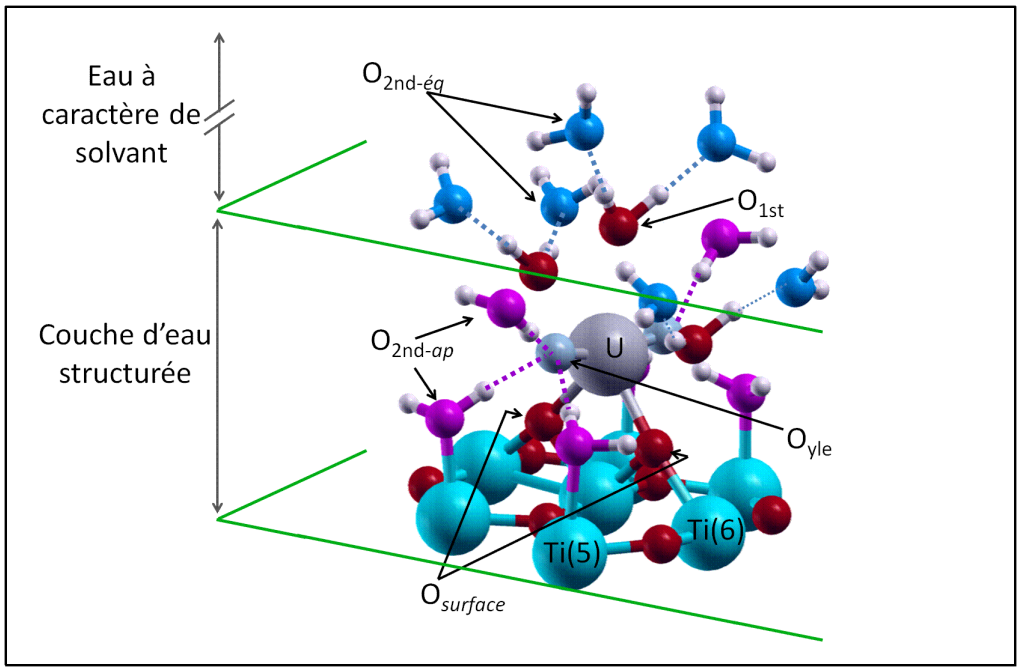


Figure 3.3.4 : Structures du complexe *bb* à l'interface eau / TiO_2 (110). Seules les molécules d'eau des sphères de solvatation sont représentées avec la première sphère O_{1st} en rouge, la seconde sphère en position équatoriale $O_{2nd\text{-}éq}$ en bleu et en position apicale $O_{2nd\text{-}ap}$ en violet.

Dès lors que l'ion uranyle et sa première sphère de solvatation O_{1st} évoluent dans l'épaisseur d'eau structurée (4 à 5 Å, § 2.3.2.1), la seconde sphère de solvatation admet un caractère intermédiaire entre les molécules du solvant et celles dans la couche d'eau structurée.

Pour le complexe *bt*, la sphère en position apicale $O_{2nd\text{-}ap}$ (en violet sur la Figure 3.3.3) se compose de deux molécules d'eau et d'un hydroxyle OH_b autour de chaque atome d'oxygène O_{yle}. Dans le cas du complexe *bb* (en violet sur la Figure 3.3.4), elle se constitue de trois molécules d'eau de part et d'autres des atomes d'oxygène O_{yle}. Dans les deux cas, cette sphère évolue dans la couche d'eau structurée tel que les 2/3 des molécules sont adsorbées sur des atomes de titane Ti(5) (dénotées O_{L1} au § 2.3.2.1) et / ou des hydroxyles OH_b (cas du complexe *bt* uniquement) ; le tiers restant est composé de molécules de la seconde couche d'eau structurée (dénotées O_{L2} au § 2.3.2.1). En position équatoriale, la seconde sphère $O_{2nd\text{-}éq}$ (en bleu sur les Figure 3.3.3 et Figure 3.3.4) se compose également de six molécules d'eau qui développent un réseau de liaisons hydrogène avec la première sphère O_{1st} similaire à celui observé en solution (§ 3.2.2). Néanmoins, seules les deux molécules d'eau (associées à la molécule O_{1st} localisée au dessus de l'ion uranyle) admettent un caractère de « molécule du solvant », les molécules restantes étant localisées dans la couche d'eau structurée. Dans ces

conditions, la liaison U-$O_{2nd\text{-}ap}$ se contracte de – 0,70 Å en moyenne par rapport au cas en solution, alors que la liaison U-$O_{2nd\text{-}éq}$ est équivalente avec un écart Δd(U-$O_{2nd\text{-}équ}$) de 0,02 Å.

Compte tenu de la mobilité réduite des molécules O_{L1} et O_{L2} dans la couche d'eau structurée (§ 2.3.2.1), la dynamique des sphères de solvatation à l'interface diffère de celle en solution (§ 3.2.4). Les sphères $O_{2nd\text{-}éq}$ et $O_{2nd\text{-}ap}$ sont ainsi relativement immobiles à 293 K à l'exception des deux molécules $O_{2nd\text{-}éq}$ à caractère de « molécule du solvant » qui peuvent s'échanger avec le solvant.

3.3.2.2. Analyse vibrationnelle

D'après la littérature, l'analyse des modes de vibration d'élongation de l'ion uranyle informe sur l'environnement chimique de l'ion [**Lefèvre, *2008***]. Les données DFT [**Siboulet, *2006***] et expérimentales [**Nguyen-Trung, *1992***] [**Groenewold, *2006***]) obtenues sur l'ion uranyle en solution, ainsi qu'adsorbé sur des argiles (smectite) [**Morris, *1994***] et des oxydes de fer (hématie et goethite) [**Duff, *2002***], ont permis d'établir une corrélation entre la fréquence de vibration du mode d'élongation, la longueur de la liaison U-O_{yle} et le transfert de charges vers l'ion. Plus le nombre de ligands et / ou leur nucléophilie augmentent, plus la liaison U-O_{yle} s'allonge et le spectre de vibration associé se décale vers les basses fréquences. Autrement dit, l'analyse vibrationnelle permettrait de caractériser la nature de la liaison uranyle / surface.

Dans ce paragraphe, on se propose d'établir la même corrélation dans le cas de l'adsorption de l'ion uranyle à l'interface eau / TiO_2. Ainsi, les vibrations d'élongation de la liaison U-O_{yle} ont été calculées par la transformée de Fourier des fonctions d'autocorrélation des vitesses des atomes d'oxygène O_{yle} pour chaque complexe à partir des simulations de dynamique à 293 K. Les spectres correspondants ont également été déterminés dans le vide et en solution à titre de comparaison (Figure 3.3.5). En outre, les calculs de charges atomiques et de transfert de charges étant délicats avec l'approche périodique employée dans ce travail, l'interprétation des spectres de vibrations s'est appuyée sur les charges et transferts de charges calculés par Perron *et al.* dans le vide avec une approche localisée [**Perron, *2007***]. Ces données ont été obtenues avec la fonctionnelle B3LYP, la base 6-31G* pour les atomes d'oxygène et d'hydrogène et le pseudopotentiels MWB60 pour l'atome d'uranium. En

présence du substrat TiO_2, la méthode ONIOM (*our own N-layered integrated molecular orbital + molecular mechanics)* [**Svenson, *1996***] a été employée avec le pseudopotentiel lanl2dz pour les atomes de titane.

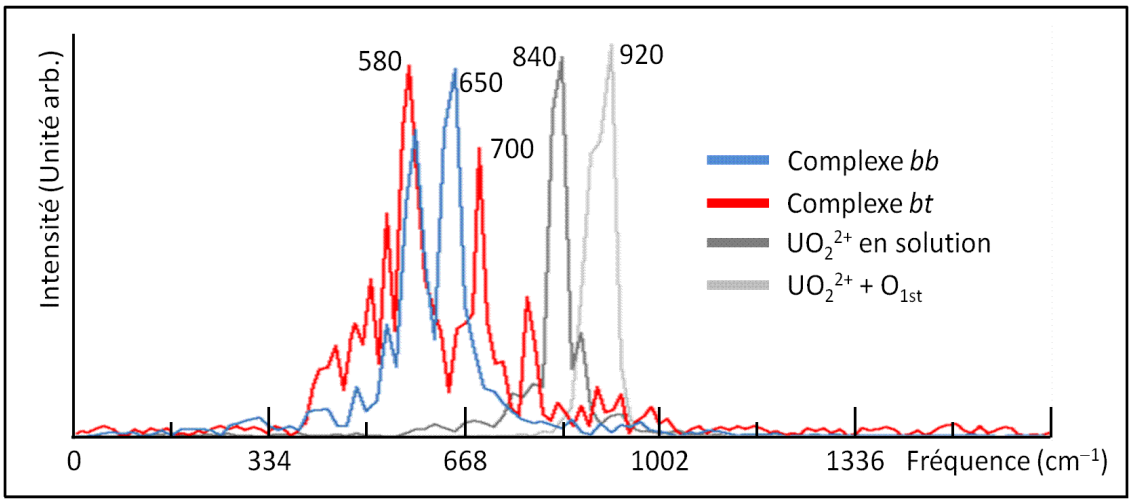


Figure 3.3.5 : Spectre de vibration de l'ion uranyle dans le vide, en solution et sous forme des complexes *bb* et *bt* à l'interface eau / TiO_2(110).

En considérant la première sphère de solvatation O_{1st}, l'ion uranyle admet une fréquence de vibration d'élongation de 920 cm^{-1} et une distance d(U-O_{yle}) de 1,78 ± 0,04 Å (Tableau 3.2.1) avec un transfert de charges total de 0,91 électrons des cinq molécules d'eau. Ces données sont cohérentes avec les travaux de Siboulet *et al.* qui ont observé une diminution de la fréquence de 1039 à 940 cm^{-1}, une élongation de la distance d(U-O_{yle}) de 1,71 à 1,75 Å pour un transfert de charges total de 0,51 électrons en passant de l'ion isolé à la structure pentahydratée. L'écart sur les transferts de charges s'explique par des méthodes de calculs différentes. Dans le premier cas [**Perron, *2007***], les charges ont été calculées avec la méthode Mulliken, tandis que l'approche Natural Population Analysis (NPA) l'a été dans le second [**Siboulet, *2006***].

L'apport de la seconde sphère ($O_{2nd\text{-}éq}$ et $O_{2nd\text{-}ap}$) conduit à une diminution de la fréquence à 840 cm^{-1} et une élongation de la distance U-O_{yle} à 1,82 ± 0,03 Å. Siboulet *et al.* ont déterminé une fréquence de 875 cm^{-1}, une élongation similaire de la liaison U-O_{yle} de 1,75 à 1,79 Å et un transfert de charge supplémentaire de + 0,21 électrons vers l'ion uranyle. A titre de comparaison, la fréquence déterminée expérimentalement est de 870 cm^{-1} [**Nguyen-Trung, *1992***].

Par analogie au cas en solution, la même corrélation a pu être établie en ce qui concerne les complexes *bb* et *bt*. Ainsi, les spectres des complexe *bb* et *bt* se décalent vers des fréquences plus basses à 580-650 cm^{-1} et 580-700 cm^{-1}, respectivement, cohérent avec l'allongement moyen de la liaison U-O_{yle} à 1,94 Å (Tableau 3.3.1). En considérant les transferts de charge calculés dans le vide [**Perron, *2007***], il apparaît que la surface fournit une charge totale de 0,69 et 0,63 électrons pour les complexes *bb* et *bt*, alors que les 3 molécules composant la première sphère O_{1st} fournissent une charge totale d'environ 0,50 électrons, respectivement. En supposant *a fiortori* que la prise en compte du solvant ne va influencer que le transfert de charge issu de l'eau, on peut associer le décalage vers les basses fréquences au transfert de charge de la surface vers l'ion.

La structure des complexes de l'ion uranyle obtenue par dynamique moléculaire Born-Oppenheimer à 293 K sont similaires à celles des calculs statiques dans le vide à 0 K. En comparaison au cas en solution, il apparaît que l'épaisseur d'eau structurée modifie les caractéristiques principales de l'ion et de ses sphères de solvatation. Les échanges de molécules de la seconde sphère avec le solvant sont ainsi largement limités en raison de la mobilité réduite de ces molécules. Il apparaît également une corrélation entre les spectres de vibration, le transfert de charges vers l'ion uranyle et la longueur de la liaison U-O_{yle}.

3.3.3. Effet de la température sur la rétention de l'ion uranyle à l'interface eau / TiO_2

Expérimentalement, la rétention de certains cations aux interfaces liquide / solide s'explique par le renforcement de la liaison ion / surface avec la température suite à l'expulsion de molécules des sphères de solvatation vers le solvant. Basée sur cette hypothèse, cette partie a consisté à étudier de manière prédictive l'effet de la température sur la rétention des complexes de l'ion uranyle à l'interface eau / TiO_2(110). Après 2 ps d'équilibre en température à 425 K, le comportement des complexes *bb* et *bt* a été étudié par dynamique moléculaire Born-Oppenheimer sur 20 ps.

3.3.3.1. Cas du complexe *bb*

Des deux complexes, seul le complexe *bb* a un comportement qui vérifie l'hypothèse expérimentale. Ainsi la molécule de la première sphère de solvatation en contact avec le solvant (notée $O_{1st\text{-}expulsée}$ en Figure 3.3.6) quitte définitivement la sphère O_{1st} au bout de 5 ps sans être remplacée. Le départ de la molécule $O_{1st\text{-}expulsée}$ s'explique par la dynamique des deux molécules $O_{2nd\text{-}éq}$ qui, perturbée aux températures élevées (§ 3.2.4), déstabilise le réseau des liaisons hydrogène entre les sphères de solvatation. Après l'expulsion, la molécule $O_{1st\text{-}expulsée}$ évolue ainsi à environ 5 Å de l'ion uranyle et peut former d'autres liaisons hydrogène avec son environnement comme l'illustre la zone en pointillés rouges sur la Figure 3.3.6.

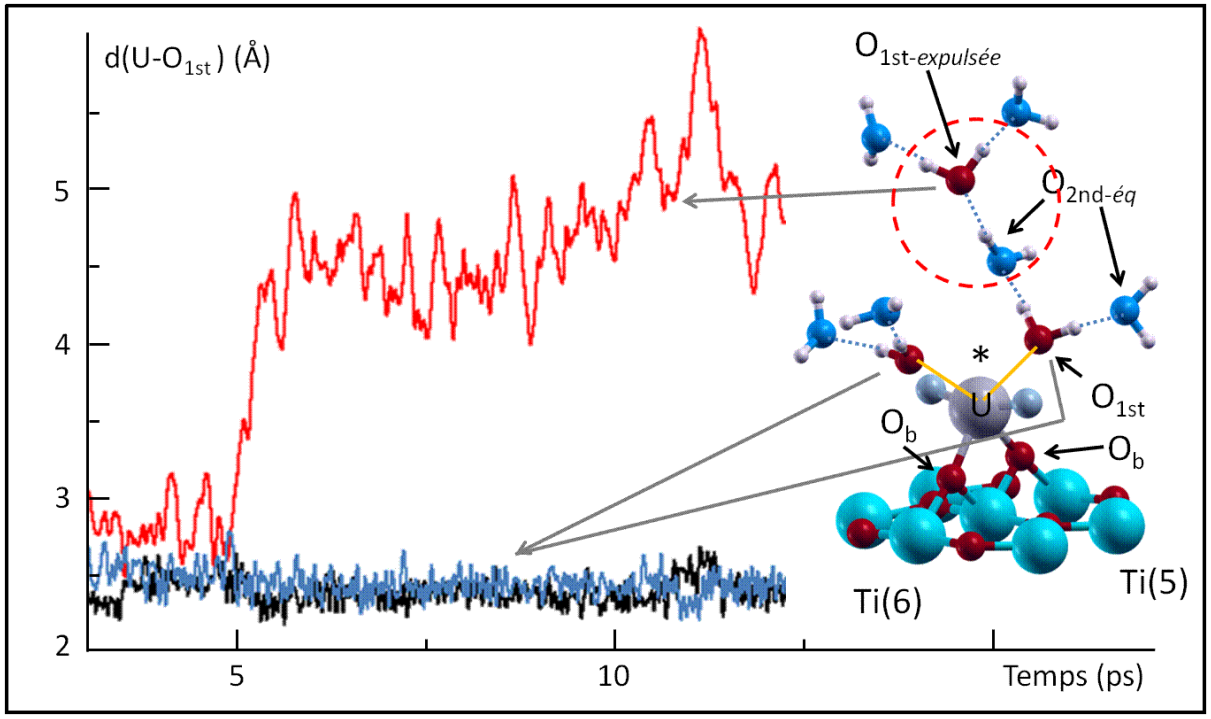


Figure 3.3.6 : Baisse de la coordinence de l'ion uranyle pour le complexe *bb* observée au cours de la simulation de dynamique moléculaire à 425 K.

Ce départ a de nombreuses conséquences sur la structure de l'ion. Le Tableau 3.3.3 regroupe les paramètres structuraux calculés pour le complexe *bb* au cours des dynamiques moléculaires à 293 (considéré comme un exemple de configuration avant expulsion) et 425 K (considéré comme un exemple de configuration après expulsion). Après l'expulsion, l'ion uranyle se rapproche de la surface avec la contraction de la liaison $U\text{-}O_b$ de – 0,07 Å. Dans le même temps, la liaison $U\text{-}O_{1st}$ se contracte d'environ – 0,20 Å ; tandis que la liaison $U\text{-}O_{yle}$ s'allonge de + 0,06 Å et l'angle $\phi(O_{1st}\text{-}U\text{-}O_{1st})$ formé entre les deux molécules O_{1st} restantes et l'atomes d'uranium se coude de 132 à 90° (représenté par * sur la Figure 3.3.6). En relaxant

des configurations (solvant compris) extraites des simulations de dynamique, il apparaît que l'expulsion de la molécule $O_{1st\text{-}expulsée}$ stabilise le système d'environ 2 eV.

Température (K)	**293**	**425**
d(U-O_{yle}) (Å)	1,94 ± 0,04	2,00 ± 0,07
ϕ(O_{yle}-U-O_{yle}) (°)	171	164
d(U-O_b) (Å)	2,30 ± 0,08	2,23 ± 0,08
d(U-O_{1st}) (Å)	2,59 ± 0,13	2,35 ± 0,09
d(U-O_{2nd}) (Å)	4,43 ± 0,17	4,40 ± 0,18

Tableau 3.3.3 : Caractéristiques géométriques de l'ion uranyle pour le complexe *bb* déterminées par dynamique moléculaire à 293 et 425 K.

En utilisant la corrélation entre le transfert de charges, la longueur de la liaison U-O_{yle} et les vibrations de l'ion uranyle établie au paragraphe 3.3.2.2, l'expulsion de la molécule $O_{1st\text{-}expulsée}$ s'accompagnerait d'un transfert de charges plus important de la surface vers l'ion uranyle compte tenu de l'élongation de la liaison U-O_{yle} et le décalage du spectre de vibration vers les basses fréquences à 580 cm^{-1} (Figure 3.3.7). Ce transfert de charge a en particulier été estimé à 0,78 électrons. Au final compte tenu de la contraction de la liaison U-O_b, la stabilisation de 2 eV et le transfert de charge estimé, l'élévation de la température a pour effet de renforcer la liaison ion uranyle / surface.

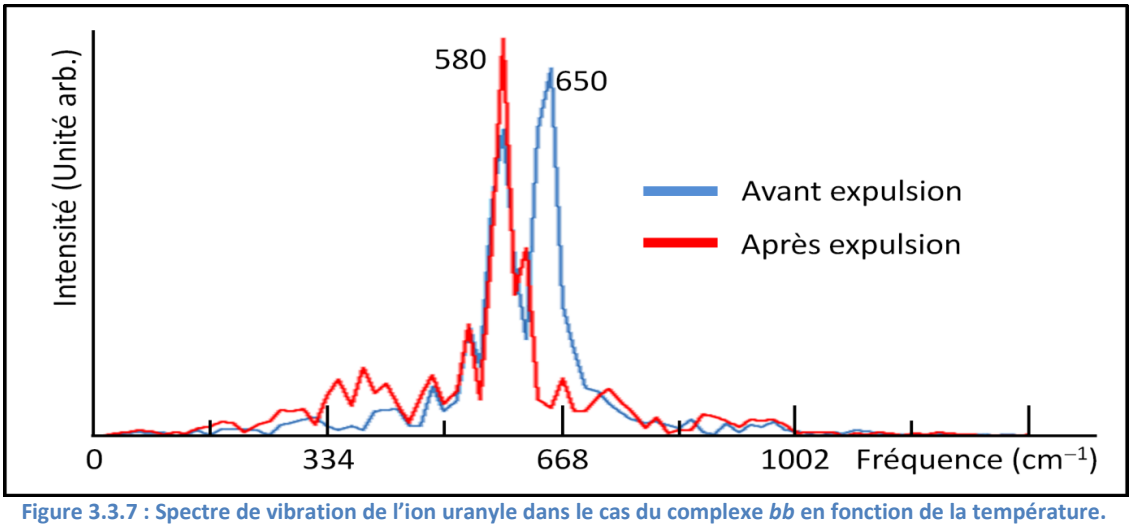


Figure 3.3.7 : Spectre de vibration de l'ion uranyle dans le cas du complexe *bb* en fonction de la température.

D'un point de vue dynamique, aucun échange entre la seconde sphère de solvatation O_{2nd} et le solvant n'a été observé sur les 15 ps simulées après l'expulsion de la molécule $O_{1st\text{-}}$

expulsée. Cependant, on note un accroissement des transferts de protons de la sphère O_{1st} vers la sphère $O_{2nd\text{-}éq}$ et le solvant, ainsi qu'entre la sphère $O_{2nd\text{-}ap}$ et les atomes d'oxygène O_{yle} de manière ponctuelle. Ainsi, l'élévation de la température a également pour effet de modifier l'espèce de surface. La Figure 3.3.8 représente la configuration typiquement rencontrée.

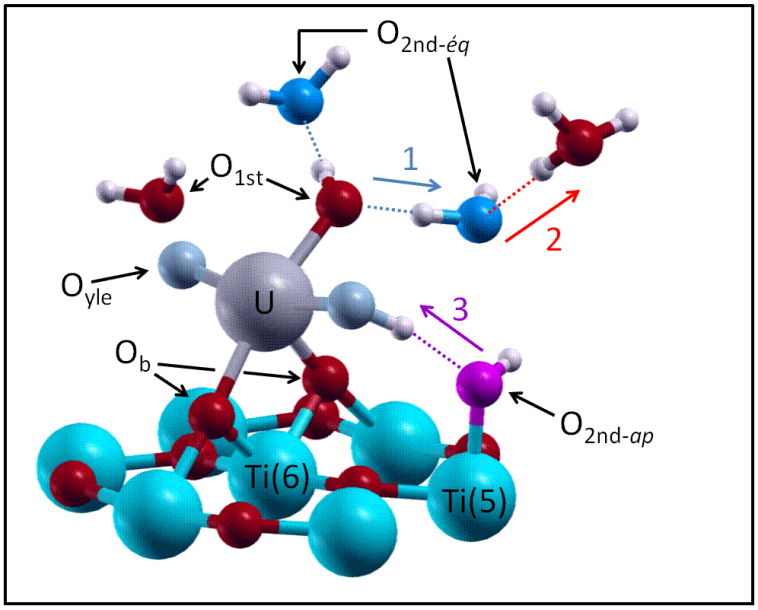


Figure 3.3.8 : Structure de l'ion uranyle pour le complexe *bb* après l'expulsion, avec les transferts de protons entre la première sphère O_{1st} et la seconde $O_{2nd\text{-}éq}$ (1), entre le seconde $O_{2nd\text{-}éq}$ et la solution (2) et entre la sphère $O_{2nd\text{-}ap}$ et les atomes d'oxygène O_{yle} (3). L'ensemble des sphères n'est pas représenté pour la clarté de la figure.

Cette configuration est stable au cours de la dynamique. Il apparaît que le transfert de protons vers les atomes d'oxygène O_{yle} allonge la liaison U-O_{yle} à environ 2,15 Å (soit + 0,15 Å), alors que celui de la molécule O_{1st} vers la molécule $O_{2nd\text{-}éq}$ contracte la liaison U-O_{1st} à 2,27 Å (soit – 0,10Å). L'analyse des trajectoires atomiques indique que les mêmes transferts de protons peuvent être observés sur l'autre atome d'oxygène O_{yle} et l'autre molécule de première sphère O_{1st}. Ainsi, la liaison à caractère fortement électrostatique entre la première sphère de solvatation et l'atome d'uranium devient à caractère fortement covalent avec la formation d'un groupement hydroxyle. Dans le cas de l'atome d'oxygène O_{yle}, le passage à la forme hydroxyle conduit à l'élongation de la liaison U-O_{yle}.

3.3.3.2. Cas du complexe *bt*

Malgré l'accroissement des échanges de molécules $O_{2nd\text{-}éq}$ avec le solvant, aucun départ de molécules de la première sphère O_{1st} n'a été détecté dans le cas du complexe *bt* sur

les 20 ps simulées à 425 K. Afin de vérifier si le départ d'une molécule O_{1st} conduirait également au renforcement de la liaison ion uranyle / surface dans le cas présent, des calculs DFT en statique ont été effectués en modélisant une expulsion d'une molécule O_{1st} sur le complexe *bt* (avec le site de complexation O_t non protoné et 1 fois protoné). On précise que la protonation du site de complexation O_t se réalise spontanément au cours de la dynamique à 425 K. La construction des configurations (dont une représentation est donnée en Figure 3.3.9) s'est basée sur les résultats obtenus sur le complexe *bb* après l'expulsion de la molécule $O_{1st\text{-}expulsée}$. Ainsi, en partant d'une configuration initiale définie avec une distance d(U-$O_{1st\text{-}expulsée}$) de 5 Å environ et un angle ϕ(O_{1st}-U-O_{1st}) formé entre les deux molécules O_{1st} restantes et l'atome d'uranium autour de 90° (représenté par * sur la Figure 3.3.9), les configurations d'étude ont été générées à partir d'une dynamique moléculaire réalisée sur 2 ps à 425 K.

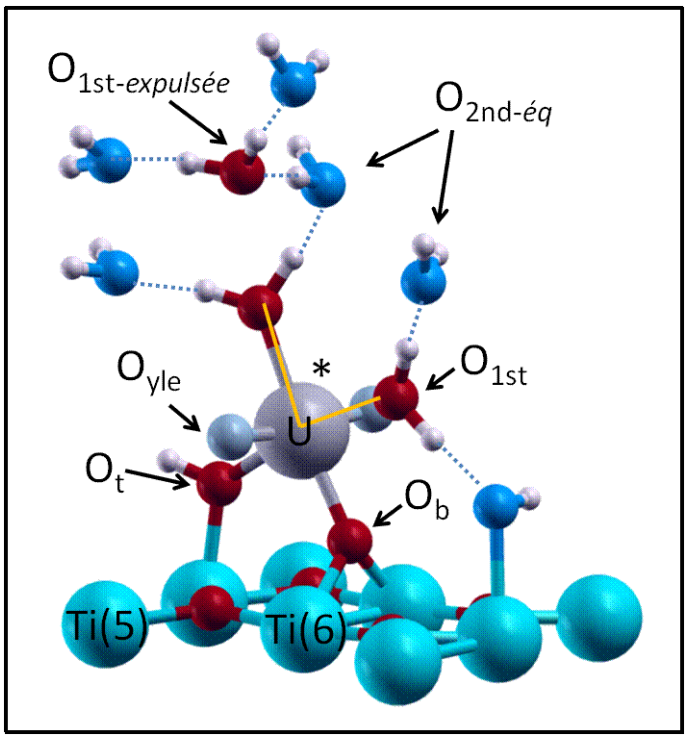


Figure 3.3.9 : Exemple de configuration utilisée pour modéliser la baisse de coordinence de l'ion uranyle dans le cas du complexe *bt*. Par clarté, l'ensemble des sphères de solvatation n'a pas été représenté.

Le Tableau 3.3.4 regroupe les données structurales moyennes obtenues. L'expulsion de la molécule $O_{1st\text{-}expulsée}$ conduit à la contraction des liaisons U-O_b et U-O_{1st} d'environ – 0,10 Å, en comparaison au cas non expulsé (Tableau 3.3.2). La distance d(U-O_t) apparaît peu sensible, que le site de complexation soit 1 fois protoné ou non, compte tenu de l'écart Δd(U-O_t) de ± 0,03 Å en moyenne. D'un point de vue énergétique, on note cependant une stabilisation moyenne de 0,60 eV par rapport aux systèmes sans expulsion. Autrement dit,

l'expulsion d'une molécule de la première sphère de solvatation O_{1st} est thermodynamiquement favorable sur le complexe *bt* mais se réaliserait certainement à une température plus élevée, i.e. qu'elle admettrait une barrière d'activation plus importante que sur le complexe *bb*. Cette barrière plus élevée est probablement liée à la protonation du site de complexation O_t qui modifie le transfert de charges de la surface vers l'ion uranyle.

Etat de l'O_t	Non protoné	1 fois protoné
d(U-O_{yle}) (Å)	1,95	1,94
a(O_{yle}-U-O_{yle}) (°)	171	173
d(U-$O_{surface}$)* (Å)	2,21 / 2,17	2,19 / 2,31
d(U-O_{1st}) (Å)	2,40	2,37
d(U-O_{2nd}) (Å)	4,54	4,48
$\Delta E_{relative}{}^+$ (eV)	– 0,70	– 0,50

Tableau 3.3.4 : Données structurales de l'ion uranyle dans le complexe *bt* en considérant une baisse de la coordinence de l'ion en utilisant le calcul DFT statique, *(dans l'ordre O_b / O_t), $^+$(par rapport à la configuration « non expulsée » correspondante au Tableau 3.3.2 : plus l'écart est négatif plus la configuration est stable).

L'élévation de la température (425 K) conduit à la diminution de la coordinence de l'ion uranyle en atomes d'oxygène qui d'une part renforce la liaison ion / surface, et d'autre part modifie l'espèce de surface.

3.3.4. Bilan-synthèse

Le comportement de l'ion uranyle à l'interface eau / TiO_2(110) rutile a été étudié par dynamique moléculaire à 293 et 425 K. Tout d'abord, les simulations à 293 K ont permis de calculer des paramètres géométriques en bon accord avec les données expérimentales et les calculs DFT statiques (vide, 0 K). Ensuite, basé sur le cas du complexe *bb*, il apparaît que la rétention de l'ion uranyle est renforcée par l'élévation de la température suite à la diminution du nombre de molécules des sphères de solvatation (expulsion d'une molécule O_{1st} vers le solvant). Dans le cas du complexe *bt*, ce processus n'a pas été observé à 425 K. Néanmoins, compte tenu des calculs en statique effectués sur une structure « hypothétique » *bt* avec l'expulsion, il semble que ce processus s'observerait à plus haute température car favorable thermodynamiquement. Enfin, l'élévation de la température conduit également à un

changement de l'espèce de surface par la formation de groupement hydroxyle sur l'atome d'uranium.

Conclusion

Ce chapitre a étudié le comportement de l'ion uranyle en solution et à l'interface eau / TiO_2(110) rutile par dynamique moléculaire Born-Oppenheimer.

L'étude de l'ion en solution a fourni des résultats en bon accord avec les données expérimentales et théoriques. D'un point de vue structural, le traitement explicite du solvant induit une contraction du rayon de la première sphère de solvatation O_{1st} de – 0,07 Å par rapport à l'étude dans le vide, alors que la liaison U-O_{yle} s'allonge de + 0,04 Å. La seconde sphère de solvatation admet quant à elle un rayon de 4,57 Å et se compose de dix molécules dans le plan équatorial de l'ion ($O_{2nd\text{-}éq}$) qui forment des liaisons hydrogène avec les cinq molécules d'eau de la première sphère ; alors que 4 à 6 molécules situées en position apicale ($O_{2nd\text{-}ap}$) sont liées aux atomes d'oxygène O_{yle}. D'un point de vue dynamique, les molécules O_{1st} sont fortement localisées tandis que les molécules $O_{2nd\text{-}éq}$ et $O_{2nd\text{-}ap}$ peuvent s'échanger avec le solvant selon un mécanisme dissociatif et associatif, respectivement, en raison d'un volume libre disponible plus important en position apicale.

L'étude de l'ion uranyle à l'interface eau / TiO_2(110) rutile donne également des résultats cohérents. On retiendra la corrélation entre les modes de vibrations d'élongation de l'ion uranyle, la longueur de la liaison U-O_{yle} et le transfert de charges. On notera également l'effet de la température sur la rétention de l'ion. Comme le suggèrent des données expérimentales sur d'autres systèmes, l'élévation de la température conduit au renforcement de la liaison ion / surface suite au départ d'une molécule de la première sphère de solvatation O_{1st} vers la solution. Ce mécanisme a été observé par dynamique moléculaire (425 K) uniquement sur le complexe *bb*. Cependant le calcul DFT en statique indique clairement la stabilisation des systèmes, même dans le cas du complexe *bt*. Enfin, l'élévation de la température conduit également au changement de la forme de l'espèce de surface.

Etant validée sur le système modèle UO_2^{2+} / TiO_2, la même approche peut à présent être appliquée à des fins prédictives sur un système d'intérêt industriel.

Références

[**Åberg, *1983***] : M. Åberg, D. Ferri, J. Glaser, I. Grenthe, *Inorg. Chem.* ***22*** *(1983) 3986*

[**Almazan, *2008***] : M. G. Almazan-Torres, R. Drot, F. Mercier-Bion, H. Catalette, C. Den Auwer, E. Simoni, *J. Colloid Interface Sci.* ***323*** *(2008) 42*

[**Angove, *1998***] : M. J. Angove, B. B. Johnson, J. D. Wells, *J. Colloid Interface Sci.* ***204*** *(1998) 93*

[**Bardin, *1998***] : N. Bardin, P. Rubini, C. Madic, *Radiochim. Acta* ***83*** *(1998) 189*

[**Bühl, *2005***] : M. Bühl, R. Diss, G. Wipff, *J. Am. Chem. Soc.* ***127*** *(2005) 13506*

[**Bühl, *2006***] : M. Bühl, H. Kabrede, R. Diss, G. Wipff, *J. Am. Chem. Soc.* ***128*** *(2006) 6357*

[**Bühl, *2009***] : M. Bühl, N. Sieffert, G. Wipff, *Chem. Phys. Lett.* ***467*** *(2009) 287*

[**Catalette, *1998***] : H. Catalette, J. Dumonceau, P. Ollar, *J. Contam. Hydrol.* ***35*** *(1998) 151*

[**Den Auwer, *2003***] : C. Den Auwer, R. Drot, E. Simoni, S. D. Conradson, M. Gailhanou and J. Mustre de Leon, *New J. Chem.* ***27*** *(2003) 648*

[**Driesner, *1998***] : T. Driesner, T. M. Seward, I. G. Tironi, *Geochim. Cosmochim. Acta* ***62*** *(1998) 3095*

[**Drot, *1998***] : R. Drot, E. Simoni, M. Alnot, J.-J. Ehrhardt, *J. Colloid Interface Sci.* ***205*** *(1998) 410*

[**Duff, *2002***] : M. C. Duff, J. U. Coughlin, D. B. Hunter, *Geochim. Cosmochim. Acta* ***66*** *(2002) 3533*

[**García, *2009***] : G. García-Rosales, R. Drot, F. Mercier-Bion, G. Lagarde, E. Simoni, *J. Colloid Interface Sci.* ***333*** *(2009) 104*

[**Groenewold, *2006***] : G. S. Groenewold, A. K. Gianotto, K. C. Cossel, M. J. Van Stipdonk, D. T. Moore, N. Polfer, J. Oomens, W. A. de Jong, L. Visscher, *J. Am. Chem. Soc.* ***128*** *(2006) 4802*

[**Karasyova, *1999***] : O. N. Karasyova, L. I. Ivanova, L. Z. Lakshtanov, L. Lövgern, *J. Colloid Interface Sci.* ***220*** *(1999) 419*

[**Kosmulski, *1997***] : M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.* ***192*** *(1997) 215*

[**Lefèvre, *2008***] : G. Lefèvre, J. Kneppers, M. Fédoroff, *J. Colloid Interface Sci.* ***327*** *(2008) 15*

[**Lomenech, *2003***] : C. Lomenech, E. Simoni, R. Drot, J.-J. Ehrhardt, J. Mielczarski, *J. Colloid Interface Sci.* ***261*** *(2003) 221*

[**Machesky**, ***1998***] : M. L. Machesky, D. J. Wesolowski, D. A. Palmer, K. I. Hayashi, *J. Colloid Interface Sci.* ***200*** *(1998) 298*

[**Machesky**, ***2001***] : M. L. Machesky, D. J. Wesolowski, D. A. Palmer, M. K. Ridley, *J. Colloid Interface Sci.* ***239*** *(2001) 314*

[**Morris,** ***1994***] : D. E. Morris, C. J. Chisholm-Brause, M. E. Barr, S. D. Conradson, P. Gary Eller, *Geochim. Cosmochim. Acta* ***58*** *(1994) 3613*

[**Neuefeind,** ***2004***] : J. Neuefeind, L. Soderholm, S. Skanthakumar, *J. Phys. Chem. A* ***108*** *(2004) 2733*

[**Nichols,** ***2008***] : P. Nichols, E. J. Bylaska, G. K. Schenter, W. de Jong, *J. Chem. Phys.* ***128*** *(2008) 124507*

[**Nguyen-Trung,** ***1992***] : C. Nguyen-Trung, G. M. Begun, D. A. Palmer, *Inorg. Chem.* ***31*** *(1992) 5280*

[**Ordoñez-Regil,** ***2003***] : E. Ordoñez-Regil, R. Drot, E. Simoni, *J. Colloid Interface Sci.* ***263*** *(2003) 391*

[**Pivovarov,** ***2001***] : S. Pivovarov, *J. Colloid Interface Sci.* ***234*** *(2001) 1*

[**Perron,** ***2006***] : H. Perron, C. Domain, J. Roques, R. Drot, E. Simoni, H. Catalette, *Radiochim. Acta* ***94*** *(2006) 601*

[**Perron,** ***2007***] : H. Perron, *Thèse de l'Université de Paris-Sud (2007)* ; H. Perron, T. Mellier, C. Domain, J. Roques, E. Simoni, R. Drot, H. Catalette*, J. Phys. : Condens. Matter* ***19*** *(2007) 346219*

[**Perron,** ***2008***] : H. Perron, C. Domain, J. Roques, R. Drot, E. Simoni, H. Catalette*, Inorg. Chem.* ***47*** *(2008) 10991*

[**Sémon,** ***2001***] : L. Sémon, C. Boehme, I. Billard, C. Hennig, K. Lützenkirchen, T. Reich, A. Rossberg, I. Rossini, G. Wipff, *Phys. Chem. Phys.* ***2*** *(2001) 591*

[**Schoonen,** ***1994***] : M. A. A. Schoonen, *Geochim. Cosmochim. Acta* ***58*** *(1994) 2845*

[**Siboulet,** ***2006***] : B. Siboulet, C. J. Marsden, P. Vitorge, *Chem. Phys.* ***326*** *(2006) 289*

[**Soderholm,** ***2005***] : L. Soderholm, S. Skanthakumar, J. Neuefeind, *Anal. Bioanal. Chem.* ***383*** *(2005) 48*

[**Svenson,** ***1996***] : M. Svenson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* ***100*** *(1996) 19357*

[**Tertre,** ***2006***] : E. Tertre, G. Berger, E. Simoni, S. Castet, E. Giffaut, M. Loubet, H. Catallette, *Geochim. Cosmochim. Acta* ***70*** *(2006) 4563*

[**Vandenborre,** ***2005***] : J. Vandenborre, *Thèse de l'Université de Paris-Sud (2005)*

[**Vandenborre,** ***2007***] : J. Vandenborre, R. Drot, E. Simoni, *Inorg. Chem.* ***46*** *(2007) 1291*

[**Wallen,** ***1998***] : S. L. Wallen, B. J. Palmer, J. L. Fulton, *J. Chem. Phys* ***108*** *(1998) 4039*

Chapitre 4 : *Etude prédictive du système ion uranyle / NiO(100)*

INTRODUCTION **142**

4.1. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE **143**

4.1.1. LE CRISTAL ET LA FACE (100) DE NIO 143

4.1.1.1. Cas du cristal *143*

4.1.1.2. Cas de la surface *145*

4.1.2. ADSORPTION DE L'EAU SUR LA FACE (100) DU NIO 146

4.2. CONSTRUCTION DE L'INTERFACE EAU / NIO **148**

4.2.1. DETERMINATION DES PARAMETRES D'HUBBARD 148

4.2.2. MODELISATION DE LA FACE (100) DU NIO 152

4.2.2.1. Choix de l'épaisseur *152*

4.2.2.2. Adsorption d'une monocouche d'eau *155*

4.2.3. L'INTERFACE EAU / NIO (100) 159

4.2.3.1. Structuration des molécules d'eau à l'interface eau / NiO(100) *159*

4.2.3.2. Comportement de la première couche d'hydratation *161*

4.3. SIMULATION DE L'ION URANYLE A L'INTERFACE EAU / NIO(100) **162**

4.3.1. CONSTRUCTION DES CELLULES DE SIMULATION 163

4.3.2. STRUCTURE DE L'ION URANYLE A L'INTERFACE EAU / NIO(100) A 293 K 167

CONCLUSION **170**

REFERENCES **172**

Introduction

La maîtrise du terme source du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée (REP) constitue un point crucial dans la gestion du parc nucléaire, notamment lors des opérations de maintenance pendant les arrêts de tranches. Majoritairement sous forme de colloïdes, les produits de corrosion des assemblages métalliques du circuit contribuent à sa contamination en se déposant sur la tuyauterie suite à leur activation au passage du flux et / ou après l'adsorption d'ions de la solution également radioactifs. Par exemple, suite à une éventuelle rupture de la gaine de combustible, la lixiviation des pastilles peut en effet libérer une faible quantité d'uranium dans le circuit qui peut s'adsorber sur ces produits de corrosion. Ainsi, un meilleur contrôle de la contamination nécessite l'étude des interactions des produits de corrosion avec les parois et / ou avec les ions potentiellement présents dans le circuit [**Cabanas,** ***2010***].

L'oxyde de nickel (NiO) correspond à un produit de corrosion typique dans le circuit primaire des REP. Dans ce sens, des études expérimentales sont menées afin d'en caractériser les propriétés physico-chimiques, la cinétique de solubilité et l'adsorption d'espèces [**Cabanas,** ***2010***]. L'étude *in situ* étant néanmoins complexe à reproduire en laboratoire (température, pression…), le calcul DFT apparaît comme un outil de choix pour décrire le comportement de ce système d'intérêt industriel au regard des résultats obtenus sur le système UO_2^{2+} / TiO_2. D'un point de vue fondamental, le NiO correspond également au système modèle pour l'étude des systèmes à électrons fortement corrélés [**Yu,** ***2008***]. Cependant afin de calculer ses caractéristiques en accord avec les données expérimentales, l'apport de corrections à la méthode DFT standard est nécessaire. En particulier, Dudarev *et al.* [**Dudarev,** ***1997***] ont étudié la face (100) du NiO avec la méthode DFT + *U*. En outre, l'interaction de molécules d'eau avec cette face a été caractérisée par de nombreux travaux expérimentaux [**Reissner,** ***1998***] [**Schulze,** ***1999***]. Cependant, peu de données à l'échelle microscopique sur la structure des molécules d'eau à l'interface ne sont disponibles et les quelques études théoriques se sont uniquement limitées à l'adsorption d'une monocouche d'eau [**Simpson,** ***2005***] [**Yu,** ***2008***]. Dans ce contexte, la dynamique moléculaire Born-Oppenheimer est employée dans ce chapitre à des fins prédictives pour décrire le comportement de l'ion uranyle à l'interface eau / NiO(100) selon la même approche employée sur le système ion uranyle à l'interface eau / TiO_2(110).

La première étape de l'étude va consister à déterminer les paramètres de la méthode DFT + *U* nécessaire au traitement de la forte corrélation des électrons dans le cristal de NiO. Dans un second temps, un modèle de surface pour la représentation de la face (100) du NiO va être optimisé. Une fois ce modèle construit, l'interface eau / NiO(100) va être générée pour finalement caractériser la rétention de l'ion uranyle à 293 K.

4.1. Synthèse bibliographique

4.1.1. Le cristal et la face (100) de NiO

4.1.1.1. Cas du cristal

Comme la plupart des oxydes des métaux de transition, l'oxyde de nickel NiO présente une large gamme de propriétés (électronique, optique, magnétique) qui explique son utilisation en tant que catalyseur dans des applications électrochimiques (piles à combustible, électrodes de batteries) [**Linsebigler, *1995***], en photocatalyse [**Hu, *2006***] et également dans des applications de magnétorésistance [**Soeya, *1995***]. D'un point de vue structural, il cristallise dans un réseau cubique à face centrée Fm-3m de type NaCl dont le paramètre de maille vaut 4,176 Å [**Wyckoff, *1964***] [**Sawatzky, *1984***]. La Figure 4.1.1 donne une représentation de la maille cristalline.

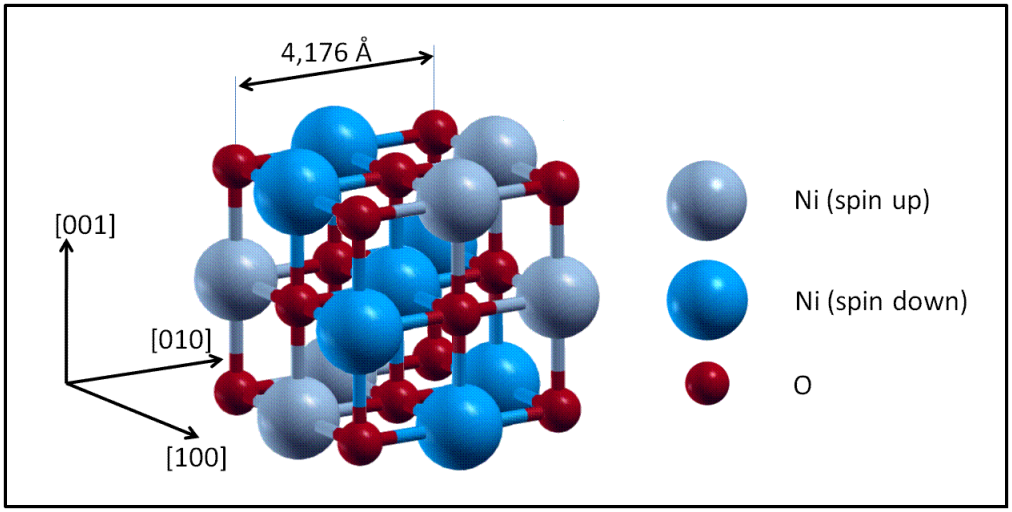


Figure 4.1.1 : Structure cristalline de l'oxyde de nickel NiO.

Expérimentalement, le NiO correspond à un matériau isolant dont la bande interdite E_{gap} varie entre 3,8 et 4,3 eV [**Cox, *1995***] [**Sawatzky, *1984***]. Mott a expliqué cette bande interdite par l'occupation des niveaux d'énergie de valence et de conduction par les électrons des orbitales 3*d* du nickel en raison de leur forte corrélation [**Mott, *1949***] (Figure 4.1.2-a). Dans cette approche, le NiO est défini comme un isolant de type Mott-Hubbard dont la bande interdite dépend de l'interaction coulombienne $U_{d\text{-}d}$. Cependant, des études par spectroscopie à photoélectron et d'absorption X (XPS et XAS, respectivement) [**Sawatzky, *1984***] [**Kuiper, *1989***] ainsi que de perte d'énergie des électrons (EELS) [**Hüfner, *1992***] ont montré que le NiO est en réalité un isolant dit de transfert de charge. Dans cette définition, la bande interdite est caractérisée par la différence d'énergie Δ entre les électrons 2*p* des atomes d'oxygène, constituant la bande de valence, et les niveaux partiellement remplies des électrons 3*d* du nickel, formant la bande de conduction (Figure 4.1.2-b). De manière générale, les oxydes des métaux de transition se distinguent par deux régimes qui dépendent des magnitudes relatives des termes $U_{d\text{-}d}$ et Δ : un oxyde de métal de transition adoptera un caractère isolant de type Mott-Hubbard si $U_{d\text{-}d} < \Delta$, sinon de type transfert de charge dans le cas contraire [**Zaanen, *1985***].

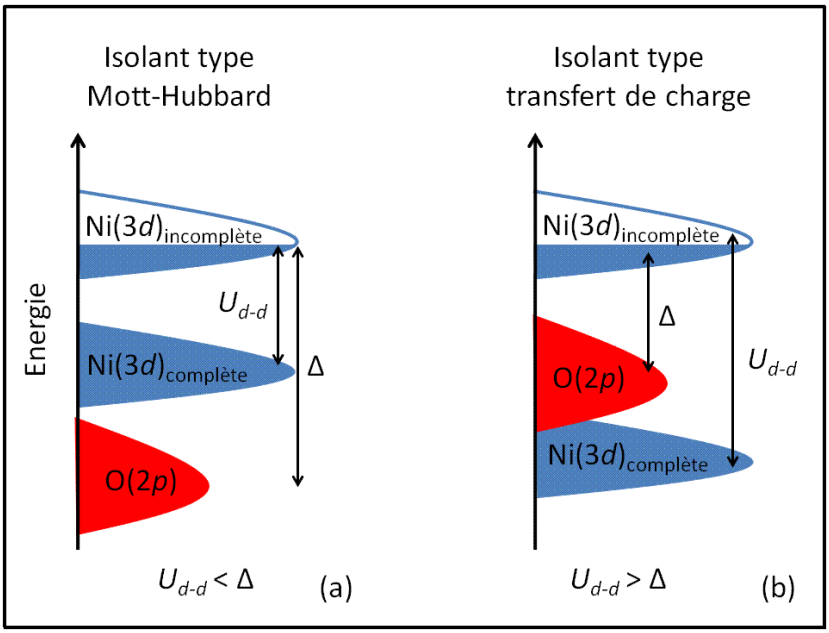


Figure 4.1.2 : Distinction des isolants de type Mott-Hubbard (a) et de type transfert de charges *(p→d)* (b) pour les oxydes des métaux de transition à électrons fortement corrélés à couches *3d* partiellement remplies. $U_{d\text{-}d}$ représente l'interaction coulombienne, alors que Δ correspond au transfert de charge.

En dessous de sa température de Néel T_N = 523 K [**Stöhr, *1999***], le NiO présente également un comportement antiferromagnétique de type AF2 pour lequel les spins opposés

sont ordonnés alternativement dans les plans (111) (Figure 4.1.1), avec un moment magnétique local m_m entre 1,64 et 1,77 μ_B [**Cheetham, *1983***] [**Alperin, *1962***] [**Fender, *1968***].

Compte tenu de sa structure cristalline simple (Figure 4.1.1), le NiO devrait permettre en principe de faire un lien direct entre les données expérimentales et théoriques [**Kuneš, *2007***]. Cependant, à cause de la forte corrélation des électrons 3*d*, les méthodes de DFT standard ne permettent pas de le décrire correctement car elles sous-estiment les valeurs de la bande interdite (E_{gap} = 0,5 eV) et du moment magnétique (m_m = 1,25 μ_B) [**Dudarev, *1998***] [**Bredow, *2000***] [**Rohrbach, *2004***]. Pour ces raisons, la méthode DFT + *U* [**Anisimov, *1991***] [**Anisimov, *1993***] [**Solovyev, *1994***] a été introduite pour apporter un meilleur traitement de l'interaction coulombienne $U_{d\text{-}d}$ [**Dudarev, 1997**].

4.1.1.2. Cas de la surface

La Figure 4.1.3 représente le spectre de diffraction X de nanopoudres de NiO obtenu par Qiao *et al.* [**Qiao, *2009***].

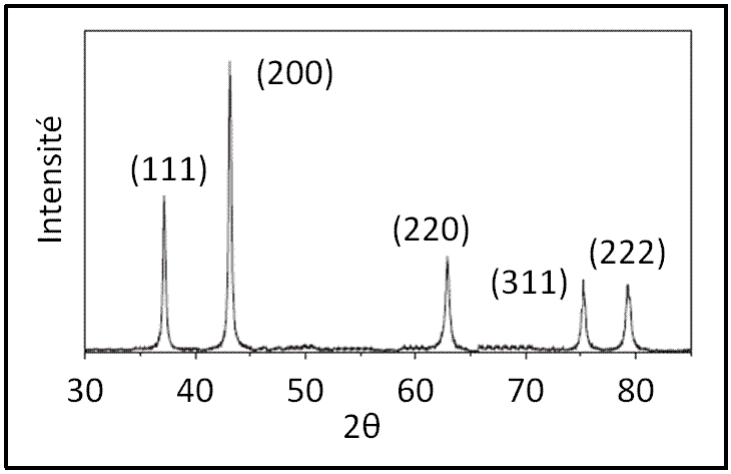


Figure 4.1.3 : Spectre de diffraction X de nanopoudres de NiO [Qiao, 2009].

L'ensemble des pics de diffraction est en parfait accord avec les données standards de la fiche JCPDS N° 04-0835 du NiO. En particulier, les faces (200) et (111) correspondent aux faces d'intensité maximale. En raison de sa polarité, la face (111) du NiO subit un grand nombre de reconstruction de surface [**Bengone, *2002***], alors que la face (100) du NiO est apolaire et stable sans reconstruction. Cette différence de polarité permet d'expliquer en

particulier pourquoi la face (100) du NiO peut être obtenue par clivage du cristal de NiO, contrairement aux faces polaires généralement obtenues par oxydation des surfaces de nickel [**Freund, *1996***].

Dans ce travail, notre choix s'est arrêté sur la face (200) (ou (100)) qui, en raison de sa simplicité, est définie comme une surface modèle pour les études théoriques [**Ködderitzsch, *2002***]. En outre, cette face a fait l'objet de nombreuses études expérimentales pour l'adsorption d'eau [**Reissner, *1998***] [**Schulze, *1999***] [**Reissner, *2000***] [**Schulze, *2001***]. Elle correspond également à la face la plus stable des cristaux d'oxyde binaire cubique à face centrée [**Simpson, *2005***]. La Figure 4.1.4 illustre une vue de dessus de la surface unitaire de la face (100) du NiO de taille 1×2 (5,95×2,98 $Å^2$ d'après les calculs de ce travail), contenant deux groupements NiO pour considérer les spins up et down des atomes de nickel.

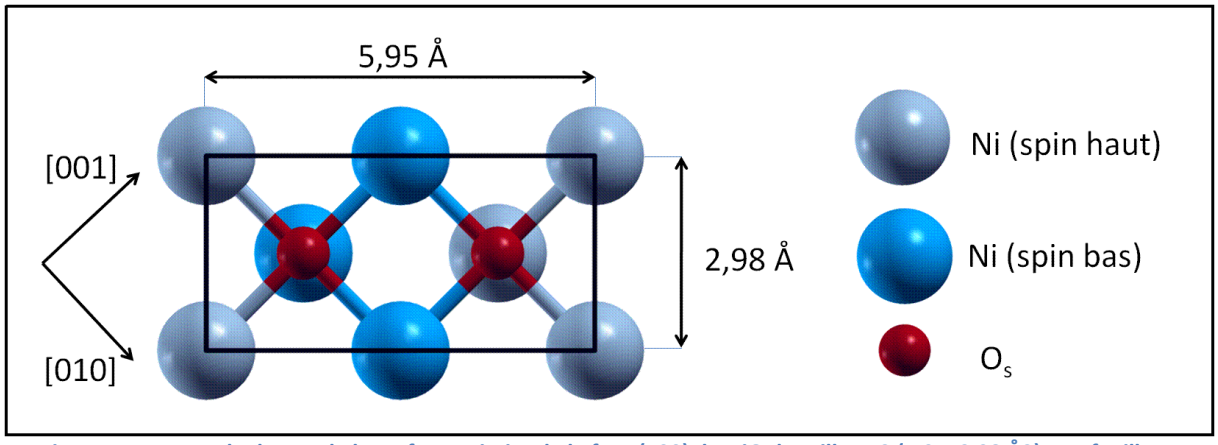


Figure 4.1.4 : Vue de dessus de la surface unitaire de la face (100) du NiO de taille 1×2 (5,95×2,98 Å2). Les feuillets supérieur et premier sous-jacent sont représentés afin d'illustrer l'arrangement des spins dans les différentes couches.

4.1.2. Adsorption de l'eau sur la face (100) du NiO

En raison de son utilisation en tant que catalyseur dans les systèmes électrochimiques, l'interface eau / NiO(100) a largement été caractérisée par l'analyse de température de désorption programmée (TPD), la spectroscopie à photoélectron ultraviolet (UPS) mais également par la mesure du travail de sortie [**Reissner, *1998***] [**Schulze, *1999***] [**Reissner, *2000***] [**Schulze, *2001***].

L'eau se structure selon deux modes d'adsorption monocouche et multicouche. Dans le premier cas, les spectres TPD mettent en évidence deux configurations en fonction du taux

de recouvrement θ et de l'état de surface (topologie, présence de lacunes). Un pic de désorption large, dénoté *B-Mono* (*B* pour *Broad,* large en anglais), est ainsi observé entre 210 et 270 K soit à bas recouvrement, soit en présence de lacunes en atomes d'oxygène O_s ou soit sur les arrêtes de surfaces présentant des terrasses [**Schulze, *2001***]. Quand le recouvrement augmente ($\theta \leq 1$ ML), un pic TPD net dénoté *N-Mono* (*N* pour *Narrow*, étroit en anglais) apparaît à 200 K. A saturation, la monocouche d'eau est composée de 40 % et 60 % des configurations *B-Mono* et *N-Mono*, respectivement [**Schulze, *2001***]. Enfin, l'adsorption multicouche est associée à un pic TPD net à 140 K.

Les données UPS montrent que les molécules ne se dissocient pas à température ambiante sur la face (100) du NiO parfaite, mais seulement en présence d'une forte densité de défauts [**Schulze, *2001***] [**Uhlenbrock, *1992***]. Pour information, la dissociation s'observe cependant sur la face (111) du NiO (polaire) avec ou sans défaut [**Schulze, *1999***]. Il apparaît enfin que le travail de sortie de la face (100) du NiO diminue de – 0,8 eV suite à l'adsorption d'une monocouche d'eau, et de – 1,4 eV supplémentaire en considérant l'adsorption multicouche. Ce dernier résultat indique que les molécules d'eau de la première couche adsorbée s'orientent majoritairement vers la solution [**Reissner, *2000***].

L'adsorption d'une monocouche d'eau sur la face (100) du NiO a également été étudiée par l'approche théorique. A notre connaissance, il n'existe que deux travaux à ce sujet : celui de Simpson *et al.* avec une méthode semi empirique de type MSINDO (Modified Symmetric-orthogonalized Intermediate Neglect of Differential Overlap) [**Simpson, *2005***] et celui de Yu *et al.* par DFT + *U* statique [**Yu, *2008***]. D'après l'étude de Simpson *et al.*, il ressort que la dissociation d'une molécule d'eau isolée est défavorable sur la face (100) du NiO, contrairement au cas d'une surface présentant des terrasses. A taille de clusters équivalente, l'adsorption moléculaire est en effet plus stable (resp. moins stable) que la forme dissociée de 0,02 eV (resp. 0,80 eV) sur une surface plane (resp. sur une surface en terrasse). En outre, la dissociation d'une molécule d'eau par le transfert de proton vers un atome d'oxygène de surface O_s se réalise avec une barrière d'énergie de + 2,05 eV sur une surface plane, contre + 0,77 eV sur celle en terrasse. Les auteurs ont conclu sur la rigidité de la face (110) du NiO comme une origine à la dissociation défavorable sur une surface plane. A titre de comparaison, la dissociation sur la face (100) du MgO stabilise l'adsorption de 0,07 eV avec une barrière d'énergie de + 0,73 eV [**Langel, *1995***]. En appliquant la méthode DFT + *U* statique, Yu *et al.* ont étudié l'adsorption de l'eau aux recouvrements θ compris entre 0,25 et

1 ML. Ils ont ainsi montré que la monocouche d'eau s'adsorbe parallèlement à la surface sur les atomes de nickel. La plupart des paramètres structuraux calculés par Simpson *et al.* sont retrouvés. Cependant, il est clair que le recouvrement tend à éloigner les molécules de la surface en raison des interactions latérales entre ces dernières expliquant le maintien de l'adsorption sous forme moléculaire. Cette étude a également montré la robustesse de la méthode DFT + U avec d'une part une bande interdite E_{gap} calculée à 3,1 eV (2,4 eV pour la surface) comparée à celle obtenue par la méthode MSINDO entre 6,8 à 7 eV ; et d'autre part une diminution du travail de sortie de – 0,8 eV pour l'adsorption d'une monocouche d'eau en parfait accord à la valeur expérimentale.

4.2. Construction de l'interface eau / NiO

4.2.1. Détermination des paramètres d'Hubbard

La première étape de l'étude du système UO_2^{2+} / NiO a consisté à déterminer les paramètres U et J qui permettent une représentation correcte des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du cristal de NiO.

A partir des travaux de Rohrbach *et al.* [**Rohrbach, *2004***], les propriétés du cristal (paramètre de maille a, bande interdite E_{gap}, moment magnétique local m_m) ont été calculées pour différentes valeurs du terme effectif U_{eff} (= $U - J$). La méthode DFT + U ne dépendant que de la différence des termes U et J, seule la valeur de U a été modifiée de 1 à 9 eV alors que le paramètre J a été fixé à 1 eV [**Petersen, *2006***]. Les calculs ont été réalisés dans l'approximation GGA à spins polarisés (SGGA) avec un pseudopotentiel à 16 électrons pour les atomes de nickel et 4 électrons pour les atomes d'oxygène. Une énergie de coupure E_{cut} de 450 eV et un maillage en points k 6×6×6 ont été employés pour le calcul du paramètre de maille a, alors que les densités d'états (DOS) et les moments magnétiques ont été calculés avec un maillage en points k 16×16×16 selon la méthode tétraèdre linéaire (Linear Tetrahedron Method) [**Blöchl, *1994***]. La valeur de l'énergie E_{cut} a été choisie pour être cohérent avec les calculs DFT en statique sur l'ion uranyle (§ 3.3.2), bien qu'une valeur de 330 eV soit suffisante d'après Rohrbach *et al*. De la même manière, le paramètre de maille a été calculé pour différents maillages en points k compris entre 2×2×2 et 8×8×8. Il en ressort

un écart de 10^{-3} Å avec le maillage 6×6×6. L'interpolation des spins de Vosko *et al.* a également été employée [**Vosko, *1980***].

La Tableau 4.2.1 regroupe les propriétés calculées pour des valeurs particulières du paramètre U_{eff}. Il apparait qu'une valeur optimale de 5,3 eV permet de retrouver des propriétés en bon accord avec les données expérimentales et théoriques existantes.

U_{eff} (eV)	a (Å)	E_{gap} (eV)	m_m (μ_B)
0	4,18	0,6	1,28
5,3	4,21	3,1	1,68
	4,20[1, 2]	3,2[1]; 3,1[2]	1,72[1]; 1,69[2]
8	4,21	3,2	1,78
Exp.	4,17[3,4]	4,2[3]; 3,8[5]	1,64[6,7]; 1,77[8]

Tableau 4.2.1 : Propriétés calculées pour différentes valeurs du paramètre U_{eff} comparées aux données théoriques [1][Rohrbach, 2004], [2][Yu, 2008] et expérimentales [3][Sawatzky, 1984], [4][Wyckoff, 1964], [5][Cox, 1995], [6][Cheetham, 1983], [7][Alperin, 1962], [8][Fender, 1968].

En accord avec Rohrbach *et al.*, le paramètre de maille est peu sensible avec un écart Δa de ± 0,03 Å sur la gamme des valeurs de U_{eff} considérée, contrairement à la bande interdite E_{gap} et le moment magnétique m_m. La Figure 4.2.1 représente les densités d'état locales à spins polarisés (DOS) des électrons 3*d* des atomes de nickel dans les états Ni-e_g (Figure 4.2.1-a) et Ni-t_{2g} (Figure 4.2.1-b), ainsi que celles des électrons 2*p* des atomes d'oxygène (Figure 4.2.1-c) en fonction des valeurs de U_{eff}. Dans ce dernier cas, seule la DOS spin up est représentée dans la mesure où la DOS spin down est similaire.

Dans la méthode DFT standard (U_{eff} = 0 eV), la bande de valence inférieure est majoritairement occupée par les électrons 2*p* des atomes d'oxygène, alors que la bande de conduction et le haut de la bande de valence sont essentiellement composés des électrons 3*d* des atomes de nickel. Dans ces conditions, la bande interdite E_{gap} calculée de 0,6 eV est de type Mott-Hubbard (§ 4.1.1.1). Plus précisément, on peut noter que le haut de la bande de va–

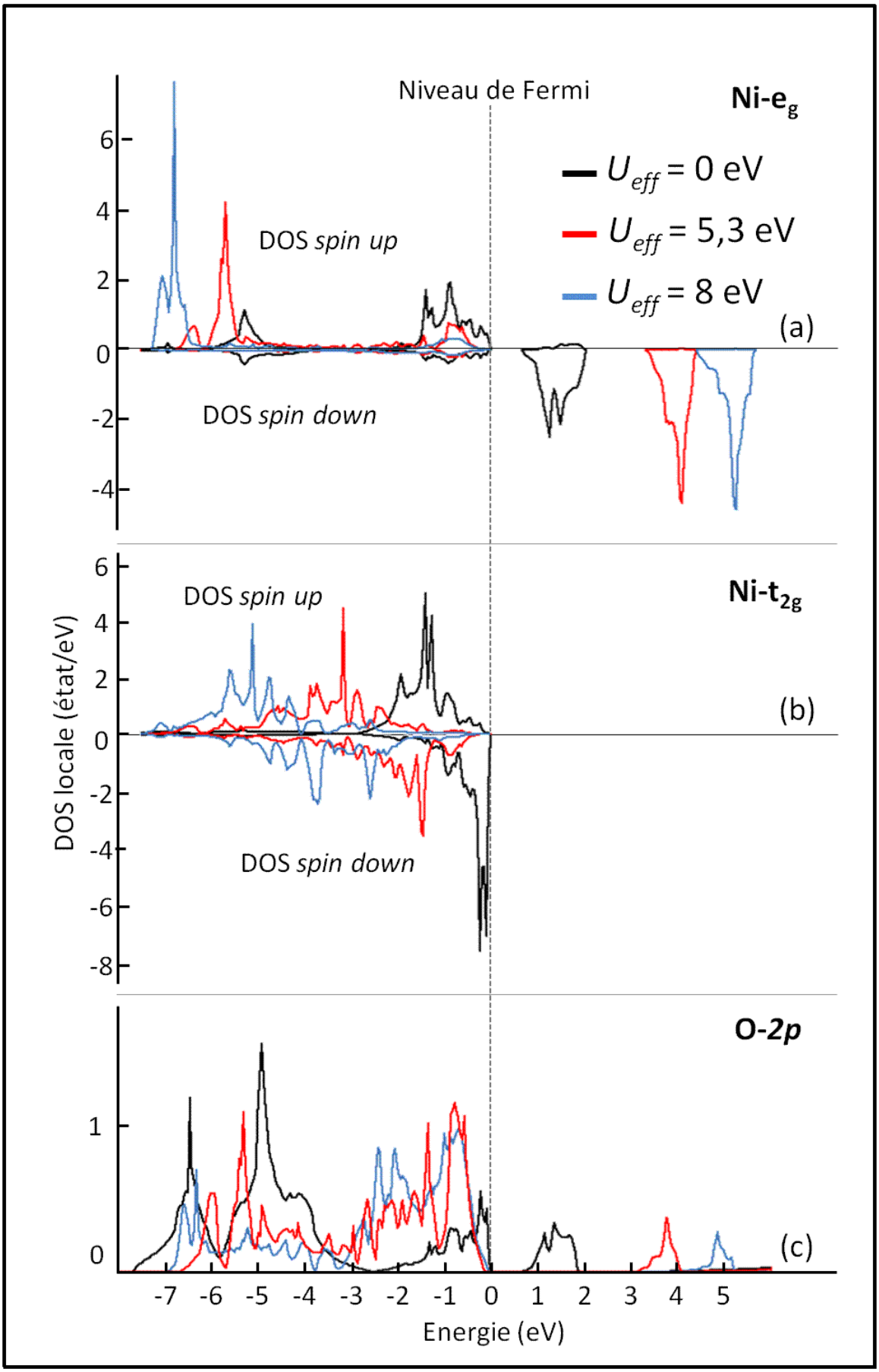


Figure 4.2.1 : Densité locales des orbitales *3d* de l'atome de nickel (a) Ni-e_g, (b) Ni-t_{2g} et (c) O-*2p* de l'atome oxygène pour U_{eff} de 1 ; 5,3 et 8 eV. Les énergies sont calculées par rapport à la bande de valence supérieure.

–lence admet un caractère Ni-e_g pour les électrons de spin up et Ni-t_{2g} pour ceux de spin down, tandis que la bande de conduction est uniquement à caractère Ni-e_g pour les électrons de spin down.

En appliquant la méthode DFT + U, l'occupation des bandes de valence et de conduction est profondément modifiée. Ainsi avec la valeur optimale U_{eff} de 5,3 eV, la bande de valence supérieure devient majoritairement occupée par les électrons 2p des atomes d'oxygène, alors que les électrons 3d des atomes de nickel composent toujours la bande de conduction (caractère Ni-e_g à spin down) mais également la bande de valence inférieure à présent. Autrement dit, l'ouverture de la bande interdite (E_{gap} = 3,1 eV) se caractérise par la séparation des bandes de conduction et de valence des électrons 3d des atomes de nickel qui permet de retrouver un caractère isolant de transfert de charge ($p \rightarrow d$). D'après Rohrbach *et al.* [**Rohrbach, *2004***], la bande interdite expérimentale E_{gap} de 4,2 eV pourrait être calculée avec des valeurs de U_{eff} supérieures à 8 eV, qui conduiraient cependant à une mauvaise description de la structure électronique globale.

Concernant les moments magnétiques m_m, le paramètre U_{eff} déterminé permet également de retrouver une valeur acceptable de 1,68 μ_B par rapport aux données expérimentales (1,64-1,77 μ_B). La Figure 4.2.2 représente l'évolution du moment magnétique local m_m des atomes de nickel en fonction de valeurs de U_{eff}.

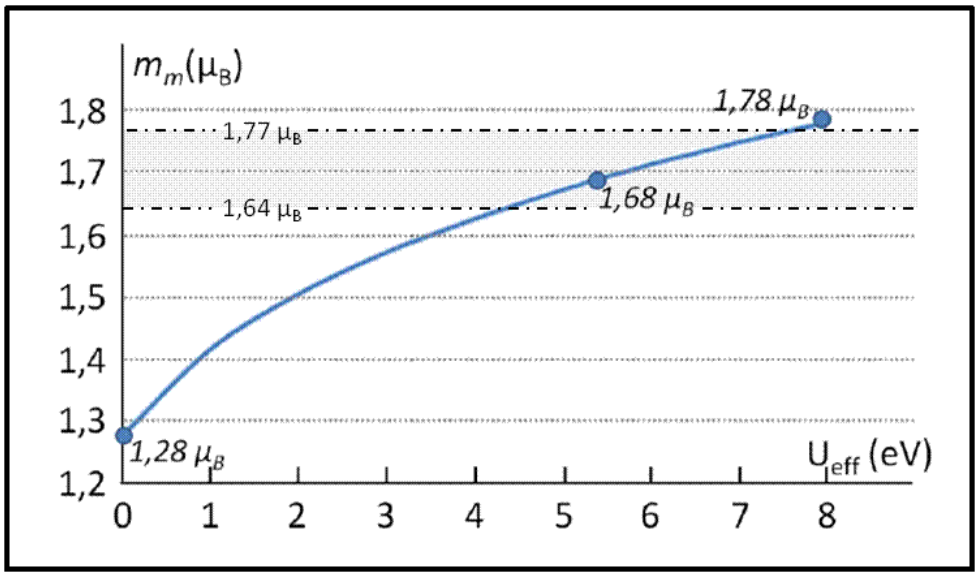


Figure 4.2.2 : Evolution du moment magnétique locale m_m des atomes de nickel en fonction de valeurs de U_{eff}.

L'application de la méthode DFT + U sur le cristal de NiO a permis de corriger les erreurs connues de la méthode DFT standard sur les propriétés électroniques et magnétiques. Ainsi avec un paramètre U_{eff} de 5,3 eV (U = 6,3 eV et J = 1 eV), on détermine un paramètre de maille a de 4,21 Å, une bande interdite E_{gap} de 3,1 eV et un moment magnétique m_m de 1,68 μ_B en bon accord avec les données expérimentales et théorique existantes.

4.2.2. Modélisation de la face (100) du NiO

Les paramètres d'Hubbard déterminés pour le cristal, la construction d'un modèle de surface pour la représentation de la face (100) du NiO a pu être envisagée.

D'après les travaux DFT + U de Rohrbach *et al.* [**Rohrbach, *2004***] et Yu *et al.* [**Yu, *2008***], un modèle de surface à six couches semble être suffisant pour retrouver les relaxations des atomes de surface observées expérimentalement, ainsi que les propriétés du cristal dans les couches internes. Cependant, en raison du coût des simulations de dynamique moléculaire alourdi par la prise en compte du magnétisme, il apparaît nécessaire d'optimiser au mieux la taille du système afin d'assurer des temps simulés longs sans pour autant perdre en qualité de prédiction.

4.2.2.1. Choix de l'épaisseur

La construction du modèle de surface est logiquement basée sur les modèles à six couches atomiques proposés par Rohrbach *et al.* et Yu *et al.* Dans le premier cas (dénoté S6-R), seules les deux couches supérieures peuvent relaxer, alors que dans le second cas (dénoté S6-Y) les trois couches supérieures le peuvent. L'objectif étant de réduire la taille du système, le choix du modèle s'est effectué en comparant les propriétés structurales, énergétiques, électroniques et magnétiques pour différentes épaisseurs de 2 à 12 couches, en considérant ou non des contraintes sur les couches internes. Dans ce cas de figure, on dénote les surfaces par la notation S*W*-*Z*L où *W*, *Z* correspondent aux nombres de couches totales et contraintes de l'épaisseur, respectivement. A titre illustratif, la surface S5-1L est constituée d'un nombre total de cinq couches atomiques dont la couche centrale est figée dans les positions du cristal. Les modèles S6-R et S6-Y ont également été considérés à titre comparatif. L'ensemble des propriétés a été déterminé par le calcul DFT + U en statique dans les mêmes conditions que

pour le cristal. En appliquant un vide de 21 Å, des maillages en points k 6×6×1 et 16×16×1 ont été appliqués pour le calcul des propriétés d'une part structurales, et d'autre part électroniques et magnétiques.

Le Tableau 4.2.2 regroupe les données obtenues pour l'épaisseur à cinq couches atomiques, choisie comme le modèle représentatif dans ce travail, comparées aux résultats théoriques sur les modèles à six couches et expérimentaux [**Castell, *1999***]. Les énergies de surface $E_{surface}$ sont calculées à partir de l'Equation 2.1 pour les modèles symétriques. Concernant les modèles asymétriques (S6-R et S6-Y), les énergies $E_{surface}$ sont calculées à partir de l'Equation 4.1 :

$$E_{surface} = E_{surface}^{fixe} + \frac{\Delta E_{rel}}{S},$$

Equation 4.1

où $E_{surface}^{fixe}$ est l'énergie de surface d'une épaisseur avec toutes ses couches atomiques gelées aux positions atomiques du cristal calculée à partir de l'Equation 2.1. ΔE_{rel} correspond à la différence entre les énergies totales de cette épaisseur gelée et le modèle de surface asymétrique relaxé et S l'aire de surface considérée. En outre, le paramètre Δ_{xy} caractérise la relaxation de la distance entre les couches x et y. Le paramètre b représente la différence des altitudes des atomes de nickel et d'oxygène de la couche supérieure.

	E_{gap} (eV)	m_m (μ_B)	E_{surf} (meV.Å^{-2})	Δ_{12} (%)	Δ_{23} (%)	b (Å)
S5-0L	2,5	1,68	54	– 1,04	+ 0,66	0,02
S5-1L	2,4	1,68	54	– 1,04	+ 0,67	0,02
S6-0L	2,5	1,68	55	– 1,29	+ 0,45	0,03
S6-2L	2,5	1,68	55	– 1,23	+ 0,56	0,03
S6-R	2,4 ; 2,9[1]	1,68 ; 1,71[1]	55 ; 49[1]	– 1,22 ; –1,04[1]	+ 0,60 ; + 0,50[1]	0,03 ; 0,02[1]
S6-Y	2,5 ; 2,4[2]	1,68 ; 1,69[2]	55 ; 96[2]	– 1,25 ; –1,27[2]	+ 0,62 ; + 0,02[2]	0,03 ; 0,04[2]
Exp[3]	-	-	-	– 2	0	-
Cristal	3,1	1,68	-	-	-	-

Tableau 4.2.2 : Données géométriques, électroniques et magnétiques obtenues pour les modèles de surface représentatifs de la face (100) du NiO, comparées aux données théoriques [1][Rohrbach, 2004], [2][Yu, 2008] et expérimentales [3][Castell, 1999]. Δ_{xy} correspond à la relaxation de la distance entre les couches x et y, b représente la différence entre les altitudes des atomes de nickel et d'oxygène de la couche supérieure.

De manière générale, les données calculées pour l'épaisseur à cinq couches sont en bon accord avec celles obtenues sur l'épaisseur à six couches. On retrouve tout d'abord la contraction de la couche supérieure d'environ 1 % (Δ_{12}) et la dilatation de la première couche sous-jacente autour de 0,70 % (Δ_{23}). En analysant plus finement ces relaxations, il apparaît que les atomes de nickel de la couche supérieure s'enfoncent légèrement par rapport aux atomes d'oxygène avec un paramètre *b* de 0,02 Å. L'analyse des distances sur des systèmes plus épais (de 6 à 12 couches) montre que la relaxation des couches est plus faible à partir de la deuxième couche sous-jacente avec un paramètre Δ_{34} de l'ordre de 0,10 % et devient négligeable pour les couches plus profondes. Autrement dit, le modèle à cinq couches correspond à l'épaisseur minimale pour représenter la relaxation des couches de la face (100) du NiO. En particulier, les faibles écarts entre les modèles S5-0L et S5-1L permettent de justifier l'introduction des contraintes sur la couche centrale. En outre avec un écart de ± 1 meV.Å^{-2} par rapport à l'épaisseur à six couches atomiques (et plus épais à 12 couches), l'emploi de l'épaisseur à cinq couches comme modèle de surface se justifie également d'un point de vue énergétique. Ce résultat est en effet en bon accord avec le modèle de Rohrbach *et al.* (S6-R), malgré un écart de 5 meV.Å^{-2} qui peut s'expliquer par la géométrie et l'énergie de coupure E_{cut} différentes. Pour le modèle de Yu *et al.* (S6-Y), l'écart élevé peut s'expliquer probablement par l'omission d'un facteur 1/2 dans leur calcul de l'énergie de surface.

Enfin, les moments magnétiques locaux m_m des atomes de nickel restent inchangés par rapport au cristal (m_m = 1,68 μ_B), alors que les atomes d'oxygène de surface O_s présentent des moments relativement faibles de 0,04 μ_B. Concernant la bande interdite, il est à noter qu'elle diminue de 0,6 eV en raison de changements notables sur les densités d'états électroniques des atomes de nickel. La Figure 4.2.3 représente les densités d'état locales (t_{2g} et e_g) des électrons des atomes de nickel de la couche supérieure de la surface (Figure 4.2.3-a) et celles dans le cristal (Figure 4.2.3-b). Contrairement au cas du cristal, la bande de conduction n'est plus exclusivement à caractère e_g, mais se distingue par les deux caractères t_{2g} et e_g. Cette séparation explique la diminution de la bande interdite E_{gap} par le décalage de la bande de conduction e_g vers les basses énergies à 2,8 eV, contre 3,7 eV dans le cristal. Ce comportement est lié à l'hybridation des états électroniques due à la baisse de coordinence des atomes de nickel de surface. En accord avec des données de spectroscopie à effet tunnel (STM) [**Castell, *1997***], la bande de conduction inférieure se caractérise en effet par un état e_g fortement localisé des atomes de nickel.

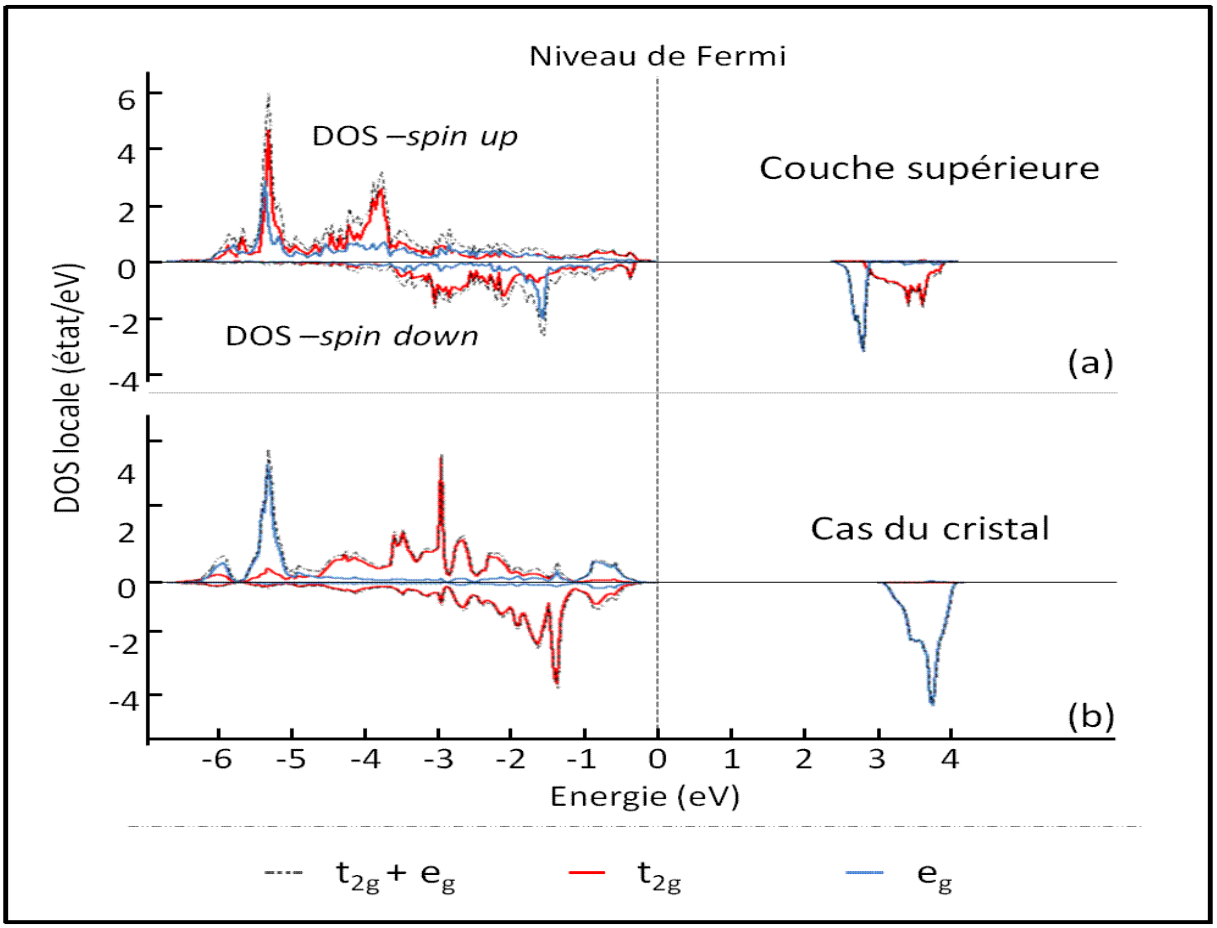


Figure 4.2.3 : Evolution des densités d'états locales des électrons *3d* des atomes de nickel Ni-t_{2g} et Ni-e_g sur la couche supérieure (a) et dans le cristal (b) avec un paramètre U_{eff} de 5.3 eV. Les énergies sont calculées par rapport à la bande de valence supérieure.

Au final, l'épaisseur à cinq couches atomiques dont la couche centrale est figée dans les positions du cristal correspond à une bonne approximation pour la représentation de la face (100) du NiO tant d'un point de vue des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et énergétiques.

4.2.2.2. Adsorption d'une monocouche d'eau

L'adsorption d'une monocouche d'eau sur la face (100) du NiO a été étudiée par le calcul DFT + *U* en statique. En plus de fournir des informations structurales et énergétiques sur l'adsorption de l'eau, cette étude a permis de conclure sur le modèle de surface.

Le comportement de la monocouche d'eau a été modélisé sur la surface 4×4 (11,91×11,91 Å^2) qui, contrairement à la surface 1×2 (2,98×5,95 Å^2), offre une gamme plus

large de taux de recouvrement θ possibles. Ainsi, on définit le bas recouvrement par l'adsorption (sous forme moléculaire) d'une molécule, considérée comme isolée, sur un des 16 atomes de nickel sur chaque face de l'épaisseur, soit un recouvrement θ de 0,06 ML ; alors que le recouvrement total (θ = 1 ML) est défini avec la totalité des sites d'adsorption (des deux faces) occupés. Dans les deux cas, l'orientation des spins a le même effet sur l'adsorption des molécules d'eau. Ces dernières sont en outre adsorbées parallèlement à la surface, structure considérée comme la configuration la plus stable d'après Yu *et. al*. [**Yu, *2008***]. La Figure 4.2.4 donne une représentation du recouvrement θ = 1 ML.

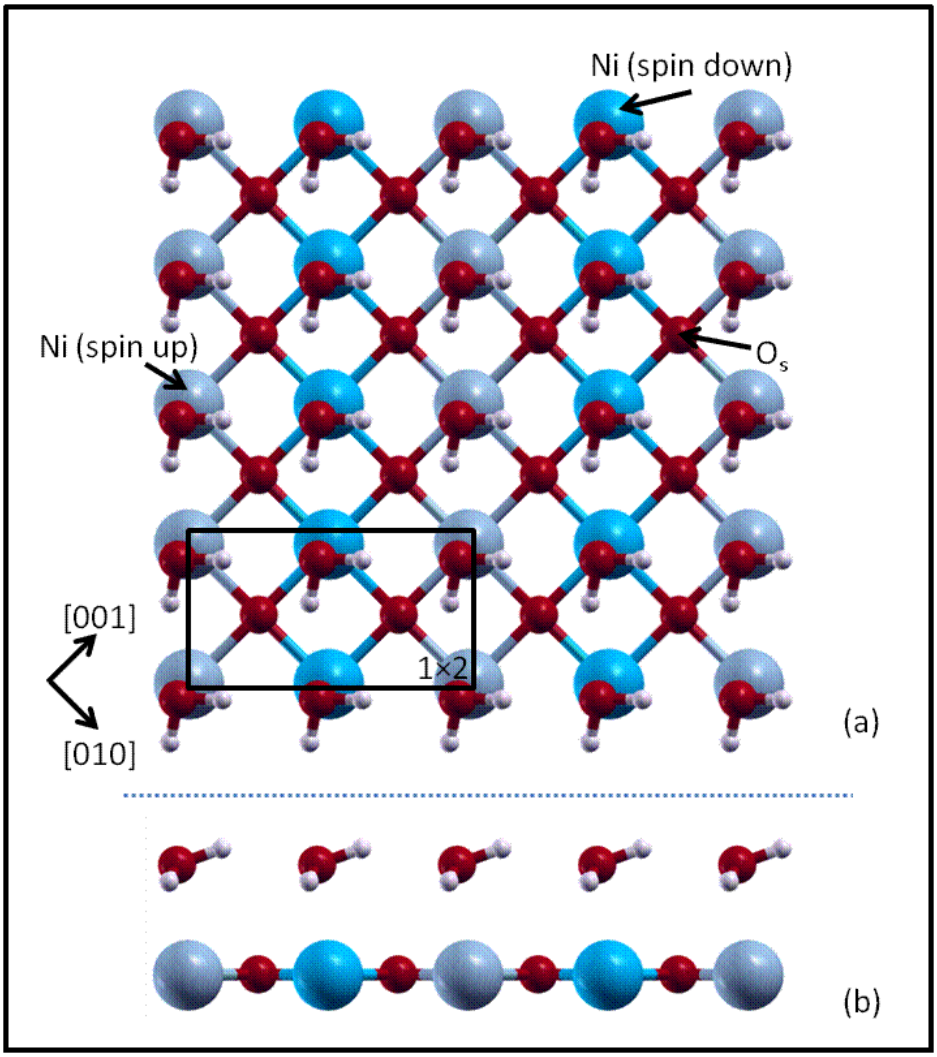


Figure 4.2.4 : Représentation de l'adsorption d'une monocouche d'eau (θ = 1 ML) en vue de dessus (a) et de profil (b) dans la configuration la plus stable déterminée par Yu et al. [Yu, 2008]. Seule une couche de l'épaisseur est représentée.

Afin de valider le modèle de surface à cinq couches, la relaxation des structures aux bas et haut recouvrements a systématiquement été comparée aux résultats des modèles à six couches et ceux obtenus par Yu *et al.* et Simpson *et al.* [**Simpson, *2005***]. Les données

structurales et énergétiques sont reportées au Tableau 4.2.3, associé à la Figure 4.2.5 qui donne une représentation simplifiée (surface 1×1) de l'adsorption d'une molécule d'eau. Les énergies d'adsorption sont calculées à partir de l'Equation 2.2.

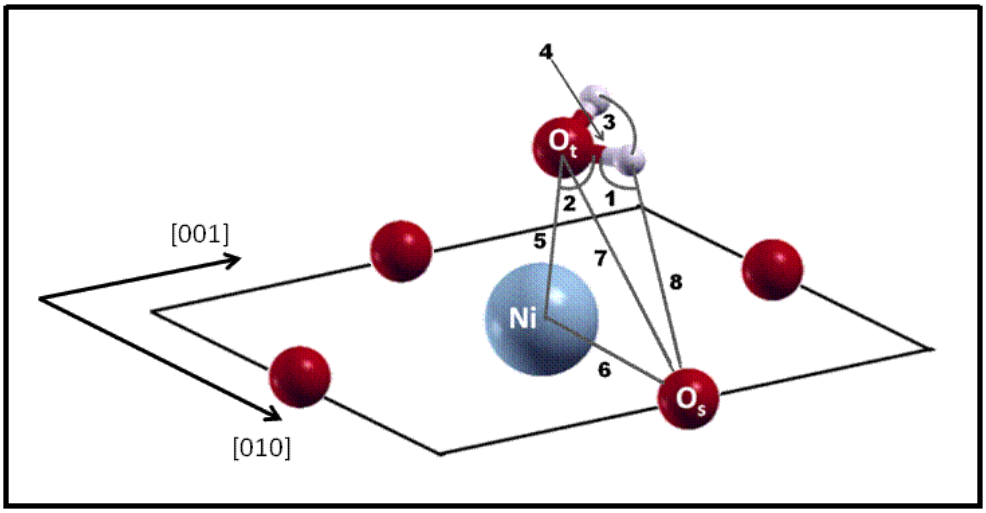


Figure 4.2.5 : Vue simplifiée de l'adsorption d'une molécule d'eau sur la face (100) du NiO associée au Tableau 4.2.3, avec 1 :ϕ(O_s-H-O_t), 2 : ϕ(Ni-O_t-H), 3 : ϕ(H-O_t-H), 4 :d(O_t-H), 5 :d(Ni-O_t), 6 :d(Ni-O_s), 7 : d(O_s-O_t) et 8 :d(O_s-H).

Propriétés	θ = 0,06 ML		θ ~ 0,11 ML	θ = 1 ML		
	S5-1L	S6-2L	MSINDO[1]	S5-1L	S6-2L	S6-Y[2]
1 :ϕ(O_s-H-O_t) (°)	141	139	123	120	118	118
2 : ϕ(Ni-O_t-H) (°)	78	79	89	78	78	78
3 : ϕ(H-O_t-H) (°)	107	107	107	106	106	105
4 : d(O_t-H) (Å)	1,02	1,02	0,97	1,01	1,00	0,99
5 : d(Ni-O_t) (Å)	2,17	2,15	2,16	2,39	2,38	2,38
6 : d(Ni-O_s) (Å)	2,19	2,20	2,13	2,11	2,11	2,10
7 : d(O_s-O_t) (Å)	2,63	2,67	2,68	2,90	2,97	2,95
8 : d(O_s-H) (Å)	1,76	1,82	2,02	2,26	2,36	2,35
E_{ads} (eV/molécule)	0,51	0,51	0,55	0,60	0,60	0,46

Tableau 4.2.3 : Données structurales et énergétiques calculées pour l'adsorption d'une monocouche d'eau sur la face (100) du NiO pour les recouvrements θ = 0,06 et 1 ML sur les modèles de surface à cinq couches S5-1L et six couches S6-2L, comparées aux données obtenues par [1]Simpson *et al.* [Simpson, 2005] et [2]Yu *et al.* [Yu, 2008].

On observe clairement une bonne correspondance des résultats des modèles à cinq (S5-1L) et 6 couches atomiques (S6-2L) aux bas et haut recouvrements, concluant ainsi sur le choix de l'épaisseur à cinq couches (avec sa couche centrale gelée) comme un modèle de surface représentatif pour cette étude.

Le calcul des énergies d'adsorption E_{ads} donne 0,51 et 0,60 eV/molécule respectivement pour le recouvrement θ = 0,16 ML et θ = 1 ML, cohérentes malgré un écart d'environ 0,10 eV/molécule avec la donnée de Yu *et al.* Cette différence provient probablement des modèles de surfaces employés. A titre de comparaison, les énergies d'adsorption E_{ads} calculées sur le TiO_2 sont de 0,98 et 1,04 eV/molécule pour le bas recouvrement (θ = 0,16 ML) et le recouvrement total (θ = 1 ML), respectivement (§ 2.2.1.1). Autrement dit, l'interaction de l'eau avec le NiO semble être moins forte que celle avec le TiO_2. D'un point de vue structural, l'analyse des distances montre que les molécules d'eau s'éloignent de la surface quand le recouvrement augmente avec l'élongation des liaisons Ni-O_t et O_s-O_t d'environ + 0,20 et + 0,30 Å, respectivement. Ce déplacement s'explique par les interactions latérales entre les molécules voisines qui ont pour conséquence de réduire l'interaction avec la surface. En accord avec Simpson *et al.*, la liaison hydrogène formée entre les molécules et l'atome d'oxygène O_s est en effet relativement forte dans le cas de la molécule isolée compte tenu des valeurs moyennes de l'angle $\phi(O_s\text{-}H\text{-}O_t)$ = 140° et des distances $d(O_s\text{-}O_t)$ = 2,65 Å et $d(O_s\text{-}H)$ = 1,79 Å ; contrairement au cas de la monocouche avec $\phi(O_s\text{-}H\text{-}O_t)$ = 119°, $d(O_s\text{-}O_t)$ = 2,94 Å et $d(O_s\text{-}H)$ = 2,31 Å. En accord avec Yu *et al.* et Simpson *et al.*, la dissociation de la monocouche d'eau apparaît donc peu favorable sur la face (100) du NiO. En analysant les propriétés magnétiques, il apparaît que les molécules d'eau développent un léger moment magnétique m_m moyen de 0,02 μ_B aux bas et aux recouvrements. Le moment magnétique de l'atome de nickel augmente de 0,03 μ_B au recouvrement θ = 0,06 ML, mais reste inchangé au recouvrement θ = 1 ML.

La méthode DFT + U a été appliquée sur la face (100) du NiO. Il en ressort que l'épaisseur à cinq couches atomiques, dont la couche centrale est fixe, constitue un modèle de surface représentatif qui permet de calculer les propriétés structurales, magnétiques et électroniques connues. L'étude de l'adsorption d'une monocouche d'eau a également conforté cette conclusion. Il en ressort que l'adsorption se réalise sous forme moléculaire et que l'interaction avec la surface est plus faible que celle avec le TiO_2.

4.2.3. L'interface eau / NiO (100)

4.2.3.1. Structuration des molécules d'eau à l'interface eau / NiO(100)

Comme pour le système eau / TiO_2(110), la structure de l'interface eau / NiO(100) a été caractérisée par dynamique moléculaire Born-Oppenheimer. L'interface a été construite à partir de la surface hydratée (θ = 1 ML) de taille 4×4 (11,91×11,91 $Å^2$), relaxée au paragraphe précédent, en comblant le vide (21 Å) par 101 molécules d'eau, soit une masse volumique proche de 1,00 $g.cm^{-3}$. La cellule ainsi générée a subi plusieurs cycles de relaxation / dynamique (500 puis 293 K) avant une simulation de dynamique à 293 K sur 20 ps.

La Figure 4.2.6 illustre la structure de l'eau à l'interface eau / NiO avec une représentation de l'interface au cours de la dynamique en Figure 4.2.6-a, la distribution $g(O)_z$ des altitudes des atomes d'oxygène des molécules d'eau et le paramètre d'ordre d'orientation $\cos\Theta_{moyen}$ des molécules d'eau en fonction de la normale à la surface en Figure 4.2.6-b et -c, respectivement.

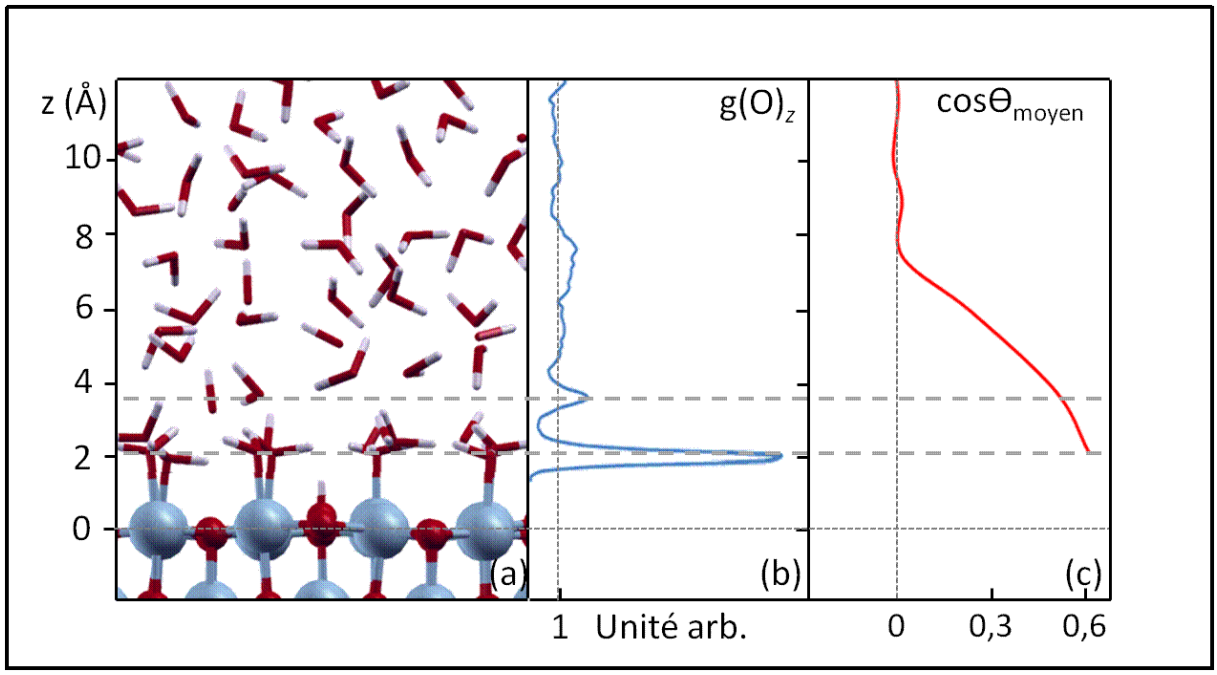


Figure 4.2.6 : Structure de l'eau à l'interface eau / NiO(100) avec une représentation de l'interface (a), la distribution $g(O)_z$ des altitudes des atomes d'oxygène des molécules d'eau (b) et le paramètre d'ordre d'orientation $\cos\Theta_{moyen}$ des molécules d'eau en fonction de la normale à la surface (c) au cours d'une simulation de dynamique moléculaire à 293 K. L'origine des altitudes est calculée par rapport à la position moyenne des atomes de nickel.

D'après la Figure 4.2.6-b, l'eau se structure sur deux niveaux caractérisés par les pics centrés à 2,20 et 3,80 Å. Le premier pic est logiquement attribué aux molécules O_{L1} (dénotées O_t dans l'étude de la monocouche au § 4.2.2.2) adsorbées sur les atomes de nickel, alors que le second pic correspond aux molécules O_{L2} localisées au dessus des atomes d'oxygène O_s formant des liaisons hydrogène avec les molécules O_{L1}.

La Figure 4.2.7 fournit une représentation possible des liaisons hydrogène formées entre les molécules O_{L1} et O_{L2}. En considérant la Figure 4.2.6-c, il apparaît que l'influence de la surface existe en outre jusqu'à environ 6 Å avec la perte de l'ordre d'orientation des molécules d'eau ($\cos\Theta_{moyen} \sim 0$).

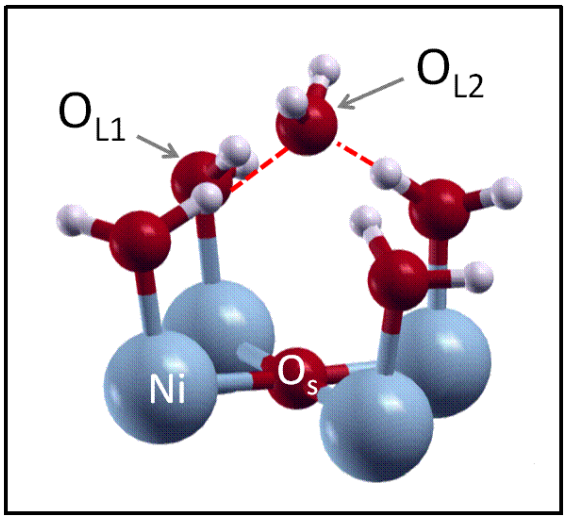


Figure 4.2.7 : Orientation des molécules O_{L1} et O_{L2} à l'interface eau /NiO. Les spins sont volontairement non représentés.

L'apport du solvant conduit principalement à deux changements de la structure des molécules O_{L1}. Contrairement au cas de la monocouche d'eau, ces molécules se rapprochent de la surface avec une contraction de la liaison Ni-O_{L1} de – 0,20 Å. Dans le même temps, l'analyse des trajectoires atomiques montre que certaines molécules O_{L1} peuvent s'échanger avec les molécules O_{L2} au cours du temps. En outre, en raison des liaisons hydrogène formées avec les molécules O_{L2}, les molécules O_{L1} s'orientent majoritairement de manière perpendiculaire à la surface avec un paramètre d'ordre $\cos\Theta_{moyen}$ de 0,63, en accord avec les données expérimentales de Schulze et Reissner [**Reissner, *1998***] [**Schulze, *1999***].

4.2.3.2. Comportement de la première couche d'hydratation

Contrairement au cas de la monocouche seule (§ 4.2.2.2), la dissociation des molécules O_{L1} est possible à l'interface. La Figure 4.2.8 illustre les mécanismes rencontrés au cours de la dynamique à 293 K.

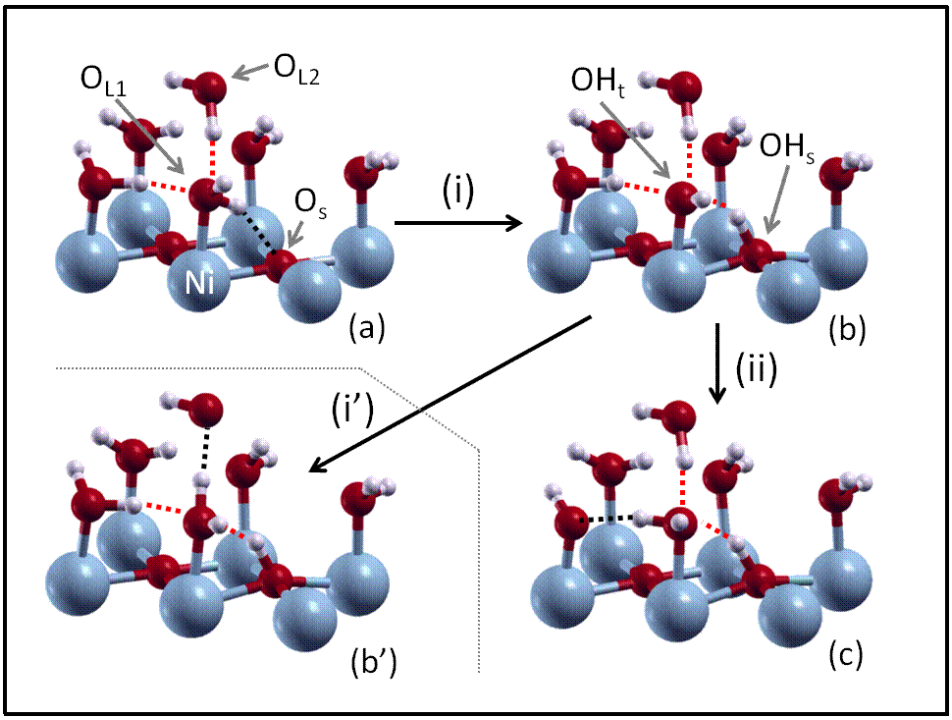


Figure 4.2.8 : Mécanismes de dissociation des molécules O_{L1} à l'interface eau / NiO(100) observés à 293 K : (i) transfert direct d'un proton vers un atome d'oxygène O_s, (ii) échange de proton entre molécules O_{L1} et (i') échange de proton entre les molécules O_{L1} et O_{L2} assurant le maintien de l'adsorption sous forme moléculaire. Une molécule O_{L1} a volontairement été omise pour faciliter la lecture. Les spins sont volontairement non représentés.

Le premier mécanisme (i) (Figure 4.2.8-a et -b) se caractérise par le transfert direct d'un proton d'une molécule O_{L1} vers un atome d'oxygène O_s. Ce transfert s'explique par les liaisons hydrogène avec la molécule O_{L2} qui permettent à la molécule O_{L1} de renforcer l'interaction avec l'atome d'oxygène O_s avec un angle $\phi(O_s\text{-}H\text{-}O_t) \sim 180°$et des distances $d(O_s\text{-}O_{L1})$ et $d(O_s\text{-}H)$ de 2,56 et 1,54 Å, respectivement. Cette étape peut être considérée comme spontanée car elle a été observée au cours de calculs de relaxation (solvant inclus, 0 K). La dissociation conduit ainsi à la formation de deux hydroxyles : l'un dit terminal OH_t formé sur un atome de nickel avec la contraction de la liaison $Ni\text{-}O_{L1}$ de – 0,10 Å, l'autre dit de surface OH_s sur un atome oxygène O_s qui sort du plan de la surface de + 0,30 Å. L'hydroxyle OH_t se stabilise en formant une paire d'interaction avec une molécule voisine. Dans ces conditions, le second mécanisme (ii) (Figure 4.2.8-b et -c) se caractérise par

l'échange de protons au sein de cette paire dans les mêmes conditions qu'observées sur le TiO_2 (dissociation corrélée, § 2.2.2.2).

Malgré ces événements de dissociation, la première couche d'hydratation reste majoritairement sous forme moléculaire. D'après une analyse statistique de l'état de protonation de la surface (sur les 20 ps simulées), il apparaît en effet que 24 % des atomes d'oxygène O_s sont protonés mais seulement 5 % des molécules O_{L1} se trouvent sous forme d'hydroxyle OH_t. Cette faible proportion s'explique par la recombinaison possible des molécules O_{L1} à partir des protons de la solution, illustrée au mécanisme (i') (Figure 4.2.8-b et -b'). En supposant l'état de protonation de la surface convergé et le caractère spontané de l'étape (i), un point de charge nulle (PZC) de 6,15 unités pH a ainsi été estimé à 293 K en appliquant la méthode développée au paragraphe 2.3.3. Ce résultat est cohérent avec la gamme de point de charge nulle entre 7,5 ± 2,1 et 10,5 ± 1,5 pour une température de 293 à 303 K, rapportée par Kosmulski [**Kosmulski, *2009***] et l'erreur de la méthodologie développée.

L'étude de l'interface eau / NiO(100) a montré que l'eau se structure sur une épaisseur d'environ 4 Å au dessus de la surface selon deux niveaux. Le premier niveau se compose des molécules O_{L1} adsorbées sous forme majoritairement moléculaire sur les atomes de nickel à 2,20 Å, alors que le second niveau contient les molécules O_{L2} localisées au dessus des atomes d'oxygène O_s à environ 3,80 Å, formant des liaisons hydrogène avec les molécules O_{L1}. Contrairement à la monocouche seule, certaines molécules O_{L1} se dissocient spontanément en cédant un proton aux atomes d'oxygène O_s tel que 5 et 24 % d'hydroxyle OH_t et OH_s sont formés à 293 K, respectivement. Ainsi, un point de charge nulle de 6,15 unités pH a été déterminé en considérant les hypothèses faites.

4.3. Simulation de l'ion uranyle à l'interface eau / NiO(100)

Dans cette dernière partie, la dynamique moléculaire a été employée pour décrire le comportement de l'ion uranyle à l'interface eau / NiO(100). Ce système est étudié dans le cadre d'études prédictives pour la compréhension des interactions de radionucléides avec des surfaces d'intérêts industriels. On peut citer les systèmes UO_2^{2+} / Ni [**Levesque, *2008***] et

UO_2^{2+} / $NiFe_2O_4$ [**Perron, *2007***] qui ont été étudiés par le calcul DFT statique dans le vide à 0 K. Dans ce travail, l'accent est porté sur les aspects dynamiques à une température donnée en considérant les effets du solvant.

4.3.1. Construction des cellules de simulation

La première étape de l'étude a consisté à construire la cellule de simulation à partir des conclusions tirées du système ion uranyle eau / TiO_2(110). La Figure 4.3.1 donne une représentation de la configuration étudiée.

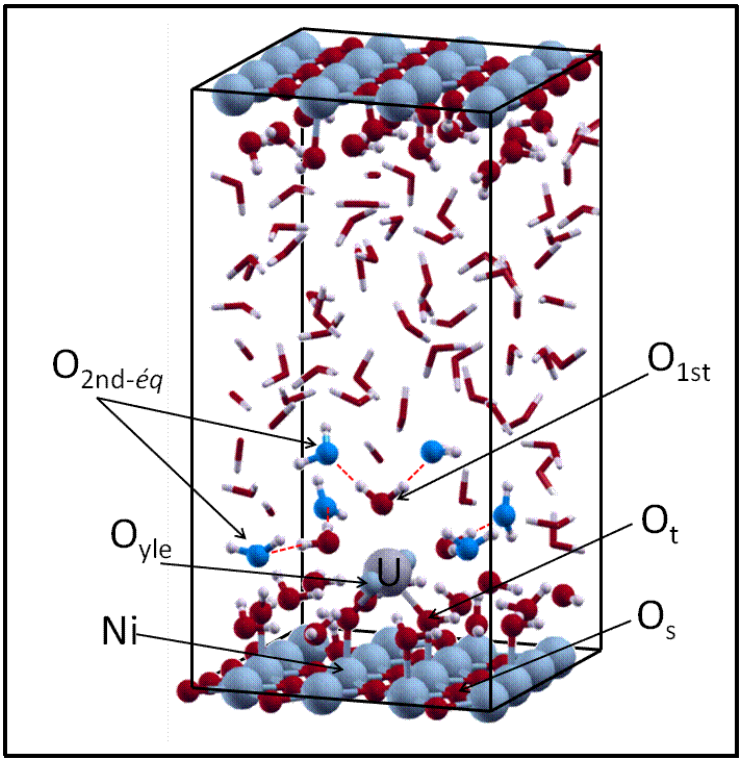


Figure 4.3.1 : Représentation de l'ion uranyle à l'interface eau / NiO(100). La seconde sphère de solvatation est représentée seulement en position équatoriale $O_{2nd\text{-}éq}$.

Pour traiter proprement les sphères de solvatation (notamment la seconde sphère O_{2nd}), l'ion uranyle a été introduit à l'interface 4×4 (11,91×11,91 $Å^2$) générée au paragraphe 4.2.3.1. En raison de la distance entre les molécules O_t (O_{L1}) équivalente au cas du TiO_2 ($d(O_t\text{-}O_t)$ = 2,97 Å), notre choix s'est arrêté sur un complexe bidentate formé sur les atomes d'oxygène O_t par un mécanisme de sphère interne ; les éventuels complexes bidentates sur les atomes d'oxygène O_s et O_t / O_s étant peu probables pour des raisons stériques.

Une attention particulière a également été portée à la modélisation des conditions de « bas pH (≤ 4) ». La méthode MUSIC (MUlti Site Complexation) [**Hiemstra, *1996***] a ainsi été appliquée au préalable en tant qu'outil indicateur. Basée sur le principe de la liaison de valence de Pauling, cette méthode informe en effet sur l'état de protonation des sites d'une surface en calculant les constantes d'acidité K_a associées ($pK_a = -\log K_a$) à partir de l'Equation 4.2 :

$$\log K_a = -A\left(V + \sum s_{Me-O} + m(s_a) + n(1 - s_a)\right),$$

Equation 4.2

où A est une constante égale à 19,8 et V la valence de l'oxygène (–2), $\sum s_{Me-O}$ et s_a représentent la somme des valences de liaison pour la liaison métal-oxygène $Me - O$ et la valence de liaison d'un proton adsorbé égale à 0,8, respectivement. Les paramètres m et n correspondent aux nombres de liaisons O-H covalentes (O donneur) et de liaisons hydrogène (O accepteur), respectivement. Le Tableau 4.3.1 donne les états de protonation des atomes d'oxygène O_t (O_{L1}) et O_s déterminés.

	$\sum s_{Me-O}$	pK_a	Etat de protonation
Première protonation de l'O_t	0,73	25,15	Toujours protoné
Deuxième protonation de l'O_t	1,33	13,27	Toujours protoné
Toisième protonation de l'O_t	1,93	1,39	Protonation possible
Première protonation de l'O_s	1,85	2,97	Protonation possible
Deuxième protonation de l'O_s	2,65	–12,87	Protonation impossible

Tableau 4.3.1 : Application de la méthode MUSIC au cas de la face (100) du NiO.

Dans la gamme de pH considérée (≤ 4), le calcul des pK_a suggère que les atomes d'oxygène O_t sont toujours protonés deux fois, alors que les atomes d'oxygène O_s ont une forte probabilité de l'être une fois au maximum. Les conditions « de pH acide » ont donc été modélisées initialement en protonant 1 fois l'ensemble des atomes d'oxygène O_s et les atomes d'oxygène O_t des sites de complexation (dénotés $O_{surface}$), alors que les atomes d'oxygène O_t restants l'ont été 2 fois. Néanmoins, il n'a pas été possible de faire converger ce modèle vers un état stable notamment à cause de la protonation totale des atomes d'oxygène O_s. En conséquence, l'état de protonation de la surface a été généré à partir de celui obtenu au cours

de la dynamique moléculaire à 293 K au paragraphe § 4.2.3.2 : 24 % des atomes d'oxygène O_s protoné 1 fois, les atomes d'oxygène O_t 2 fois à l'execption des sites de complexation $O_{surface}$ 1 fois protoné. Ce dernier point se justifie par des calculs DFT + U en statique réalisés sur différents états de protonation représentés en Figure 4.3.2. Le premier correspond à l'état dit protoné (Figure 4.3.2-a) pour lequel chaque site de complexation $O_{surface}$ est protoné 1 fois, suivi de l'état mixte (Figure 4.3.2-b) qui présente un seul site de complexation protoné, et l'état non protoné pour lequel aucun site de complexation n'est protoné (Figure 4.3.2-c).

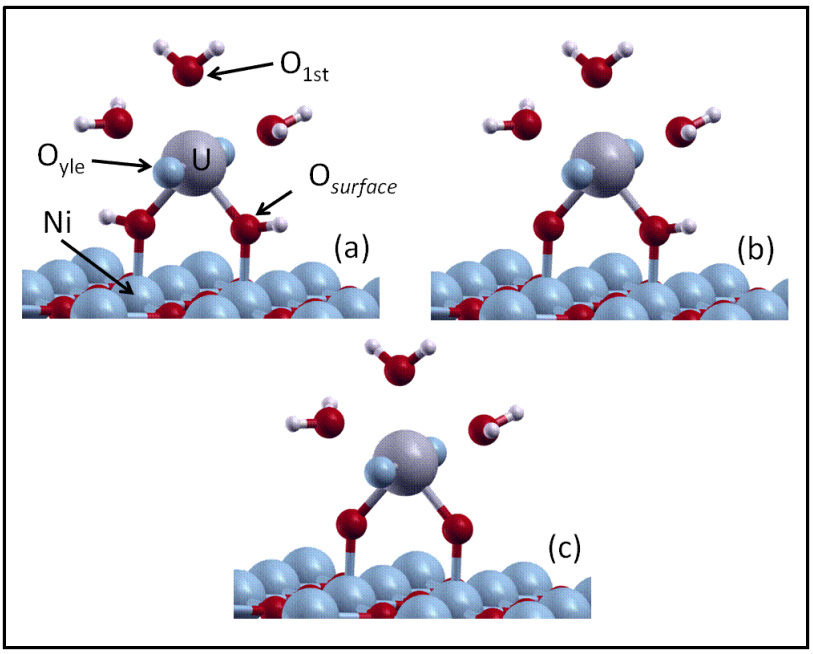


Figure 4.3.2 : Etats de protonation des sites de complexation $O_{surface}$ pour l'ion uranyle sur la face (100) du NiO : (a) état protoné, (b) état mixte et (c) état non protoné. Seuls l'ion uranyle, sa première sphère de solvatation et les sites de complexation sont représentés par clarté.

Le Tableau 4.3.2 regroupe les paramètres structuraux moyens et énergétiques obtenus. L'écart des énergies ΔE a été calculé par rapport à l'état « protoné », considéré comme le plus stable. Plus l'écart ΔE est positif, plus l'état de protonation associé est moins stable.

L'état de protonation des sites de complexation modifie la plupart des paramètres structuraux. En passant de l'état protoné à l'état non protoné (Figure 4.3.2-a à -c), l'ion uranyle se rapproche de la surface avec la contraction des liaisons U-$O_{surface}$ et U-surface d'environ – 0,20 Å, alors que les liaisons U-O_{yle} et U-O_{1st} s'allongent d'environ + 0,15 Å. La seconde sphère de solvatation est en revanche moins sensible compte tenu de la variation des distances associées, + 0,30 Å pour la sphère $O_{2nd\text{-}éq}$ et – 0,10 Å pour la sphère $O_{2nd\text{-}ap}$, du

même ordre que les écarts standard calculés (± 0,20 Å). Cependant, il est clair que la protonation des sites de complexation stabilise le système de 0,60 à 0,90 eV successivement.

Etat de protonation des O_t	Protoné	Mixte	Non protoné	Ecart standard
d(U-O_{yle}) (Å)	1,91	1,95	2,03	± 0,02
ϕ(O_{yle}-U-O_{yle}) (°)	179	175	174	nc
d(U-O_{1st}) (Å)	2,41	2,49	2,58	± 0,05
d(U-$O_{2nd\text{-}éq}$) (Å)	4,56	4,62	4,84	± 0,20
d(U-$O_{2nd\text{-}ap}$) (Å)	4,14	4,10	4,03	± 0,20
d(U-$O_{surface}$) (Å)	2,22	2,01 / 2,23**	2,01	± 0,02
d(U-surface)* (Å)	3,89	3,79	3,72	± 0,02
ΔE (eV)	0,00	+ 0,60	+ 0,90	nc

Tableau 4.3.2 : Paramètres structuraux moyens et énergétiques obtenus pour le complexe de l'ion uranyle sur la face (100) du NiO en fonction des états de protonation des sites de complexation $O_{surface}$ avec le calcul DFT + *U* en statique. *(distance de l'ion uranyle par rapport au plan de la surface). **(dans l'ordre $O_{surface}$ non protoné/ $O_{surface}$ protoné). L'écart des énergies ΔE = E(autres états) – E(Protoné).

Afin de conclure sur la protonation des sites de complexation $O_{surface}$, une dynamique moléculaire à 293 K a été réalisée à partir de l'état non protoné (Figure 4.3.2-c) préalablement équilibré à 100 K sur 2 ps. La Figure 4.3.3 représente l'évolution des distances d(U-$O_{surface}$) au cours du temps.

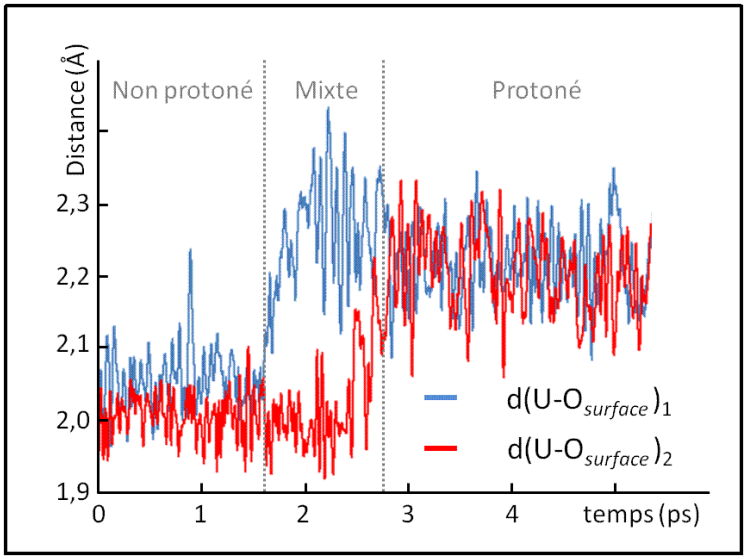


Figure 4.3.3 : Evolution de la distance d(U-$O_{surface}$) en fonction de la protonation des sites de complexation $O_{surface}$ au cours d'une dynamique moléculaire à 293 K.

Au cours de la dynamique, les sites de complexation $O_{surface}$ se protonent progressivement une fois chacun (à 1,6 et 2,6 ps) selon le mécanisme (ii) (Figure 4.2.8-b et -c). La protonation

conduit bien à l'allongement de la liaison U-$O_{surface}$ de + 0,20 Å. L'état protoné ainsi atteint est conservé (sur plus de 5 ps) en accord avec la stabilisation du système de 0,90 eV.

4.3.2. Structure de l'ion uranyle à l'interface eau / NiO(100) à 293 K

La structure de l'ion uranyle à l'interface eau / NiO(100) a été étudiée par dynamique moléculaire à partir de l'état protoné optimisé précédemment (Figure 4.3.2-a). La simulation a été réalisée à 293 K sur 11 ps dont 2 ps d'équilibre en température, avec une énergie de coupure E_{cut} de 450 eV.

La structure de l'ion est proche de celles à l'interface eau / TiO_2(110). La Figure 4.3.4 donne une représentation de cette dernière dont les données structurales calculées par dynamique sont reportées au Tableau 4.3.3.

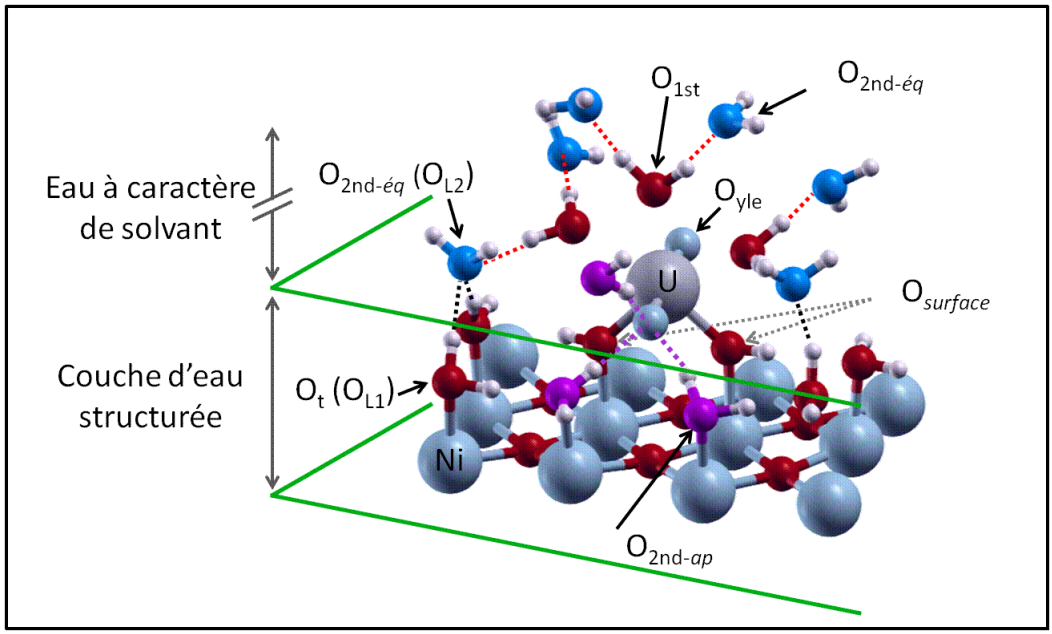


Figure 4.3.4 : Structure de l'ion uranyle à l'interface eau / NiO(100) obtenue par dynamique moléculaire à 293 K. La sphère $O_{2nd\text{-}ap}$ n'est représentée que d'un seul côté de l'ion uranyle, de même que la première couche d'hydratation O_{L1} par soucis de clarté.

La première sphère de solvatation O_{1st} se compose de 3 molécules dans le plan équatorial de l'ion uranyle avec une distance d(U-O_{1st}) de 2,50 ± 0,08 Å. Chacune de ces molécules forme une liaison hydrogène avec 2 molécules de la seconde sphère en position équatoriale $O_{2nde\text{-}éq}$, dont la distance à l'atome d'uranium d(U-$O_{2nd\text{-}éq}$) est de 4,67 ± 0,18 Å. L'analyse de la structure de ces molécules montre qu'elles sont aux 2/3 des molécules d'eau structurées O_{L2},

le tiers restant développant un caractère de molécules du solvant. La position apicale $O_{2nd\text{-}ap}$ se compose également de 3 molécules d'eau pour chaque atome d'oxygène O_{yle} avec une distance d(U-$O_{2nde\text{-}ap}$) de 4,23 ± 0,14 Å. Les 2/3 de ces molécules ont des interactions similaires aux molécules O_{L1}, i.e. adsorbées sur les atomes de nickel ; le tiers restant admet des interactions proches des molécules du solvant.

Structure de l'ion uranyle	**Eau / NiO(100)**	**Eau / TiO_2(110)**		**En solution**
		bb	*bt*	
d(U-O_{yle}) (Å)	1,88 ± 0,04	1,94 ± 0,04	1,93 ± 0,04	1,82 ± 0,03
ϕ(O_{yle}-U-O_{yle}) (°)	174	171	173	174
d(U-$O_{surface}$) (Å)	2,39 ± 0,09	2,30 ± 0,08	2,29 ± 0,09 2,39 ± 0,07^{+}	nc
d(U-O_{1st}) (Å)	2,50 ± 0,08	2,59 ± 0,13	2,52 ± 0,07	2,43 ± 0,09
d(U-O_{2nd})* (Å)	4,67 ± 0,18 4,23 ± 0,14	4,12 ± 0,12 / 4,43 ± 0,17	4,03 ± 0,11 / 4,70 ± 0,20	4,47 ± 0,41

Tableau 4.3.3 : Paramètres structuraux de l'ion uranyle à l'interface eau / NiO(100) calculés par dynamique moléculaire à 293 K, ainsi que ceux à l'interface eau / TiO_2(110) pour les complexes *bb* et *bt*, et en solution *(dans l'ordre $O_{2nd\text{-}éq}$ / $O_{2nd\text{-}ap}$); $^{+}$(dans l'ordre O_b / O_t 1 fois protoné)

En effectuant une analyse plus fine des distances, il apparaît que la molécule de première sphère O_{1st} localisée au dessus de l'ion uranyle est plus proche de l'ion que les deux autres molécules de 0,05 Å, contrairement au cas de l'interface eau / TiO_2. Ce comportement est probablement lié à la position de l'ion uranyle au sein des interfaces. Ce dernier évolue en effet à environ 4 Å au dessus de la surface du NiO, soit à la limite de la couche d'eau structurée, alors qu'il oscille à une altitude moyenne de 3,20 Å de la surface de TiO_2 soit dans l'épaisseur d'eau structurée de 4 à 5 Å. Dans ces conditions, la liaison U-$O_{2nde\text{-}éq}$ pour les molécules $O_{2nde\text{-}éq}$ dans la couche structurée s'allonge d'environ + 0,60 Å, alors que la liaison U-$O_{2nde\text{-}ap}$ se contracte de – 0,34 Å par rapport à celle à l'interface eau / TiO_2.

Malgré des événements ponctuels de seconde protonation des sites de complexation $O_{surface}$ en fin de simulation, qui allongent la distance d(U-$O_{surface}$) à 2,54 ± 0,11 Å, le complexe bidentate est maintenu de manière générale. Il est également intéressant d'observer que la liaison ion uranyle / surface est équivalente à celles calculées à l'interface eau / TiO_2. Ainsi, compte tenu des calculs de transfert de charges réalisés par Perron *et al.* [**Perron, *2007***] avec la méthode ONIOM (*our own N-layered integrated molecular orbital + molecular mechanics)* [**Svenson, *1996***] (§ 3.3.2.2), la liaison formée entre l'ion uranyle et la surface de

NiO est à caractère iono-covalent. A titre de rappel, des transferts de charges de la surface vers l'ion uranyle de 0,69 et 0,63 électrons avaient été calculés sur les complexes *bb* et *bt,* respectivement.

Afin de mieux caractériser la liaison U-$O_{surface}$, une analyse vibrationnelle du système a été effectuée. Ainsi, la transformée de Fourrier a été appliquée à la fonction d'autocorrélation des vitesses des atomes d'oxygène O_{yle} calculées sur 9 ps. Le spectre de vibration obtenu est donné à la Figure 4.3.5, ainsi que ceux des complexes *bb* et *bt* sur le TiO_2 et ceux de l'ion uranyle dans le vide et en solution à titre de comparaison.

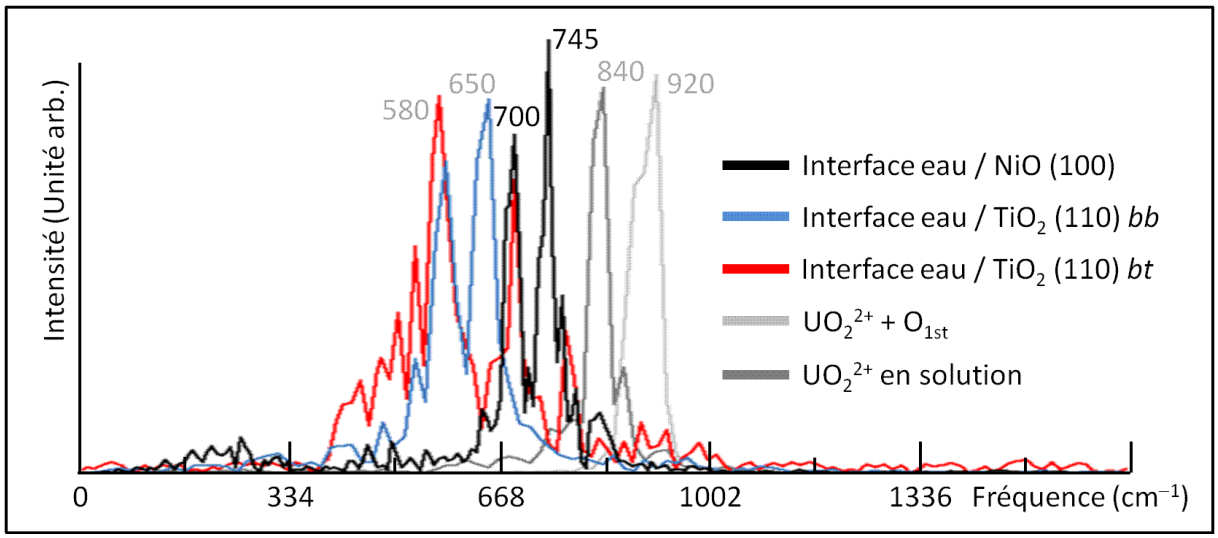


Figure 4.3.5 : Spectre de vibration de l'ion uranyle à l'interface eau / NiO(100) obtenu par dynamique moléculaire à 293 K, comparé à ceux à l'interface eau / TiO_2(110), dans le vide et en solution.

Le signal associé à l'interface eau / NiO(100) (700-745 cm^{-1}) se trouve à l'intermédiaire entre les signaux des complexes *bb* et *bt* ($\leq$ 700 cm^{-1}) et celui de l'ion uranyle en solution (840 cm^{-1}). En considérant la corrélation entre les vibrations d'élongation de la liaison U-O_{yle} et le transfert de charge établie au paragraphe 3.3.2.2, on peut ainsi considérer que le transfert de charges de la surface de NiO vers l'ion uranyle soit moins important que celui du TiO_2. Ainsi la surface du NiO fournit une charge estimée à 0,61 électrons, comparée à 0,69 et 0,63 électrons calculés sur les complexes *bb* et *bt,* respectivement. Autrement dit, la rétention de l'ion uranyle sur la surface de NiO serait assurée par une liaison iono-covalente similaire à celles sur le TiO_2.

Pour conclure aucun échange de molécules $O_{2nd\text{-}éq}$ et $O_{2nd\text{-}ap}$ avec le solvant n'a été observé à 293 K sur les 11 ps simulées.

L'adsorption de l'ion uranyle à l'interface eau / NiO(100) a été étudiée par dynamique moléculaire à 293 K. En considérant 24 % d'hydroxyles OH_s en surface, l'ion forme un complexe bidentate par un mécanisme de sphère interne, sur deux hydroxyles OH_t. Ce complexe stable est maintenu à 293 K en raison d'une liaison iono-covalente similaire à celle sur le TiO_2.

Conclusion

Le calcul DFT + U, dans ses approches statique et dynamique moléculaire Born-Oppenheimer a été employé en tant qu'outil prédictif à la description du comportement de l'ion uranyle à l'interface eau / NiO(100).

Afin de traiter la forte corrélation des électrons d de l'atome de nickel, la méthode DFT + U a été préférée à la méthode DFT standard. En appliquant le jeu de paramètres U = 6,3 eV et J = 1 eV, les principales caractéristiques du cristal ont été calculées avec un paramètre de maille a de 4,21 Å, une bande interdite E_{gap} de 3,1 eV et un moment magnétique locale m_m de 1,68 μ_B en accord avec les données expérimentales. Un modèle de la face (100) a ensuite été optimisé. Il en ressort qu'une épaisseur de cinq couches atomiques, dont la couche centrale est gelée dans les positions du cristal, permet d'une part de décrire correctement la relaxation des atomes de nickel de la couche supérieure de surface (observée expérimentalement) ; d'autre part de simuler le comportement particulier des propriétés dans les deux premières couches supérieures.

Une fois le modèle de surface optimisé, les adsorptions monocouche et multicouche de l'eau ont été caractérisées. Dans les deux cas, il apparaît que l'eau s'adsorbe majoritairement sous forme moléculaire mais que l'interaction avec la surface est plus faible que celle avec le TiO_2. L'eau se structure selon deux niveaux distincts, l'un adsorbé sur les atomes de nickel à 2,20 Å et l'autre localisé au dessus des atomes d'oxygène O_s à 3,80 Å. Cette structuration

semble néanmoins être perturbée jusqu'à 6 Å au dessus de la surface. Contrairement à l'adsorption d'une monocouche d'eau, l'apport du solvant permet la dissociation spontanée de certaines molécules d'eau qui donne 5 et 24 % d'hydroxyles OH_t et OH_s à 293 K. En supposant cet état de protonation de la surface convergé et le caractère spontané de la dissociation, un point de charge nulle de 6,15 unité pH a été estimé.

L'interaction de l'ion uranyle sur le modèle d'interface ainsi généré a finalement été caractérisée. La rétention de l'ion uranyle a été étudiée à partir du complexe bidentate formé sur deux hydroxyles OH_t par un mécanisme de sphère interne. Le maintien de cette configuration observée par dynamique moléculaire à 293 K s'explique par une liaison ion uranyle / surface iono-covalente similaire à celles sur le TiO_2. Malgré ces résultats, il est cependant nécessaire de compléter ces simulations d'une part avec des temps simulés plus long afin d'avoir une vision plus globale de la rétention à 293 K, d'autre part des simulations à plus hautes températures, notamment proches de celles dans le circuit primaire des REP, permettraient d'obtenir des informations utiles à la compréhension des phénomènes en situation de fonctionnement.

Références

[**Alperin, *1962***] : H. A. Alperin, *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. B* ***17*** *(1962) 12*

[**Anisimov, *1991***] : V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* ***44*** *(1991) 943*

[**Anisimov, *1993***] : V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* ***48*** *(1993) 16929*

[**Bengone, *2002***] : O. Bengone, M. Alouani, J. Hugel, P. Blöchl, *Comput. Materials. Sci.* ***24*** *(2002) 192*

[**Blöchl, *1994***] : P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* ***49*** *(1994) 16223*

[**Bredow, *2000***] : T. Bredow, A. R. Gerson, *Phys. Rev. B* ***61*** *(2000) 5194*

[**Cabanas, *2010***] : B. Martin-Cabanas, *Thèse de l'Université Paris-Sud (2010)*

[**Castell, *1999***] : M. R. Castell, S. L. Dudarev, G. A. D. Briggs, A. P . Sutton, *Phys Rev. B* ***59*** *(1999) 7342*

[**Cheetham, *1983***] : A. K. Cheetham, D. A. O. Hope, *Phys. Rev. B* ***27*** *(1983) 6964*

[**Cox, *1995***] : P. A. Cox, *Transition Metal Oxides : An Introduction to their Electronic Structure and Properties, Clarendon Press, Oxford (1995)*

[**Dudarev, *1997***] : S. L. Dudarev, A. I. Liechtenstein, M. R. Castell, G. A. D. Briggs, A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* ***56*** *(1997) 4900*

[**Dudarev, *1998***] : S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* ***57*** *(1998) 1505*

[**Fender, *1968***] : B. E. F. Fender, A. J. Jacobson, *J. Chem. Phys.* ***48*** *(1968) 990*

[**Freund, *1996***] : H. J. Freund, H. Kuhlenbeck, V. Staemmler, *Rep. Prog. Phys.* ***59*** *(1996) 283*

[**Hiemstra, *1996***] : P. Venema, T. Hiemstra, W. H. van Riemsdijk, *J. Colloïd Interface Science* ***181*** *(1996) 45* ; P. Venema, T. Hiemstra, W. H. van Riemsdijk, *J. Colloïd Interface Science* ***183*** *(1996) 515* ; T. Hiemstra, P. Venema, W. H. van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.* ***184*** *(1996) 680*

[**Hu, *2006***] : C. Hu, X. X. Hu, J. Guo, J. H. Qu, *Environ. Sci. Technol.* ***40*** *(2006) 5508*

[**Hüfner, *1992***] : S. Hüfner, P. Steiner, F. Reinert, H. Schmitt, P. Sandl, *Z. Physik. B* ***88*** *(1992) 247*

[**Kosmulski, *2009***] : M. Kosmulski, *Adv. Colloid Interface Sci.* ***152*** *(2009) 14*

[**Ködderitzsch, *2002***]: D. Ködderitzsch, W. Hergert, W. M. Temmerman, Z. Szotek, A. Ernst, H. Winter, *Phys. Rev. B* ***66*** *(2002) 064434*

[**Kuiper, *1989***] : P. Kuiper, G. Kruizinga, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky, H. Verweij, *Phys. Rev. Lett.* ***62*** *(1989) 221*

[**Kuneš, *2007***] : J. Kuneš, V. I. Anisimov, S. L. Skornyakov, A. V. Lukoyanov, D. Vollhardt, *Phys. Rev. Lett.* ***99*** *(2007) 156404*

[**Langel, *1995***] : W. Langel, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* ***103*** *(1995) 3240*

[**Levesque, *2008***] : M. Levesque, J. Roques, C. Domain, H. Perron, E. Veilly, E. Simoni, H. Catalette, *Surf. Sci.* ***602*** *(2008) 3331*

[**Linsebigler, *1995***] : A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.* ***95*** *(1995) 735*

[**Mott, *1949***] : N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc. London Sect. A* ***62*** *(1949) 415*

[**Petersen, *2006***] : M. Petersen, J. Hafner, M. Marsman, *J. Phys.: Condens. Matter* ***18*** *(2006) 7021*

[**Perron, *2007***] : H. Perron, *Thèse de l'Université de Paris-Sud (2007)* ; H. Perron, T. Mellier, C. Domain, J. Roques, E. Simoni, R. Drot, H. Catalette*, J. Phys.: Condens. Matter* ***19*** *(2007) 346219*

[**Qiao, *2009***] : H. Qiao, Z. Wei, H. Yang, L. Zhu, X. Yan, *J. Nanomaterials* ***2009*** *(2009) 795928*

[**Reissner, *1998***] : R. Reissner, U. Radke, M. Schulze, E. Umbach, *Surf. Sci.* ***402-404*** *(1998) 71*

[**Reissner, *2000***] : R. Reissner, M. Schulze, *Surf. Sci.* ***454-456*** *(2000) 183*

[**Rohrbach, *2004***] : A. Rohrbach, J. Hafner, G. Kresse, *Phys. Rev. B* ***69*** *(2004) 1*

[**Sawatzky, *1984***] : G. A. Sawatzky, J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* ***53*** *(1984) 2339*

[**Schulze, *1999***] : M. Schulze, R. Reissner, M. Lorenz, U. Radke, W. Schnurnberger, *Electrochim. Acta* ***44*** *(1999) 3969*

[**Schulze, *2001***] : M. Schulze, R. Reissner, *Surf. Sci.* ***482-485*** *(2001) 285*

[**Simpson, *2005***] : D. J. Simpson, T. Bredow, A. R. Gerson, *Theor. Chem. Acc.* ***114*** *(2005) 242*

[**Soeya, *1995***] : S. Soeya, S. Nakamura, T. Imagawa, S. Narishige, *J. Appl. Phys. 77 (1995) 5838*

[**Solovyev, *1994***] : I. V. Solovyev, P. H. Dederichs, V. I. Anisimov, *Phys. Rev. B* ***50*** *(1994) 16861*

[**Stöhr, *1999***] : J. Stöhr, A. Scholl, T. J. Regan, S. Anders, J. Lüning, M. R. Scheinfein, H. A. Padmore, R. L. White, *Phys. Rev. Lett.* ***83*** *(1999) 1862*

[**Svenson, *1996***] : M. Svenson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* ***100*** *(1996) 19357*

[**Uhlenbrock, *1992***] : S. Uhlenbrock, C. Scharfschwerdt, M. Neuman, G. Illing, H. J. Freund, *J. Phys.: Condens. Matter* ***4*** *(1992) 7973*

[**Vosko, *1980***] : S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* ***58*** *(1980) 1200*

[**Wyckoff, *1964***] : R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures, Interscience, New York (1964)*

[**Yu, *2008***] : N. Yu, W. -B. Zhang, N. Wang, Y. -F. Wang, B. -Y. Tang, *J. Phys. Chem. C* ***112*** *(2008) 452*

[**Zaanen, *1985***] : J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* ***55*** *(1985) 418*

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était de caractériser la rétention de l'ion uranyle aux interfaces eau / surface minérale par dynamique moléculaire Born-Oppenheimer. Les méthodes de calcul *ab initio* basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont démontré leur capacité à décrire et prédire les propriétés structurales et énergétiques de tels systèmes. Cependant, dès lors que les calculs sont réalisés dans le vide et à 0 K, cette approche statique ne permet pas d'accéder à l'évolution temporelle de ces systèmes. En considérant les effets du solvant et de la température, l'utilisation de la dynamique moléculaire permet de donner une description (à l'échelle atomique) plus complète de la rétention de radionucléides en informant sur les aspects dynamiques à une température donnée en considérant les effets du solvant. Considéré comme un système modèle, le système ion uranyle à l'interface eau / TiO_2 a servi à la validation de cette méthode afin de pouvoir l'appliquer à des fins prédictives au système ion uranyle à l'interface eau / NiO, d'intérêt industriel.

Le comportement des particules dissoutes étant perturbée aux interfaces eau / surface minérale, la première étape de la validation s'est focalisée sur la description de l'interface eau / TiO_2 construite sur la face (110) du TiO_2 rutile. L'adsorption d'une monocouche d'eau en fonction de la température a montré l'importance du modèle de surface en termes d'épaisseur et d'aire sur le comportement des molécules d'eau. Adsorbée sur les atomes de titane, la monocouche d'eau se dissocie partiellement avec la température (de 270 à 425 K). Il apparaît que les mécanismes de dissociation dépendent en particulier des interactions latérales entre les molécules d'eau. Une fois le modèle de surface validé, l'adsorption d'une multicouche d'eau a été étudiée afin de déterminer la structure des molécules à l'interface. Les molécules d'eau se structurent fortement sur deux couches au dessus des atomes de surface. Comme dans le cas de la monocouche d'eau seule, la première couche d'hydratation se dissocie partiellement avec la température, mais admet un caractère majoritairement moléculaire en se recombinant par l'intermédiaire des couches d'eau supérieures. A partir de ces résultats, une estimation des points de charge nulle de la face (110) du TiO_2 rutile en fonction de la température a donné des résultats cohérents avec les valeurs expérimentales.

Dans un second temps, le comportement de l'ion uranyle seul en solution a été étudié par dynamique moléculaire en fonction de la température (entre 293 et 425 K). La structure pentahydratée de l'ion à la température ambiante a été calculée en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques en statique dans le vide. Le traitement explicite du solvant a également permis de déterminer la structure et la dynamique des molécules de la seconde sphère de solvatation. Contrairement aux molécules de la première sphère de solvatation, les molécules de la seconde sphère peuvent s'échanger avec le solvant dès 293 K. Une fois les caractéristiques de l'ion en solution déterminées, l'étude de l'adsorption à l'interface eau / TiO_2(110) rutile par dynamique à 293 K a permis de valider la méthode mise en œuvre. Les deux complexes de l'ion uranyle, caractérisés expérimentalement par TRLFS à bas pH, ont ainsi été calculés avec des paramètres structuraux et énergétiques cohérents avec les données expérimentales EXAFS et les calculs DFT dans le vide à 0 K. En particulier, il a été établi un lien entre la stabilité relative de ces complexes, le transfert de charges de la surface vers l'ion uranyle, la vibration du mode d'élongation et la longueur de la liaison U-O_{yle}. L'effet d'une élévation de température (à 425 K) sur l'adsorption a par ailleurs été caractérisé. Il apparaît que la rétention de l'ion uranyle est renforcée suite au départ de molécules des sphères de solvatation vers la solution. Ce renforcement conduit à une modification significative des paramètres structuraux principalement avec la contraction de la liaison ion uranyle / surface, ainsi qu'un changement de l'espèce de surface.

La démarche validée à l'interface eau / TiO_2, elle a été finalement appliquée sur l'oxyde de nickel NiO à des fins prédictives. D'un point de vue industriel, ce substrat correspond à un produit de corrosion présent dans le circuit primaire des centrales nucléaires REP. D'un point de vue fondamental, le NiO correspond à un système à électrons fortement corrélés qui a nécessité l'emploi de la méthode DFT + U. La détermination des termes d'Hubbard optimaux a permis de calculer en statique les caractéristiques structurales, électroniques et magnétiques du cristal en accord avec les données expérimentales. A partir de ces données, un modèle de surface construit sur la face (100) a été optimisé en le comparant systématiquement aux modèles existants. Par la suite, l'étude statique (vide, 0 K) de l'adsorption d'une monocouche d'eau a permis de valider ce modèle. Il en ressort que l'adsorption se réalise exclusivement par voie moléculaire en accord avec les données théoriques et expérimentales. En considérant l'adsorption multicouche, la dissociation partielle de la première couche adsorbée est observée par dynamique moléculaire à 293 K, mais conserve une forme majoritairement moléculaire à l'image de l'interface eau / TiO_2. Ces

résultats ont permis d'estimer une valeur du point de charge nulle de la face (100) du NiO dans la gamme des valeurs expérimentales disponible. Une fois l'interface générée, l'adsorption de l'ion uranyle sur la face (100) du NiO a été envisagée par dynamique moléculaire à 293 K. En raison de la géométrie de la face, un seul type de complexe par un mécanisme de sphère interne a été envisagé. Ce complexe admet une structure similaire à celles observées sur le TiO_2 notamment avec des longueurs de liaison ion uranyle / surface proches. Cette similitude confère à cette liaison un caractère iono-covalent qui permet d'expliquer le maintien de la structure au cours de la dynamique. Pour compléter cette étude, il serait néanmoins nécessaire de réaliser des simulations de dynamique moléculaire plus longues et à des températures plus élevées.

La dynamique moléculaire *ab initio* correspond donc à un outil de simulation performant, dont l'utilisation dans ce travail a été rendue possible grâce à des ressources informatiques importantes. Cette méthode est capable de fournir localement une description précise de la structure et la dynamique de systèmes complexes en prenant en compte des effets tels que la température ou la solvatation. A l'image des résultats obtenus pour le système ion uranyle à l'interface eau / TiO_2, elle peut même être utilisée en tant outil prédictif pour la description de systèmes peu étudiés expérimentalement ou à l'estimation qualitative de grandeurs macroscopiques.

Compte tenu de l'augmentation de la puissance de calcul disponible, cette méthode peut à terme être appliquée à la modélisation de systèmes de plus en plus complexes, de plus en plus proche de la réalité.

Il serait ainsi envisageable de considérer des défauts de surface tels que des substitutions d'atomes ou de la reconstruction de surface. En considérant toujours l'aspect « produit de corrosion », la face (111) du NiO constitue un exemple de substrat connu pour la reconstruction de surface qui a déjà été étudiée par des calculs DFT + U statique dans le vide. Il serait également intéressant d'appliquer la même démarche à d'autres substrats d'intérêt opérationnel. Ceci permettrait de confirmer les premiers résultats obtenus. On peut citer les systèmes ion uranyle sur la ferrite de nickel $NiFe_2O_4$ et sur le nickel, déjà étudiés dans le vide à 0 K et qui constituent par conséquent deux systèmes candidats.

Dans cette étude, l'effort a porté sur l'effet de la température sur la rétention de l'ion uranyle aux interfaces eau / surface minérale. Compte tenu des conditions physico-chimiques du stockage des déchets nucléaires en couches géologiques profondes, l'étude du comportement des radionucléides en fonction de leur spéciation permettrait une description plus complète de la rétention. Dans des conditions de pH basique ($pH \geq 9$) par exemple, l'uranium se présente sous la forme de complexes carbonatés chargés négativement tels que $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ dont l'interaction avec des surfaces minérales peut être significativement réduite. La principale difficulté de ces simulations résiderait dans la modélisation précise des conditions de pH, qui ne correspond pas à une donnée d'entrée des calculs de dynamique moléculaire *ab initio* effectués dans ce travail. Il existe également d'autres travaux expérimentaux en cours qui traitent de la rétention de radionucléides en présence de matière organique mobile naturellement présente sur le site de stockage expérimental de Bure. Sous forme de ligands organiques, cette matière peut complexer les radionucléides et modifier leur rétention sur les argiles. L'outil numérique permettrait ainsi d'aider à la compréhension des mécanismes élémentaires de rétention et de fournir des données utiles au développement de modèles et de codes de chimie-transport, par exemple.

Liste des abréviations

B3LYP : Becke-(3 Parameters-)Lee-Yang-Paar
CHARMM : Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics
DM : Dynamique Moléculaire
DFT : Density Functional Theory
DOS : Density Of State
DRIFT : Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform
DRX : Diffraction de Rayons X
EELS : Electron Energy Loss Spectrocopy
EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure
(S)GGA : (Spin) Generalized Gradient Approximation
HREELS : High Resolution Electron Energy Loss Spectrocopy
L(S)DA : Local (Spin) Density Approximation
MSINDO : Modified Symmetric-orthogonalized Intermediate Neglect of Differential Overlap
MUSIC : MUlti Site Complexation
NPA : Natural Population Analysis
ONIOM : Our own N-layered Integrated Molecular Orbital + Molecular Mechanics
PAW : Projector Augmented Wave
PBE : Perdew-Burke-Ernzerhof
PW91 : Perdew-Wang 91
PZC : Point of Zero Charge
QENS : QuasiElastic Neutron Scattering
REP : Réservoir à Eau Pressurisée
STM : Scanning Tunneling Microscope
TPD : Temperature Programmed Desorption
TRLFS : Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy
UFF : Universal Force Field
UPS : Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
VMD : Visual Molecular Dynamics
XANES : X-Ray Absorption Near Edge Stucture
XAS : X-ray Absorption Spectroscopy
XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy
ZB : Zone de Brillouin

Publications issues de ce travail

Investigation of hydrogen bonds and temperature effects on the water monolayer adsorption on rutile TiO_2(110) by first-principles molecular dynamics simulations

K. Sebbari, C. Domain, J. Roques, H. Perron, E. Simoni, H. Catalette

Surface Science **605** (2011) 1275-1280

Investigation of uranyl ion retention at the water/rutile TiO_2(110) interface by first-principles molecular dynamics simulations

K. Sebbari, C. Domain, J. Roques, H. Perron, E. Simoni, H. Catalette

Soumis dans Surface Science

Investigation of uranyl ion retention at the water/NiO(100) interface by first-principles molecular dynamic simulations

K. Sebbari, C. Domain, J. Roques, E. Simoni

Soumis dans Journal of Chemical Physics

Table des illustrations

Figure 1.2.1 : Principe de fonctionnement de la dynamique ab initio de type Born-Oppenheimer..... 28

Figure 1.2.2 : Principe de fonctionnement de la dynamique ab initio de type Car-Parrinello. 30

Figure 1.3.1 : Illustration des conditions aux limites périodiques. 37

Figure 1.3.2 : Représentation des potentiel « tous électrons » et pseudopotentiel, et des fonctions d'onde associées [Meyer, 2006]. 40

Figure 1.4.1 : Exemple de la modélisation d'une surface avec le code VASP. 43

Figure 1.4.2 : Cycle auto-cohérent. 44

Figure 1.6.1 : Schéma de subdivision d'une simulation de dynamique moléculaire par l'utilisation de différentes origines des temps. Chaque case représente un pas de simulation. 46

Figure 1.6.2 : Schéma de la méthode de la bande élastique pour la détermination des barrières d'énergie. 48

Figure 2.1.1 : Représentation de la structure cristallographique (a) et de la face (110) du TiO_2 rutile (b). Seul le feuillet supérieur est représenté. 57

Figure 2.2.1 : Vue de dessus (a) et de profile (b) des modes d'adsorption M1, D1, M2, D2 et mixte. 64

Figure 2.2.2 : Distributions $g(Ti\text{-}O_t)$ des distances $d(Ti\text{-}O_t)$ sur les modèles de surface à trois (S3) (a) et à cinq couches (S5) (b) en fonction de la température. 67

Figure 2.2.3 : Exemple des configurations possibles pour le recouvrement ϑ = 33 ML, (a) $d(O_t\text{-}O_t)$ = 2,80 Å, (b) $d(O_t\text{-}O_t)$ = 7,20 Å et (c) $d(O_t\text{-}O_t)$ = 6,60 Å. 68

Figure 2.2.4 : Spectres de vibration associés au cas de la molécule isolée (a), de la « chaîne complète » (b) et de la « chaîne incomplète » (c) pour l'adsorption totalement moléculaire de l'eau sur la face (110) du TiO_2 rutile. 72

Figure 2.2.5 : Configurations M2 linéaire et alternée. 74

Figure 2.2.6 : Evolution des fractions de molécules dissociées (%dissociation) de la monocouche d'eau sur la face (110) du TiO_2 rutile (ϑ =1 ML) en fonction de la configuration initiale à 270 K au cours du temps. 75

Figure 2.2.7 : Barrières d'énergie des mécanismes de dissociation simple pour la configuration M2 linéaire de (a) vers (b) et pour la configuration M2 alternée de (d) vers (e) ; et corrélée (b) vers (c) et (e) vers (f), respectivement. 76

Figure 2.2.8 : Evolution des fractions de molécules dissociées (%dissociation) de la monocouche (ϑ =1 ML) à 270, 350 et 425 K au cours du temps sur les surfaces de taille 2×3 (a), 2×4 (b), 2×5 (c) et 2×6 (d). 78

Figure 2.2.9 : Distributions $g(H)_{xy}$ des positions des atomes d'hydrogène au cours du temps dans le plan des surfaces 2×3 (a, c, e) et 2×5 (b, d, f) à 270, 350 et 425 K respectivement. 80

Figure 2.3.1 : Structure de l'eau à l'interface eau / TiO_2 rutile (110) obtenue par dynamique moléculaire à 293 K avec une représentation de l'interface (a), la distribution $g(O)_z$ des altitudes des oxygènes des molécules d'eau(b) et le paramètre d'ordre d'orientation $cos\Theta_{moyen}$ des molécules d'eau (c). *83*

Figure 2.3.2 : Distributions $g(O_{L1})_{xy}$ des positions au cours du temps des atomes d'oxygène des molécules O_{L1} (a), $g(H)_{xy}$ des positions des atomes d'hydrogène des molécules O_{L1} (b) et $g(O_{L2})_{xy}$ des positions des atomes d'oxygène des molécules O_{L2} (c) dans le plan de la surface 2×3 à 293 K pour les cas monocouche et multicouche. *85*

Figure 2.3.3 : Vue simplifiée des configurations des molécules O_{L1} (en jaune) et O_{L2} (en bleu) à l'interface eau / TiO_2. ..... *86*

Figure 2.3.4 : Dissociation indirecte de la molécule O_{L1} par l'intermédiaire d'un ion H_3O^+ formé sur molécule O_{L2}. *87*

Figure 2.3.5 : Espèces sur la face (110) du TiO_2 rutile. *90*

Figure 2.3.6 : Représentation graphique des données du Tableau 2.3.2. ..... *95*

Figure 3.1.1 : Diagramme de spéciation de l'uranium déterminé par Vandenborre et al. ([U] = 10^{-4} M, milieu $NaClO_4$ 0,1 M) [Vandenborre, 2005]. *105*

Figure 3.1.2 : Un exemple d'une structure de l'ion uranyle en solution. *106*

Figure 3.1.3 : Représentation des complexes de l'ion uranyle sur la face (110) du TiO_2 rutile (a) bb, (b) bt et (c) tt. La première sphère de solvatation n'est pas représentée, ainsi que la protonation des atomes d'oxygène O_t et O_b. *108*

Figure 3.2.1 : Représentation de la cellule de simulation pour l'étude de l'ion uranyle en solution. *111*

Figure 3.2.2 : Distribution $g(U\text{-}O)_r$ des distances d(U-O) calculée sur 10 ps à 293 K. *113*

Figure 3.2.3 : Distributions $g(U\text{-}O)_r$ des distances d(U-O) calculées sur 10 ps au cours d'une dynamique moléculaire à 293 K avec les fonctionnelles GGA-PW91 et GGA-PBE. *115*

Figure 3.2.4 : Distributions $g(U\text{-}O)_r$ des distances d(U-O) calculées sur 10 ps d'une dynamique moléculaire à 425 K avec les fonctionnelles GGA-PW91 et GGA-PBE. *116*

Figure 3.2.5 : Comparaison des distances $d(U\text{-}O_{yle})$ (a) et $d(U\text{-}O_{1st})$ (b) au cours des simulations de dynamique moléculaire à 293 K avec des énergies de coupure $\boldsymbol{E_{cut}}$ de 300 et 450 eV. *117*

Figure 3.2.6 : Mécanisme d'échange dissociatif des molécules $O_{2nd\text{-}éq}$ de l'ion uranyle en solution à 293 K. *119*

Figure 3.2.7 : Mécanisme d'échange associatif des molécules $O_{2nd\text{-}ap}$ de l'ion uranyle en solution à 293 K. *120*

Figure 3.3.1 : Cellule de simulation pour l'étude de la rétention de l'ion uranyle à l'interface eau / TiO_2(110) rutile. La structure représentée correspond au complexe bt formé sur des atomes d'oxygène O_b et O_t dénotés $O_{surface}$. Les sous-couches du substrat et les molécules de la seconde sphère en position apicale $O_{2nd\text{-}ap}$ ne sont pas représentées. *122*

Figure 3.3.2 : Effets de périodicité sur la représentation des sphères de solvatation de l'ion uranyle adsorbé sur la face (110) du TiO_2 rutile de taille 2×4. Le complexe bb est représenté. 123

Figure 3.3.3 : Structure du complexe bt à l'interface eau / TiO_2(110). Seules les molécules d'eau des sphères de solvatation sont représentées avec la première sphère O_{1st} en rouge, la seconde en position équatoriale $O_{2nd\text{-}éq}$ en bleu et en position apicale $O_{2nd\text{-}ap}$ en violet. 125

Figure 3.3.4 : Structures du complexe bb à l'interface eau / TiO_2 (110). Seules les molécules d'eau des sphères de solvatation sont représentées avec la première sphère O_{1st} en rouge, la seconde sphère en position équatoriale $O_{2nd\text{-}éq}$ en bleu et en position apicale $O_{2nd\text{-}ap}$ en violet. 126

Figure 3.3.5 : Spectre de vibration de l'ion uranyle dans le vide, en solution et sous forme des complexes bb et bt à l'interface eau / TiO_2(110). 128

Figure 3.3.6 : Baisse de la coordinence de l'ion uranyle pour le complexe bb observée au cours de la simulation de dynamique moléculaire à 425 K. 130

Figure 3.3.7 : Spectre de vibration de l'ion uranyle dans le cas du complexe bb en fonction de la température. 131

Figure 3.3.8 : Structure de l'ion uranyle pour le complexe bb après l'expulsion, avec les transferts de protons entre la première sphère O_{1st} et la seconde $O_{2nd\text{-}éq}$ (1), entre le seconde $O_{2nd\text{-}éq}$ et la solution (2) et entre la sphère $O_{2nd\text{-}ap}$ et les atomes d'oxygène O_{yle} (3). L'ensemble des sphères n'est pas représenté pour la clarté de la figure. 132

Figure 3.3.9 : Exemple de configuration utilisée pour modéliser la baisse de coordinence de l'ion uranyle dans le cas du complexe bt. Par clarté, l'ensemble des sphères de solvatation n'a pas été représenté. 133

Figure 4.1.1 : Structure cristalline de l'oxyde de nickel NiO. 143

Figure 4.1.2 : Distinction des isolants de type Mott-Hubbard (a) et de type transfert de charges (p→d) (b) pour les oxydes des métaux de transition à électrons fortement corrélés à couches 3d partiellement remplies. $\boldsymbol{U}_{d\text{-}d}$ représente l'interaction coulombienne, alors que Δ correspond au transfert de charge. 144

Figure 4.1.3 : Spectre de diffraction X de nanopoudres de NiO [Qiao, 2009]. 145

Figure 4.1.4 : Vue de dessus de la surface unitaire de la face (100) du NiO de taille 1×2 (5,95×2,98 Å2). Les feuillets supérieur et premier sous-jacent sont représentés afin d'illustrer l'arrangement des spins dans les différentes couches. 146

Figure 4.2.1 : Densité locales des orbitales 3d de l'atome de nickel (a) Ni-e_g, (b) Ni-t_{2g} et (c) O-2p de l'atome oxygène pour $\boldsymbol{U}_{\boldsymbol{eff}}$ de 1 ; 5,3 et 8 eV. Les énergies sont calculées par rapport à la bande de valence supérieure. 150

Figure 4.2.2 : Evolution du moment magnétique locale $\boldsymbol{m}_{\boldsymbol{m}}$ des atomes de nickel en fonction de valeurs de $\boldsymbol{U}_{\boldsymbol{eff}}$. 151

Figure 4.2.3 : Evolution des densités d'états locales des électrons 3d des atomes de nickel Ni-t_{2g} et Ni-e_g sur la couche supérieure (a) et dans le cristal (b) avec un paramètre $\boldsymbol{U_{eff}}$ de 5.3 eV. Les énergies sont calculées par rapport à la bande de valence supérieure. *155*

Figure 4.2.4 : Représentation de l'adsorption d'une monocouche d'eau (ϑ = 1 ML) en vue de dessus (a) et de profil (b) dans la configuration la plus stable déterminée par Yu et al. [Yu, 2008]. Seule une couche de l'épaisseur est représentée. *156*

Figure 4.2.5 : Vue simplifiée de l'adsorption d'une molécule d'eau sur la face (100) du NiO associée au Tableau 4.2.3, avec 1 :ϕ(O_s-H-O_t), 2 : ϕ(Ni-O_t-H), 3 : ϕ(H-O_t-H), 4 :d(O_t-H), 5 :d(Ni-O_t), 6 :d(Ni-O_s), 7 : d(O_s-O_t) et 8 :d(O_s-H). *157*

Figure 4.2.6 : Structure de l'eau à l'interface eau / NiO(100) avec une représentation de l'interface (a), la distribution $g(O)_z$ des altitudes des atomes d'oxygène des molécules d'eau (b) et le paramètre d'ordre d'orientation $\cos\Theta_{moyen}$ des molécules d'eau en fonction de la normale à la surface (c) au cours d'une simulation de dynamique moléculaire à 293 K. L'origine des altitudes est calculée par rapport à la position moyenne des atomes de nickel. *159*

Figure 4.2.7 : Orientation des molécules O_{L1} et O_{L2} à l'interface eau /NiO. Les spins sont volontairement non représentés. *160*

Figure 4.2.8 : Mécanismes de dissociation des molécules O_{L1} à l'interface eau / NiO(100) observés à 293 K : (i) transfert direct d'un proton vers un atome d'oxygène O_s, (ii) échange de proton entre molécules O_{L1} et (i') échange de proton entre les molécules O_{L1} et O_{L2} assurant le maintien de l'adsorption sous forme moléculaire. Une molécule O_{L1} a volontairement été omise pour faciliter la lecture. Les spins sont volontairement non représentés. *161*

Figure 4.3.1 : Représentation de l'ion uranyle à l'interface eau / NiO(100). La seconde sphère de solvatation est représentée seulement en position équatoriale $O_{2nd\text{-}éq}$. *163*

Figure 4.3.2 : Etats de protonation des sites de complexation $O_{surface}$ pour l'ion uranyle sur la face (100) du NiO : (a) état protoné, (b) état mixte et (c) état non protoné. Seuls l'ion uranyle, sa première sphère de solvatation et les sites de complexation sont représentés par clarté. *165*

Figure 4.3.3 : Evolution de la distance d(U-$O_{surface}$) en fonction de la protonation des sites de complexation $O_{surface}$ au cours d'une dynamique moléculaire à 293 K. *166*

Figure 4.3.4 : Structure de l'ion uranyle à l'interface eau / NiO(100) obtenue par dynamique moléculaire à 293 K. La sphère $O_{2nd\text{-}ap}$ n'est représentée que d'un seul côté de l'ion uranyle, de même que la première couche d'hydratation O_{L1} par soucis de clarté. *167*

Figure 4.3.5 : Spectre de vibration de l'ion uranyle à l'interface eau / NiO(100) obtenu par dynamique moléculaire à 293 K, comparé à ceux à l'interface eau / TiO_2(110), dans le vide et en solution. *169*

Liste des tableaux

Tableau 1.4.1 : Pseudopotentiels utilisés dans ce travail. 44

Tableau 2.2.1 : Energies d'adsorption $\boldsymbol{E_{ads}}$ *des modes d'adsorption sur les modèles de surfaces à trois (S3) et cinq couches (S5), ainsi que les distances d(Ti-*O_t*) et d(*O_t*-*O_b *ou* OH_b*) associées.* [1]*[Zhang, 2003],* [2]*[Harris, 2004],* [3]*[Perron, 2007].* 65

Tableau 2.2.2 : Energies d'adsorption $\boldsymbol{E_{ads}}$ *pour les recouvrements* ϑ *variables (≤ 1ML) et les modes M1, D1, M2, D2 et mixte selon les fonctionnelles GGA-PW91 et GGA-PBE. (a), (b) et (c) correspondent aux différentes configurations pour les recouvrements* ϑ *concernés.* 69

Tableau 2.2.3 : Distances associées à l'analyse vibrationnelle de la Figure 2.2.4. [*]*(*O_{t1} */* O_{t2}*).* 70

Tableau 2.2.4 : Distances et énergies d'adsorption $\boldsymbol{E_{ads}}$ *pour les configurations M2 linéaire et alternée.* 74

Tableau 2.2.5 : Distances typiques après la dissociation sur les configurations M2 linéaire et alternée. 76

Tableau 2.3.1 : Pourcentage des hydroxyles OH_t *et* OH_b *pour l'adsorption multicouche et monocouche en fonction de la température.* [*]*Résultat obtenus à 270 K.* 88

Tableau 2.3.2 : Application numérique [*]*(pour l'adsorption monocouche/multicouche respectivement),* [**]*(à 270 K),* [1]*[Machesky, 1998].* 94

Tableau 3.2.1 : Données structurales à 293 K associées à la Figure 3.2.2, comparées aux résultats par dynamique moléculaire Born-Oppenheimer dans le vide et expérimentaux [1]*([Åberg, 1983] [Bardin, 1998], [Neuefeind, 2004] [Sémon, 2001] [Den Auwer, 2003]).* 113

Tableau 3.2.2 : Energies de solvatation $\boldsymbol{E_{sol}}$ *pour l'ion uranyle dans le vide et en solution calculées avec les fonctionnelles GGA-PW91 et GGA-PBE.* 115

Tableau 3.3.1 : Données géométriques des complexes bb et bt de l'ion uranyle à l'interface eau / TiO_2*(110) calculées par dynamique moléculaire à 293 K, ainsi que celles déterminées par le calcul DFT statique dans le vide [Perron, 2007] et expérimentalement [Den Auwer, 2003].* [*]*(dans l'ordre* O_b */* O_t*),* [+]*(*O_t *protoné une fois),* [×]*(dans l'ordre* $O_{2nd\text{-}ap}$ */* $O_{2nd\text{-}éq}$*).* 124

Tableau 3.3.2 : Caractéristiques géométriques de l'ion uranyle pour le complexe bt en fonction de la protonation de l'atome d'oxygène O_t *obtenues par un calcul DFT statique* [*]*(dans l'ordre* O_b */* O_t*),* [+]*(par rapport à la configuration non protonée : plus l'ecart est négatif plus la configuration est stable)* 125

Tableau 3.3.3 : Caractéristiques géométriques de l'ion uranyle pour le complexe bb déterminées par dynamique moléculaire à 293 et 425 K. 131

Tableau 3.3.4 : Données structurales de l'ion uranyle dans le complexe bt en considérant une baisse de la coordinence de l'ion en utilisant le calcul DFT statique, [*]*(dans l'ordre* O_b */* O_t*),* [+]*(par rapport à la configuration « non expulsée » correspondante au Tableau 3.3.2 : plus l'écart est négatif plus la configuration est stable).* 134

Tableau 4.2.1 : Propriétés calculées pour différentes valeurs du paramètre U_{eff} comparées aux données théoriques [1][Rohrbach, 2004], [2][Yu, 2008] et expérimentales [3][Sawatzky, 1984], [4][Wyckoff, 1964], [5][Cox, 1995], [6][Cheetham, 1983], [7][Alperin, 1962], [8][Fender, 1968]..... 149

Tableau 4.2.2 : Données géométriques, électroniques et magnétiques obtenues pour les modèles de surface représentatifs de la face (100) du NiO, comparées aux données théoriques [1][Rohrbach, 2004], [2][Yu, 2008] et expérimentales [3][Castell, 1999]. Δ_{xy} correspond à la relaxation de la distance entre les couches x et y, b représente la différence entre les altitudes des atomes de nickel et d'oxygène de la couche supérieure. 153

Tableau 4.2.3 : Données structurales et énergétiques calculées pour l'adsorption d'une monocouche d'eau sur la face (100) du NiO pour les recouvrements ϑ = 0,06 et 1 ML sur les modèles de surface à cinq couches S5-1L et six couches S6-2L, comparées aux données obtenues par [1]Simpson et al. [Simpson, 2005] et [2]Yu et al. [Yu, 2008]. 157

Tableau 4.3.1 : Application de la méthode MUSIC au cas de la face (100) du NiO. 164

*Tableau 4.3.2 : Paramètres structuraux moyens et énergétiques obtenus pour le complexe de l'ion uranyle sur la face (100) du NiO en fonction des états de protonation des sites de complexation $O_{surface}$ avec le calcul DFT + U en statique. *(distance de l'ion uranyle par rapport au plan de la surface). **(dans l'ordre $O_{surface}$ non protoné/ $O_{surface}$ protoné). L'écart des énergies ΔE = E(autres états) – E(Protoné). 166*

*Tableau 4.3.3 : Paramètres structuraux de l'ion uranyle à l'interface eau / NiO(100) calculés par dynamique moléculaire à 293 K, ainsi que ceux à l'interface eau / TiO_2(110) pour les complexes bb et bt, et en solution *(dans l'ordre $O_{2nd\text{-}éq}$ / $O_{2nd\text{-}ap}$); +(dans l'ordre O_b / O_t 1 fois protoné)..... 168*

Résumé

Ce travail, effectué dans le cadre d'une collaboration entre l'IPN d'Orsay et EDF R&D, contribue aux études destinées à améliorer la compréhension du comportement de radioéléments en production (centrale en fonctionnement) et à l'aval du cycle électronucléaire (stockage géologique profond des déchets). Le comportement et l'évolution des radioéléments sont fortement dépendants des interactions aux interfaces eau / surface minérale, phénomènes complexes et souvent difficiles à caractériser *in situ* (en particulier, dans le cas du circuit primaire des centrales REP). La dynamique moléculaire basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité apporte des éléments de compréhension sur l'évolution des structures d'équilibre en prenant en compte explicitement la solvatation et les effets de la température sur les mécanismes d'interaction. Dans un premier temps, le comportement de l'ion uranyle en solution et à l'interface d'un système modèle eau / TiO_2 à température ambiante a été simulé et validé par la confrontation avec des résultats expérimentaux et des calculs de DFT statiques. Dans un deuxième temps, cette approche a été employée sur ce même système, à des fins prédictives, pour étudier l'effet d'une élévation de la température. La rétention de l'ion augmente avec la température en accord avec les données expérimentales obtenues sur d'autres systèmes, et conduit également à une modification du complexe de surface. Dans un troisième temps, une étude similaire a été effectuée à l'interface eau / NiO, produit de corrosion présent dans le circuit primaire des centrales nucléaires, pour lequel peu de données expérimentales sont disponible actuellement.

This study, performed within the framework of an EDF R&D and IPN of Orsay partnership, contributes to the studies intended to improve the understanding of the radioelement behaviour in service (nuclear power plant) and at the end of the uranium fuel cycle (deep geologic repository). The behaviour and the evolution of radioelement depend mainly on the interactions at the water / mineral interfaces, which are complex and often difficult to characterize *in situ* (in particular, in the PWR primary circuit). Molecular dynamic simulations based on the Density Functional Theory provide some insight to understand the evolution of the structures against the solvation and the effects of the temperature on the interaction mechanisms. At first, the behaviour of the uranyl ion at room temperature in solution and at the water / TiO_2 interface, as a system model, has been studied and validated by the systematic comparisons with the experimental and static DFT calculations data. Secondly, this approach was used on the same system, in predictive purposes, to study the effect of a temperature rise. The retention of the ion increases with the temperature in agreement with the experimental data obtained on other systems, and led also to a modification of the surface complex. Finally, a similar study has been performed at the water / NiO interface, which corresponds to a corrosion product present in the primary circuit of nuclear power plants, but for which few experimental data are currently available.